



**Programme  
des Nations Unies  
pour l'environnement**

Distr. : G générale  
7 août 2006

Français  
Original : Anglais

**Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants  
Comité d'étude des polluants organiques persistants**

**Deuxième réunion**

Genève, 6-10 novembre 2006

Point 5 a) de l'ordre du jour provisoire\*

**Examen des projets de descriptifs de risques concernant :  
le pentabromodiphényle éther**

**Examen du projet de descriptif des risques sur le  
pentabromodiphényléther**

**Note du secrétariat**

1. A sa première réunion, le Comité d'étude des polluants organiques persistants a adopté sa décision POPRC-1/3 sur le pentabromodiphényléther<sup>1</sup>. Au paragraphe 2 de cette décision, le Comité a décidé de créer un groupe de travail spécial pour examiner plus avant la proposition visant à inscrire le pentabromodiphényléther à l'Annexe A de la Convention (UNEP/POPS/POPRC.1/5 et UNEP/POPS/POPRC.1/INF/5) et d'élaborer un projet de descriptif des risques conformément à l'Annexe E.

2. La liste des membres du groupe de travail spécial sur le pentabromodiphényléther et des observateurs qui ont participé aux travaux de ce groupe figure dans l'annexe VI du document UNEP/POPS/POPRC.1/10.

3. Un plan de travail pour la préparation des projets de descriptif des risques a été adopté par le Comité à sa première réunion.<sup>2</sup>

4. La procédure d'élaboration des projets de descriptif des risques est exposée dans le document UNEP/POPS/POPRC.2/INF/14.

5. Conformément à la décision POPRC-1/3 ainsi qu'au plan de travail adopté par le Comité, le groupe de travail spécial sur le pentabromodiphényléther a préparé un projet de descriptif des risques, qui est reproduit dans l'annexe à la présente note. Le texte de ce projet n'a pas été officiellement édité.

\* UNEP/POPS/POPRC.2/1.

<sup>1</sup> UNEP/POPS/POPRC.1/10, l'annexe I.

<sup>2</sup> Ibid., para. 42 and l'annexe II.

**Mesure que pourrait prendre le Comité**

6. Le Comité pourrait :
- a) Adopter, après modification si nécessaire, le projet de descriptif des risques qui figure dans l'annexe à la présente note ;
  - b) Décider, selon le paragraphe 7 de l'article 8 de la Convention et sur la base du descriptif des risques, si le produit chimique, du fait de son transport à longue distance, est susceptible de provoquer des effets néfastes significatifs sur la santé des êtres humains et/ou des effets néfastes sur l'environnement de sorte qu'une action globale est justifiée et que le projet peut être poursuivi;
  - c) Se mettre d'accord, en fonction de la décision prise en b) ci-dessus :
    - i) Pour inviter toutes les Parties et tous les observateurs à fournir des informations conformément à l'Annexe F de la Convention, mettre en place un groupe de travail spécial en vue d'élaborer un projet sur l'évaluation de la gestion des risques et se mettre d'accord sur un plan de travail pour mener à bien le projet ; ou
    - ii) Pour communiquer le descriptif des risques à toutes les Parties et tous les observateurs et le mettre en attente.

**Annexe**

**PENTABROMODIPHÉNYLÉTHÉRE**

**PROJET DE DESCRIPTIF DES RISQUES**

Projet concernant le  
pentabromodiphényléther préparé par le groupe de travail spécial, sous la direction  
du Comité d'étude des polluants organiques persistants  
de la Convention de Stockholm

Ce projet de descriptif des risques est basé sur le projet préparé par l'Institut vétérinaire national  
de Norvège

**Août 2006**

## SOMMAIRE

Résumé.....	5
1. Introduction.....	7
1.1 Identification chimique de la substance proposée .....	7
1.2 Conclusion du Comité d'étude concernant l'information de l'annexe D .....	7
1.3 Sources de données .....	7
1.4 Statut du produit chimique selon d'autres conventions internationales .....	8
1.4.1 La convention OSPAR.....	8
1.4.2 La convention UNECE sur la pollution de l'air transfrontière à longue distance.....	8
1.4.3. La Convention de Rotterdam .....	8
1.4.4 Autre forum international pertinent .....	9
2. Information concernant le profil de risque.....	9
2.1 Sources.....	9
2.1.1. Production et utilisation .....	9
2.1.2 Demande globale pour les retardateurs de flamme bromés dans le futur .....	12
2.1.3 Emission dans l'environnement pendant la production.....	13
2.1.4 Emission dans l'environnement pendant l'utilisation du produit .....	14
2.1.5 Émissions provenant de déchets contenant du pentaBDE.....	16
2.2 Devenir dans l'environnement.....	18
2.2.1 Persistance.....	18
2.2.2 Bioaccumulation .....	19
2.2.3 Propagation à longue distance dans l'environnement .....	23
2.3 Exposition .....	28
2.3.1 Concentrations .....	28
2.3.2 Tendances.....	30
2.3.3. Biodisponibilité.....	32
2.3.4 Exposition humaine .....	33
2.3.5 Débromation.....	36
2.4 Évaluation des risques concernant les sujets de préoccupation .....	37
2.4.1 Eco-toxicité .....	37
2.4.2 Effets sur les mammifères.....	37
2.4.3 Toxicité pour l'homme .....	40
3. Synthèse des informations .....	41
3.1 Résumé.....	41
3.2 Synthèse .....	42
3.3 Reprise de l'annexe D.....	43
4. Conclusion .....	45
Références:.....	46

## Profil de risque du pentabromodiphényléther

### Résumé

De nombreuses études concernant le pentabromodiphényléther ont été réalisées et les résultats sont résumés dans la description du profil de risque. Le produit commercial «pentabromodiphényléther» est constitué par un mélange de congénères du diphényléther bromé qui contient trois à sept atomes de brome dans la molécule et, dans le présent contexte, il est désigné par «PentaBDE». Les molécules qui contiennent quatre et cinq atomes de brome sont prédominantes dans le produit commercial. Bien entendu, il existe de nombreux isomères du pentabromodiphényléther et des méthodes analytiques font souvent état d'isomères individuels. Les résultats récents rapportés ici sont en accord avec la conclusion à laquelle est parvenu le POPRC en 2005, à savoir que les propriétés du PentaBDE répondent aux critères de sélection de l'annexe D de la Convention de Stockholm. Du fait que ce produit présente une combinaison d'effets toxiques connus et qu'il est largement répandu, il provoque des effets toxiques significatifs sur la santé des êtres humains et sur l'environnement, et ainsi répond également aux critères de l'annexe E.

La production de PentaBDE est arrêtée ou est en cours d'arrêt dans le monde entier. Il est libéré dans l'environnement pendant la fabrication du produit commercial, pendant la fabrication de produits, pendant leur utilisation et après leur élimination comme déchet. En Amérique du Nord et en Europe occidentale, la principale source est constituée par le PentaBDE incorporé dans la mousse de polyuréthane, qui est utilisée dans le mobilier à usage domestique et urbain. A présent, cette utilisation a pratiquement cessé. L'information est trop limitée pour en tirer des conclusions sur l'importance d'autres utilisations, telles que dans les textiles, les composants électriques et électroniques, les matériaux de construction, les véhicules, les trains et les avions, le conditionnement, les huiles de forage liquides et les produits à base de caoutchouc. Le démontage et la réutilisation de biens de consommation électriques et électroniques peuvent constituer une source de libération du PentaBDE sur les lieux de travail. Alors que quelques exemples représentatifs sont connus, il manque une information détaillée sur l'utilisation de ce produit dans de nombreuses régions du monde.

Le PentaBDE est émis dans l'air, l'eau et le sol, mais la plus grande partie aboutit dans le sol. La répartition entre ces domaines environnementaux est : sol >>> eau > air. Dans le principal domaine, le PentaBDE est lié dans l'environnement à des particules ; une faible quantité seulement est transportée en phase gazeuse ou diluée dans l'eau mais cette propagation sur de longues distances peut s'avérer redoutable en distribuant largement le PentaBDE dans l'environnement, en particulier dans les régions arctiques.

Du fait de sa persistance élevée dans l'air, la principale voie de propagation du PentaBDE à longue distance – comme c'est le cas pour de nombreuses substances qui présentent une volatilité, une persistance et une bio-accumulation suffisantes – est constituée par l'atmosphère. Des études de modélisation et environnementales indiquent que le transport s'effectue par l'intermédiaire de séries de sauts de dépôt/volatilisation vers les pôles, mais la propagation de particules est également connue pour être importante, en particulier celle qui concerne des congénères moins volatils. Le transport à longue distance dans l'eau et par les animaux migrateurs est également possible. Plusieurs études indiquent que le PentaBDE présent dans le sol et dans les sédiments est bio-disponible, pénètre dans la chaîne alimentaire et provoque une bioaccumulation et un bio-développement dans les réseaux trophiques, s'élevant pour finir à des taux élevés chez les grands prédateurs.

Le PentaBDE est largement répandu dans l'environnement. Des taux de PentaBDE ont été découverts chez les êtres humains dans toutes les régions des Nations Unies. La plupart des analyses de tendance indiquent une augmentation rapide des concentrations de PentaBDE dans l'environnement et chez les êtres humains depuis le début des années 1970 jusqu'au milieu ou la fin des années 1990. Des écosystèmes et des espèces vulnérables sont affectées, parmi lesquelles plusieurs espèces très exposées. Quelques individus des espèces exposées présentent des taux suffisamment élevés pour être préoccupants. Des effets toxiques potentiels sur la vie sauvage, y compris chez les mammifères, apparaissent évidents.

L'exposition potentielle des êtres humains s'effectue à travers l'alimentation, l'utilisation de produits et le contact avec l'air et les poussières intérieurs. Le PentaBDE se transmet depuis la mère à l'embryon et aux nouveaux-nés allaités. Des données norvégiennes indiquent que les taux détectés sont considérablement inférieurs aux taux NOEL observés chez les mammifères de laboratoire, mais l'impact de cette observation est difficile à évaluer en l'absence de données corrélées. Une étude d'évaluation canadienne sur les quotients de risque suggère que les risques les plus élevés augmentent pour les espèces situées à un niveau élevé dans la chaîne alimentaire. Il n'existe pas d'information concernant des effets sur les êtres humains exposés pendant une courte ou une longue durée, bien qu'on peut s'attendre à ce que les groupes vulnérables puissent être constitués par les femmes enceintes, les embryons et les nouveaux-nés.

La plupart des pays ont arrêté la production de PentaBDE et l'utilisation de ce dernier a été arrêtée dans plusieurs pays, mais les produits sont toujours commercialisés dans de vastes régions du monde.

*Se basant sur l'information décrite dans le présent profil de risque, le pentaBDE, du fait de son transport sur de longues distances dans l'environnement et de sa toxicité démontrée chez une classe d'espèces non humaines, est susceptible de provoquer des effets néfastes significatifs sur la santé humaine ou sur l'environnement, de telle façon qu'une action globale est justifiée.*

## 1. Introduction

La Convention de Stockholm est un traité global destiné à protéger la santé humaine et l'environnement contre les polluants organiques persistants (les POP), dont douze sont actuellement enregistrés conformément à la Convention. Les POP sont des produits chimiques qui demeurent intacts dans l'environnement pendant longtemps, sont largement répandus géographiquement, s'accumulent dans les organismes vivants et peuvent être néfastes pour les êtres humains et l'environnement. La Norvège, qui adhère à la Convention de Stockholm, a soumis en janvier 2005 une proposition pour enregistrer le pentabromodiphényléther à l'annexe A de la Convention de Stockholm, et le POPRC a admis que le produit commercial «pentabromodiphényléther» («PentaBDE») – un mélange tel que décrit ci-dessous – correspond aux critères de sélection de l'annexe D de la Convention.

### 1.1 Identification chimique de la substance proposée

La proposition concerne le pentabromodiphényléther industriel, désigné ici par PentaBDE. Le mélange industriel, bien que commercialisé comme produit de qualité technique sous le numéro d'enregistrement du Chemical Abstracts Service (CAS) pour l'isomère penta, est plus précisément identifié par les numéros d'enregistrement CAS de ses constituants individuels :

- (a) Le pentabromodiphényléther (CAS n° 32534-81-9) 50–62% p/p ;
- (b) Le tétrabromodiphényléther (CAS n° 40088-47-9) 24–38% p/p ;
- (c) Le tribromodiphényléther (CAS n° 49690-94-0) 0–1% p/p ;
- (d) L'hexabromodiphényléther (CAS n° 36483-60-0) 4–12% p/p ;
- (e) L'heptabromodiphényléther (CAS No. 68928-80-3) trace.

Dans chaque groupe (a) à (e), des isomères peuvent exister du fait des différentes distributions de l'atome de brome sur les deux noyaux benzéniques du squelette du diphényléther. Les isomères individuels sont identifiés par des numéros de code, des exemples étant le BDE-47 pour le 2,2',4,4'-tétrabromodiphényléther et le BDE-99, pour le 2,2',4,4',5-pentabromodiphényléther. Le système de numérotation est le même que celui utilisé pour les polychlorobiphényles (PCB) (Ballschmiter *et al.* 1993).

L'abréviation PBDE est utilisée pour le terme générique polybromodiphényléther, qui couvre tous les congénères de la famille des diphényléthers bromés. Parfois, on utilise l'abréviation BDE.

### 1.2 Conclusion du Comité d'étude concernant l'information de l'annexe D

Le Comité a procédé à l'évaluation de l'information contenue dans l'annexe D lors de sa première réunion à Genève en novembre 2005 (UNEP/POPS/POPRC.1/10) et a conclu que le PentaBDE répond aux critères de sélection (Décision du POPRC-1/3).

### 1.3 Sources de données

Le profil de risque est élaboré au moyen de l'information contenue dans l'annexe E, fournie par les pays et les organisations non gouvernementales, les rapports nationaux issus des sites internet des agences de protection de l'environnement de différents pays, des contacts et des documents fournis par les instituts de recherche norvégiens, par l'Industrie du brome, l'EMEP et l'AMAP.

Onze pays ont fourni des informations (l'Australie, le Brésil, le Canada, le Japon, la Norvège, le Mexique, la Pologne, le Liban, l'Espagne, la Suisse et les Etats Unis d'Amérique). Sept pays ont fourni des informations concernant la production et l'utilisation du produit. Un seul pays a fourni des informations concernant l'émission du produit ; un autre pays a rapporté qu'il ne possédait pas de données concernant l'émission du produit. Tous les pays sauf un ont fourni des données de suivi. Il n'existe pas d'information concernant les stocks de produit provenant des pays qui ont répondu et seulement quelques uns d'entre eux ont fourni des informations concernant la commercialisation. Deux observateurs ont fourni des informations – Le Fonds Mondial pour la Nature (WWF) et le réseau international d'élimination des POP (IPEN).

## **1.4 Statut du produit chimique selon d'autres conventions internationales**

### 1.4.1 La convention OSPAR

La convention pour la Protection de l'Environnement Marin de l'Atlantique Nord-Est (la convention OSPAR) régit la coopération internationale sur la protection de l'environnement marin de l'Atlantique Nord-Est. La convention OSPAR a été signée à Paris en 1992 et est entrée en vigueur le 25 mars 1998. La Commission OSPAR est composée de représentants des gouvernements des 17 parties contractantes et de la Commission Européenne, représentant la Communauté Européenne. En 1998, la commission OSPAR a placé les PBDE sur sa «liste de produits chimiques en vue d'une action prioritaire». Un document de base de la commission OSPAR concernant les PBDE a été étudié par la Suède en 2001. La prochaine révision complète de ce document n'est pas prévue avant 2008. Lors de la quatrième conférence sur la Mer du Nord, il a été décidé de cesser d'utiliser les retardateurs de flamme bromés à partir de 2020.

### 1.4.2 La convention UNECE sur la pollution de l'air transfrontière à longue distance

La Commission économique des Nations Unies pour l'Europe (UNECE) qui représente 55 pays membres travaille pour un développement économique durable. La Convention UNECE sur la pollution de l'air transfrontière sur des longues distances a été signée par 34 gouvernements et la Communauté Européenne en 1979 à Genève. Conformément à cette convention, les parties s'engagent à limiter et, autant que possible, à réduire progressivement et à empêcher la pollution de l'air y compris la pollution de l'air transfrontière sur des longues distances. Cette convention est entrée en vigueur en 1983 et huit protocoles particuliers y ont été adjoints. Aujourd'hui 50 pays adhèrent à la convention. Le protocole qui concerne les polluants organiques persistants (POP) a été adopté le 24 juin 1998 à Aarhus (Danemark). Il est axé sur une liste de 16 substances qui ont été choisies du fait de leurs critères de risque confirmés, en vue d'une interdiction totale, d'une interdiction à une date ultérieure ou d'une utilisation restreinte. Le PentaBDE a été désigné comme nouveau POP par la Norvège à la Convention de 2005. En décembre 2005, le bureau exécutif de la convention a considéré que le pentaBDE répondait aux critères de sélection des POP, présenté dans la décision de l'EB de 1998/2. En 2006, les options de suivi concernant le pentaBDE seront évaluées en vue d'établir une base pour de nouvelles négociations.

### 1.4.3. La Convention de Rotterdam

La convention de Rotterdam est un accord multilatéral concernant l'environnement, conçu pour promouvoir entre les parties une responsabilité partagée et des efforts de coopération dans le commerce international de certains produits chimiques toxiques. Cet outil fourni aux parties importatrices leur permet de prendre des décisions documentées sur les produits chimiques qu'elles souhaitent importer et exclure ceux qu'elles ne peuvent traiter en toute sécurité.

Le texte de la convention de Rotterdam portant sur la procédure de consentement préalable concernant certains produits chimiques et pesticides toxiques du commerce international a été adopté à la conférence diplomatique tenue à Rotterdam le 10 septembre 1998. La Convention est entrée en vigueur le 24 février 2004 et a pris force de loi pour les parties signataires. Aujourd'hui, 102 états adhèrent à cette convention. L'UE (Union Européenne) a signalé le PentaBDE à la convention de Rotterdam en 2003. Pour que le PentaBDE devienne candidat, il faut que l'interdiction de la substance soit notifiée par deux parties adhérentes à la convention.

#### 1.4.4 Autre forum international pertinent

Le Conseil de l'Arctique est un forum inter-gouvernemental à haut niveau qui fournit un mécanisme permettant d'aborder les préoccupations et les défis communs auxquels font face les gouvernements de l'Arctique et les populations de l'Arctique. Les états membres en sont le Canada, le Danemark (y compris le Groenland et les Iles Féroé), la Finlande, l'Islande, la Norvège, la Russie, la Suède et les Etats-Unis d'Amérique. Six organisations internationales qui représentent de nombreuses communautés indigènes de l'Arctique ont le statut de participants permanents au Conseil de l'Arctique.

La surveillance et l'évaluation significative de la pollution dans l'Arctique sont réalisées sous les auspices du Conseil de l'Arctique (Programme de surveillance et d'évaluation arctique, AMAP). Ce travail est important pour identifier les risques de pollution, leur impact sur les éco-systèmes arctiques et pour évaluer l'efficacité des accords internationaux sur le contrôle de la pollution, tels que la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP). Sous cette égide, d'importantes découvertes scientifiques ont révélé que le PentaBDE est un important polluant de l'Arctique.

A l'automne 2004, le Conseil de l'Arctique a adopté un nouveau projet pour l'Arctique qui concerne la réduction des retardateurs de flamme bromés. Le projet est dirigé par la Norvège.

## **2. Information concernant le profil de risque**

### **2.1 Sources**

#### 2.1.1. Production et utilisation

En se basant sur les dernières informations relatives à la demande globale du marché concernant le PentaBDE, qui ont été présentées au Forum de la Science du Brome et de l'Environnement (BSEF), l'utilisation estimée cumulée de PentaBDE depuis 1970 est de 100 000 tonnes métriques (tonnes). La demande globale du marché a diminué au cours des dernières années de cette période, passant par exemple, de 8 500 tonnes en 1999 à 7 500 tonnes en 2001 (BSEF, 2001).

*Tableau 2.1. Estimation des volumes de PentaBDE : demande globale du marché par région en tonnes métriques (BSEF, 2001).*

	<b>Amérique</b>	<b>Europe</b>	<b>Asie</b>	<b>Reste du monde</b>	<b>Total</b>
<b>1999</b>	8 290	210	-	-	8 500
<b>2001</b>	7 100	150	150	100	7 500

Ces données de consommation doivent être considérées dans le contexte de la demande globale du marché pour les retardateurs de flamme polybromés de tous types, chiffres qui dépassent largement la demande concernant le PentaBDE. Ainsi, les chiffres globaux pour le PBDE sont de 204 325 tonnes (1999), 203 740 tonnes (2001), 237 727 tonnes (2002) et 223 482 tonnes (2003) (BSEF 2006).

Le PentaBDE a été produit en Israël, au Japon, aux U.S.A. et dans l'UE (Peltola *et al.* 2001 et Van der Goon *et al.* 2005). Depuis 2001, des actions pour réguler ou arrêter volontairement la production de PentaBDE ont été menées dans plusieurs pays.

La production a cessé dans l'ancienne UE (15 membres) en 1997 (UE 2000). L'utilisation dans l'UE (15 membres) a diminué au cours de la seconde moitié des années 1990 et était estimée à 300 tonnes métriques en 2000 (utilisation uniquement pour la production de polyuréthane) (UE 2000). L'utilisation de PentaBDE a été interdite dans l'UE (25 membres) en 2004. Son utilisation dans les appareils électriques et électroniques a cessé le 1<sup>er</sup> juillet 2006.

Alors que son utilisation est interdite dans l'UE, il n'existe pas d'interdiction d'utilisation aux U.S.A., bien qu'à partir de 2008 le PentaBDE sera interdit dans l'état de Californie. Le seul fabricant américain a volontairement cessé la production, mais l'utilisation du PentaBDE va continuer et ne cessera que lorsque les stocks seront totalement épuisés. Bien qu'en 1999 un brevet portant sur la production de PentaBDE ait été déposé en Chine pour un mélange de PBDE qui est différent du mélange classique à cinq constituants, ce produit est en voie d'interdiction dans ce pays. La production existante en Chine est estimée à moins de 100 MT/an et sera arrêtée en 2007 lorsque le produit sera interdit dans ce pays.

Le principal producteur en Israël, The Dead Sea Bromine Group, indique dans une déclaration publique sur son site web que ses produits ne contiennent pas de PentaBDE. Le producteur se trouve ainsi en conformité avec l'interdiction existante dans l'UE, qui constitue un important marché pour les retardateurs de flamme de cette société.

Aucune production n'existe aujourd'hui au Japon. En 1990, le PentaBDE a été retiré volontairement du marché japonais (Kajiwara *et al.* 2004). Certains pays en développement qui bordent la mer de Chine orientale constituent des «hot spots=points chauds» potentiels qui libèrent du PentaBDE dans l'environnement marin (Ueno *et al.* 2004). De nombreux fabricants d'ordinateurs, de téléviseurs et d'autres appareils électriques domestiques sont situés dans les zones côtières des pays en développement d'Asie (Ueno *et al.* 2004). Il existe des indications sur un arrêt de l'utilisation du PentaBDE dans la fabrication de nouveaux produits électriques et électroniques en Asie, bien que pour ces utilisations, il y ait toujours eu des produits de substitution pour les principales utilisations dans les mousses de polyuréthane. L'extension de cette tendance dans le futur est incertaine. Des déchets de produits électriques utilisés dans les pays développés ont été exportés dans les pays en développement d'Asie, tels que la Chine, l'Inde et le Pakistan. Ces déchets ont été recyclés pour récupérer les métaux valorisables (Ueno *et al.* 2004) et la poursuite de ce commerce peut constituer une source d'émission du PentaBDE. Aucune restriction n'a été mise en oeuvre dans les pays en développement de la région Asie Pacifique et de l'hémisphère Sud.

La libération du PentaBDE accumulé pendant le recyclage des mousses est parallèle à l'émission des CFC et d'autres substances qui réduisent la couche d'ozone et restent de façon similaire dans la mousse pendant sa durée de vie utile.

Les résultats d'une étude des industries canadiennes qui concerne certaines substances de la liste des substances domestiques utilisées dans le pays, menée au cours de l'année 2000, indiquent qu'il n'existe pas de fabrication de PBDE au Canada mais qu'environ 1300 tonnes de produit PentaBDE commercial (aux fins d'incorporation dans des produits finis) sont importées dans le pays (Canada Environnement 2003). En se basant sur les quantités indiquées, le PentaBDE est constitué par le PBDE importé en grandes quantités, puis par le décabromodiphényléther commercial. Une très faible quantité d'octabromodiphényléther a été importée en 2000. Les quantités indiquées ne comprennent les quantités de produits finis importés. En 2004, il a été proposé que le PentaBDE soit ajouté à la liste canadienne d'élimination virtuelle.

Aux U.S.A., le seul producteur existant a volontairement cessé la production du PentaBDE en 2004. En 2001, environ 70 000 tonnes métriques de PBDE ont été produites globalement, dont la moitié environ a été utilisée dans des produits vendus aux USA et aux Canada. Avant l'arrêt aux U.S.A., la majeure partie du PentaBDE produit était utilisée en Amérique du Nord (>97 %). Aux USA fin 2004, environ 7,5 % des plus de 2,1 milliards de livres de mousse de polyuréthane souple produite chaque année aux USA contenait le PentaBDE commercial (Etat de Washington 2005).

En 2004 en Australie, le schéma national d'évaluation et de notification des produits chimiques industriels (NICNAS) a annoncé que tous les importateurs arrêteront l'importation de PentaBDE fin 2005 et cette déclaration a été confirmée par les principaux importateurs mi-2005.

Le PentaBDE est utilisé ou a été utilisé dans les secteurs suivants (Alaee *et al.* 2003, EPA danois 1999, UE 2000, Prevedouros *et al.* 2004b, Agence suisse pour l'Environnement 2002, Birnbaum et Staskel, 2004) :

- Appareils électriques et électroniques (Appareils EE) – ordinateurs, appareils électroniques domestiques, équipements de bureau, équipements ménagers et autres articles contenant des circuits imprimés à base de stratifiés, boîtiers externes en matière plastique et pièces en matière plastique internes, tels que des boîtiers d'instruments en élastomère de polyuréthane rigide pour composants à faible course.
- Circulation et transport – voitures, trains, avions et bateaux dont les intérieurs sont en textile et en matière plastique, et des composants électriques.
- Matériaux de construction – matériaux de remplissage en mousse, panneaux isolants, mousse d'isolation, tubes, panneaux pour murs et sols, feuilles en matière plastique, résines, etc.
- Mobilier – mobilier capitonné, habillages de mobilier, matelas, garniture en mousse souple.
- Textiles – rideaux, tapis, thibaudes de tapis en mousse, tentes, toiles goudronnées, vêtements de travail et vêtements de protection.
- Conditionnement – matériaux de conditionnement à base de mousse de polyuréthane

Depuis 1999, le PentaBDE est le plus couramment utilisé (95-98 %) dans la mousse de polyuréthane (Hale *et al.* 2002). Cette mousse peut contenir entre 10 et 18 % de PentaBDE commercial. La mousse de polyuréthane est principalement utilisée dans le mobilier et le capitonnage pour l'ameublement de la maison, l'industrie automobile et l'aviation. D'autres utilisations sont constituées par des élastomères en polyuréthane rigide pour les trousseaux d'instruments, en époxy et résines phénoliques pour les appareils électriques et électroniques et les matériaux de construction. Pendant plusieurs années, pour ces applications, on a préféré le déca-BDE, le produit qui contient le plus d'atomes de brome. Le PentaBDE a également été

incorporé en faible quantité dans les textiles, les peintures, les laques, les produits à base de caoutchouc (bandes transporteuses, panneaux de revêtement et panneaux de sol) et dans les huiles de forage liquides. Les proportions sont comprises entre 5 et 30 % en poids. Jusqu'au début des années 1990, le PentaBDE était utilisé en Asie dans les plaques de circuits imprimés, généralement des stratifiés FR2 (résines phénoliques). Ces stratifiés FR2 sont utilisés dans les appareils électroniques domestiques (télévision, radio, vidéo), les composants électroniques pour véhicule, les produits blancs (machines à laver, ustensiles de cuisine, par exemple). Au début des années 1990, la quantité de PentaBDE utilisée dans le traitement du textile constituait 60 % du total utilisé dans l'UE, mais cette application est à présent interdite.

Le PentaBDE a été identifié comme additif retardateur de flamme dans les textiles dans des analyses d'émission de substances au niveau national dans la CEE (Danish EPA 1999). Dans une analyse d'émission de substances norvégienne décrite en 2003, les fabricants de textiles pour mobilier ont déclaré que les textiles contenaient 0,45 % de PentaBDE. Des réglementations contraignantes existent sur l'application sur l'inflammabilité aux textiles utilisés dans le secteur public, le secteur des transports et le secteur privé, mais des réglementations pour l'utilisation domestique sont moins cohérentes.

Selon les informations obtenues de l'industrie du brome, l'utilisation du PentaBDE comme liquide hydraulique (comme constituant d'un mélange) dans les forages pétroliers et miniers est abandonnée depuis 10-20 ans.

L'Australie a décrit des utilisations du PentaBDE dans la fabrication de mousses de polyuréthane pour les réfrigérateurs et le conditionnement, et dans des formulations de résines époxy fournies au secteur aérospatial pour être utilisées dans des agents d'empottage, des systèmes de stratification et des systèmes adhésifs. Les USA ont décrit l'utilisation du PentaBDE dans l'aéronautique. Le PentaBDE n'est pas utilisé dans les avions plus récents et le public n'est pas exposé, mais le PentaBDE est encore utilisé dans les avions militaires.

### 2.1.2 Demande globale pour les retardateurs de flamme bromés dans le futur

Selon une société de conseil spécialisée en analyses de marché, on s'attend à ce que la demande globale pour les retardateurs de flamme augmente de 4,4 % par an, pour atteindre 2,1 millions de tonnes métriques en 2009, évaluées à 4,3 milliards de dollars US. La croissance sera largement tirée par des gains obtenus dans les pays en développement d'Asie (en particulier en Chine), d'Amérique Latine et d'Europe de l'Est. Il est prévu de fortes augmentations pour la plupart des retardateurs de flamme. Globalement, la demande la plus forte qui est due principalement à la forte croissance chinoise, concernera les composés bromés. Les applications électriques et électroniques présenteront la croissance la plus forte. Les produits de valeur plus élevée continueront à faire des incursions comme substituts de composés moins favorables pour l'environnement, en particulier en Europe occidentale, et les composés chlorés commenceront à être remplacés en Chine par des retardateurs de flamme à base de brome et de phosphate et par d'autres retardateurs de flamme (Fredonia Group 2005).

Après une sévère diminution de la demande en 2001, les applications électriques et électroniques continueront à se rétablir. Pour ces applications, la croissance de la demande pour les retardateurs de flamme sera la plus forte. Du fait que les circuits électroniques sont miniaturisés et que les systèmes électroniques plus compacts sont soumis à des températures encore plus élevées, la demande pour les retardateurs de flamme va augmenter. Le secteur de la construction constituera globalement le second secteur qui croîtra le plus rapidement, mais en Chine la

seconde place sera occupée par les véhicules à moteur, suivi par les textiles, ces deux industries présentant une croissance rapide dans ce pays. Les matières plastiques continueront à remplacer d'autres matériaux, tels que les métaux et le verre dans une large gamme de produits, afin de diminuer à la fois le coût et le poids et permettre une conception améliorée et une production plus souple. L'utilisation des matières plastiques est déjà largement répandue et augmente dans les domaines tels que le transport, les produits utilisés dans la construction et l'électronique. Les matières plastiques doivent être rendues retardatrices de flamme dans de nombreuses applications, et il en résulte que 75 % de tous les retardateurs de flamme sont utilisés dans les matières plastiques (Fredonia Group 2005).

Les restrictions qui concernent l'environnement varient selon les zones. En Europe occidentale, au Japon et dans une moindre mesure en Amérique du Nord, ces restrictions limitent en particulier l'augmentation de l'utilisation des composés chlorés. En Europe occidentale, on ne s'attend pas à ce que l'interdiction de quelques retardateurs de flamme bromés s'étende réellement à d'autres zones, mais elle mène au développement de solutions alternatives dans les équipements électriques et électroniques à commercialiser sur le marché mondial. Des douzaines de sociétés asiatiques, européennes et américaines ont annoncé en 2005 qu'elles avaient développé ou développaient des équipements électriques et électroniques exempts de PentaBDE. En Asie, 51 % des fabricants d'électronique commercialisent déjà des produits qui sont conformes à l'interdiction du PentaBDE dans l'UE et 42 % espèrent fabriquer des produits qui seront conformes le 1<sup>er</sup> juillet 2006. Étant donné la difficulté de maintenir des flux de production séparés, les dirigeants des sociétés d'électronique et les consultants industriels s'attendent à ce que la plupart des équipements électroniques vendus sur le marché mondial soient conformes en 2005 (International Environment Reporter 2006).

### 2.1.3 Emission dans l'environnement pendant la production

Le PentaBDE est émis dans l'environnement pendant le procédé de production, au cours de la fabrication des produits, pendant leur utilisation et après leur élimination comme déchet. En plus de travailler sur le développement d'un procédé de production qui ne provoque pas d'émissions, il est également important de prendre en considération les contributions aux émissions provenant des produits pendant leur utilisation ainsi qu'après leur élimination. La plus grande partie du PentaBDE est émise comme pollution diffuse pendant et après l'utilisation d'articles incorporant du PentaBDE et à une plus faible échelle, comme une source de pollution de la chaîne de gestion des déchets des produits finaux.

Le PentaBDE est synthétisé à partir de diphényléther par bromation avec du brome élémentaire en présence de catalyseur de Friedel-Craft à base de fer pulvérulent. Les producteurs de PentaBDE ont décrit qu'à partir de ce procédé, les principaux véhicules entraînant le pentaBDE dans l'environnement sont constitués par les déchets de filtration et les substances rejetées, tous deux étant déposés dans des décharges publiques. Le PentaBDE émis à partir des eaux usées peut également apparaître à partir de solutions de lavage épuisées de tours de lavage (Peltola *et al.* 2001).

Selon l'évaluation des risques réalisée par l'UE concernant le PentaBDE, on estime que les émissions se produisent pendant la production de polyuréthane avant le processus d'expansion, lors de la manipulation des additifs (dépôts dans l'eau) et pendant le durcissement (émissions dans l'air). L'émission dans l'air peut apparaître pendant la phase de durcissement de la production de mousse, au cours de laquelle la mousse est maintenue à des températures élevées pendant des heures, en fonction de la taille du bloc à produire. À ce stade, on estime que les

émissions dans l'air sont de 1 kg/tonne de PentaBDE, mais qu'une partie du PentaBDE rendu volatil se condense dans l'atelier de production et aboutit dans les eaux usées. L'évaluation des risques effectuée par l'UE conclut que 0,6 kg de PentaBDE est libéré dans les eaux usées et 0,5 kg dans l'air, pour chaque tonne de PentaBDE utilisé dans la production de mousse de polyuréthane.

Tableau 2.2 Production globale et utilisation du PentaBDE dans la production de mousse de polyuréthane et estimation de l'émission associée en 2000 (mousse contenant 10-18% de PentaBDE).

<b>Production de mousse de polyuréthane</b>	<b>Quantité de PentaBDE</b>	<b>Libération de PentaBDE dans les eaux usées</b>	<b>Emissions de PentaBDE dans l'air pendant la production</b>
150 000 tonnes/an	15 000-27 000 tonnes/an	9 000-16 200 kg/ an	7 500-13 500 kg/ an

Dans la production de mousses polymères, une importante source de libération a été associée avec l'utilisation d'additifs retardateurs de flamme liquides, tels que le PentaBDE. On estime qu'environ 0,01 % du produit de départ (à savoir, 100 g/tonne) manipulé pendant le brassage est libéré dans les eaux usées. Il existe également une libération potentielle qui est due à l'évaporation pendant la phase de durcissement, comme décrit ci-dessus, car la mousse atteint des températures de 160°C pendant plusieurs heures. Wong *et al.* (2001) ont examiné les caractéristiques de répartition atmosphérique des BDE 47, 99 et 153 et prédit que les congénères tétrabromé et pentabromé deviennent gazeux à des températures de l'air plus élevées. En conséquence, bien que les valeurs de pression de vapeur mesurées pour les PBDE indiquent que leur existence à l'état volatil est minimum à la température normale de l'air, il existe une émission potentielle dans l'air à des températures élevées atteintes pendant le durcissement (Communautés Européennes 2001). L'étude des Communautés Européennes (2001) estime que la libération totale de PentaBDE est d'environ 0,11 %, la moitié étant émise dans l'air et l'autre moitié dans les eaux usées.

#### 2.1.4 Emission dans l'environnement pendant l'utilisation du produit

Le PentaBDE est utilisé uniquement comme additif dans un mélange physique avec le polymère hôte, et peut ainsi migrer à l'intérieur de la matrice solide et s'évaporer à partir de la surface des articles pendant leur cycle de vie (UE 2000). Du fait de son état volatil on estime, selon l'étude d'évaluation des risques réalisée par l'UE, qu'environ 3,9 % du PentaBDE présent dans les articles est libéré chaque année pendant leur durée de vie estimée à 10 ans, mais chaque congénère possède ses propres caractéristiques de migration et ses coefficients de volatilité. En fonction des quantités présentées dans le Tableau 2.2 et du taux de perte estimé à 3,9%, on peut estimer que 585-1053 tonnes de PentaBDE sont libérées de cette façon dans l'environnement chaque année.

Wilford *et al.* (2003) ont effectué des expériences en enceinte contrôlée, dans lesquelles ils ont fait passer de l'air à travers des échantillons de produits à base de mousse traités aux PentaBDE qui contiennent 12 % de PBDE p/p. Ils ont découvert qu'il était possible de mesurer les taux de PBDE qui s'évapore à partir de la mousse de polyuréthane. Le PBDE total est libéré de l'enceinte à des taux moyens de 500 ng/m<sup>3</sup>/g de mousse. Pour les BDE-47, BDE-99 et BDE-100 (respectivement 4,5 et 5 atomes de brome,), les taux de perte sont respectivement de 360, 85 et

30 ng/m<sup>3</sup>/g de mousse. La température moyenne pendant l'échantillonnage est comprise entre 30 et 34°C.

Du fait de l'utilisation du PentaBDE dans les équipements domestiques, tels que le mobilier, la moquette et les appareils, l'exposition à l'intérieur de la maison aux poussières aériennes qui contiennent du PentaBDE a été examinée dans de nombreuses études (Shoeib *et al.* 2004, Wilford *et al.* 2005). Des chercheurs américains (Stapleton *et al.* 2005) ont décrit les résultats d'une étude menée en 2004 dans le district urbain de Washington, DC, et dans une maison à Charleston en Caroline du Sud. Les concentrations de PBDE dans les poussières présentes dans seize maisons sont comprises entre 780 ng/g de matière sèche et 30 100 ng/g de matière sèche. Les congénères prédominants sont ceux qui sont associés au PentaBDE et au DecaBDE commercial. Il a été estimé que les jeunes enfants (1-4 ans) ingèrent entre 120 et 6000 ng/jour de PBDE. Dans cinq des maisons, des peluches prélevées dans des séchoirs à linge ont été également analysées, indiquant des concentrations de PBDE comprises entre 480 et 3080 ng/g de matière sèche. Le taux d'exposition est supérieur à celui observé en Europe, un fait que les chercheurs attribuent à ce que la plupart des marchés utilisant les PBDE existaient aux Etats Unis.

L'information exposée dans les paragraphes précédents met en lumière le fait que si le PentaBDE peut devenir volatil à partir des produits dans lesquels il est incorporé, aussi bien pendant leur cycle de vie que pendant leur recyclage ou après leur mise en décharge, une voie principale pour la dissémination de ce produit chimique dans l'environnement est constituée par les particules sur lesquelles il est absorbé ou adsorbé. Lorsqu'ils sont émis à partir de produits, les retardateurs de flamme sont susceptibles d'être adsorbés par des particules et ils peuvent adhérer aux surfaces à l'intérieur des appareils ou sur d'autres surfaces dans l'environnement intérieur, ou ils peuvent se répandre à l'extérieur pendant l'aération des pièces. Des environnements industriels dans lesquels ces équipements sont démontés peuvent présenter des émissions bien supérieures (Danish EPA 1999). Il existe également une émission de PentaBDE à partir des produits qui est due à la désagrégation, l'usure, la lixiviation et la volatilisation à la fin de leur durée de vie pendant les opérations de décharge ou de recyclage (par exemple, démontage, broyage ou autres manipulations de déchets, transport et stockage,). On estime que l'émission annuelle de PentaBDE dans l'UE à partir de produits à base de polyuréthane pendant leur cycle de vie est répartie entre les différents domaines comme suit : 75 % dans le sol, 0,1 % dans l'air et 24,9 % dans les eaux de surface (UE 2000).

L'inclusion de PentaBDE dans des matériaux utilisés dans des sous-couches de peinture pour voiture, des matériaux de toiture, des revêtements de bobine, des enduits de textiles, des câbles, des fils et des profilés, et des semelles de chaussures peuvent provoquer une émission lente dans l'environnement. Dans l'évaluation des risques réalisée par l'UE, les facteurs d'émission ont été estimés comme étant compris entre 2 et 10 % pendant la durée de vie du produit, les facteurs les plus élevés s'appliquant aux utilisations présentant des taux d'usure élevés, telles que les sous-couches de peinture pour voiture et les semelles de chaussures. On estime que 2 % supplémentaires sont émis pendant les opérations de décharge. En prenant en compte ces observations, les pertes dans l'UE sont estimées à 15,86 tonnes/an dans le sol, 5,26 tonnes/an dans les eaux de surface et 0,021 tonne/an dans l'air. Aucune détermination réelle n'a été trouvée dans la littérature qui permette une comparaison avec ces estimations.

Hale *et al.* (2002) ont indiqué que la mousse de polyuréthane traitée avec des retardateurs de flamme, exposée à l'ensoleillement direct et aux conditions estivales typiques de la Virginie avec des températures s'élevant jusqu'à 30-35°C et une humidité de 80 % ou plus, devient cassante et

présente une désintégration évidente en quatre semaines. Les auteurs émettent l'hypothèse que les particules de mousse obtenues de petite taille et de faible densité pouvaient être rapidement transportées par les eaux de ruissellement provenant des orages ou par des courants d'air. Ce processus de dégradation peut constituer une voie à laquelle les organismes sont exposés via l'inhalation ou l'ingestion de ces particules de mousse et du PentaBDE associé.

### 2.1.5 Émissions provenant de déchets contenant du pentaBDE

Les déchets peuvent provenir de la production de pentaBDE, de procédés de fabrication de matériaux contenant du pentaBDE, ou encore de la gestion de fin de vie de produits qui en contiennent.

Les producteurs de pentaBDE, pour leur part, ont indiqué que la source principale de rejet provenait de déchets de filtration et de matériaux mis au rebut, mais les quantités sont faibles à négligeables. En général, les déchets sont évacués vers des sites d'enfouissement (UE 2000), bien qu'il soit précisé que les déchets contenant plus de 0,25 % de pentaBDE sont classés comme "déchets dangereux".

Après durcissement et refroidissement, les blocs de mousse polyuréthane doivent généralement être découpés à la dimension requise bien que, pour certaines applications, la mousse soit produite dans un moule de la forme voulue et ne nécessite donc pas de découpe. Une certaine quantité du retardateur de flamme est perdue dans les copeaux de mousse générés par le processus de découpe. Ces copeaux de mousse sont souvent recyclés en thibande de tapis (de matelassage), en particulier aux Etats-Unis. Il est intéressant de noter que l'UE y exporte quelque 40.000 tonnes/an de copeaux de mousse pour cet usage précis (UE 2000). Dans d'autres cas, les copeaux de mousse sont broyés et servent de matériaux de remplissage dans de nombreuses applications, telles que les sièges de voitures, ou sont ajoutés au polyol vierge dans la production de panneaux de mousse. Il se peut également qu'une certaine quantité de copeaux de mousse soit évacuée vers des sites d'enfouissement, voire même incinérée.

Lors de la production de cartes de circuits imprimés, une partie importante du stratifié est découpée et devient un déchet solide. Toutefois, dans la plupart des pays, le pentaBDE n'entre plus dans cette application. On dispose d'informations limitées sur les déchets générés par d'autres applications du pentaBDE, notamment son utilisation dans les appareils ménagers électriques et électroniques. Si certains de ces appareils sont recyclés du fait de leur teneur en métal, bon nombre d'entre eux sont brûlés dans des incinérateurs municipaux, où aboutissent souvent les parties non métalliques de ce flux de déchets. À compter de décembre 2006, dans l'UE, les matières plastiques contenant des retardateurs de flammes bromés devront être séparés de ce type de déchets avant récupération et recyclage.

Les véhicules usagés, qui contiennent souvent des composants solides ou en mousse contenant du pentaBDE, sont entreposés à l'air libre puis démontés dans des usines de broyage. Dans certains pays, des restrictions exigent que les composants contenant des substances comme le pentaBDE soient traités comme déchets dangereux. Les déchets issus de la production des matériaux de construction, des textiles et des meubles sont évacués vers des sites d'enfouissement ou incinérés. L'opération est relativement aisée pour les petites pièces faciles à démonter, mais la plupart des matériaux contenant des retardateurs de flammes sont plus difficiles à isoler ; ils finissent donc parmi les déchets issus des usines de broyage et sont habituellement enfouis.

Le déplacement, à l'intérieur du site d'enfouissement, de particules de polymère expansé contenant du pentaBDE pourrait fournir un mécanisme de transport de la matière bromée vers les lixiviats ou les eaux souterraines. À l'heure actuelle, il est impossible d'évaluer l'importance de ces processus. Néanmoins, compte tenu des propriétés physico-chimiques de cette substance, on considère improbable la lixiviation de quantités importantes de pentaBDE à partir des sites d'enfouissement, car il présente une faible solubilité dans l'eau, un coefficient de partage eau/octanol élevé et est fortement adsorbé dans les sols 2000. Des études norvégiennes concernant l'infiltration ont permis de trouver des concentrations préoccupantes de pentaBDE dans les lixiviats de sites d'enfouissement (Fjeld *et al.* 2003, Fjeld *et al.* 2004, Fjeld *et al.* 2005). La quantité de pentaBDE déchargée annuellement dans l'UE dans des sites d'enfouissement ou des incinérateurs est estimée à 1 306 tonnes environ (UE 2000).

Dans le cadre d'un projet néerlandais, on a estimé les émissions de pentaBDE dans la région EMEP et établi comme suit la répartition des sources : 0,33 tonne/an sont issues de la combustion et des procédés industriels, 9,45 tonnes/an de l'utilisation de solvants et de produits, et 0,05 tonne/an de l'incinération des déchets (van der Gon *et al.* 2005).

Aux températures de fonctionnement des incinérateurs municipaux de déchets, la quasi-totalité des retardateurs de flammes est détruite mais, d'après l'expérience acquise avec d'autres composés organiques, des traces pourraient franchir la chambre de combustion (demande danoise de brevet européen EPA 1999). Des études de cuves d'incinérateurs municipaux de déchets solides ont permis de détecter des seuils de pentaBDE supérieurs au fond ambiant, dans les gaz comme dans les matières particulaires de l'air au voisinage du site (Agrell *et al.* 2004, Law 2005, ter Schure *et al.* 2004b). Des produits potentiellement toxiques comme les dibenzo-*p*-dioxines bromées et les dibenzofuranes peuvent être libérés lors de l'incinération d'articles contenant du pentaBDE (Danish EPA 1999, Ebert et Bahadir 2003, Weber et Kuch 2003, Birnbaum et Staskel 2004).

Des analyses de cartes de circuits imprimés FR2 démontées présentes dans des rebuts électriques indiquent qu'environ 35 % du PBDE utilisé était du pentaBDE et, à titre d'estimation, on a supposé que 25 % des plaques FR2 de vieux appareils électroménagers avaient été traitées avec le mélange technique de pentaBDE (Agence suisse 2002). Sur la base de données bibliographiques, Prevedouros *et al.* (2004) ont estimé la production, la consommation et les émissions atmosphériques de pentaBDE en Europe entre 1970 et 2000. Selon cette étude, le volume de pentaBDE présent dans les appareils électriques et électroniques mis au rebut en Europe est de l'ordre de 17 à 60 tonnes par an pour la période 2000-2005. Toutefois, une étude expérimentale suisse concernant ce tonnage, réalisée dans une usine moderne de recyclage, a fait état de valeurs supérieures à celles que laissait escompter la littérature. Ceci tendrait à signifier que cette dernière a sous-estimé la teneur en PBDE de ces appareils, et l'étude admet d'ailleurs que les entreprises fournissent rarement toutes les informations nécessaires à l'établissement d'estimations précises (agence suisse 2002). Cette même étude a rendu compte d'une analyse de volume pour le cycle de vie des penta, octa et décaBDE, ainsi que du tétrabromobisphénol A (TBBPA). Les déchets de matériels électrique et électronique y étaient désignés comme principaux responsables, devant les résidus du broyage automobile et les déchets du bâtiment. Les matières plastiques des véhicules produits en 1980 contenaient 0,089 g/kg de pentaBDE (à l'exclusion de celui contenu dans les composants électriques et électroniques), tandis qu'ils n'en contenaient plus que 0,044 g/kg dans les véhicules construits en 1998. Au début de cette période, presque toutes les résines polyuréthane insaturées étaient traitées avec des retardateurs de flammes bromés, principalement le décaBDE et le TBBPA, mais aussi le pentaBDE. Des

quantités encore supérieures, allant jusqu'à 50 g de pentaBDE/kg de résine, ont été utilisées dans les véhicules ferroviaires produits en 1980.

La concentration moyenne de pentaBDE dans les appareils électroménagers est estimée à 34 mg/kg, la valeur la plus importante – 125 mg/kg – se trouvant dans la fraction plastique (Morf *et al.* 2005). Dans les usines équipées d'une filtration des rejets gazeux, une grande partie du pentaBDE se retrouve dans la fraction récupérée (Morf *et al.* 2005). Par ailleurs, dans des installations dépourvues de dispositif efficace de contrôle de la pollution de l'air, tel que celui qui équipe l'usine moderne étudiée, il se peut qu'un volume important de pentaBDE transporté par les poussières soit libéré dans l'environnement. Un cas précis a été présenté par Wang *et al.* (2005), qui ont détecté des taux de pentaBDE dans le sol et les sédiments prélevés au voisinage d'un site à ciel ouvert de recyclage et d'élimination de déchets électroniques, à Guiyu, province du Guandong, en Chine.

L'étude suisse a montré que 5% des mousses de polyuréthane produites en 1990 ont été utilisées dans l'industrie du bâtiment et contenaient jusqu'à 220 g/kg de pentaBDE. Environ 10 à 20 % des panneaux thermoplastiques utilisés dans la construction étaient traités avec des retardateurs de flammes bromés, à raison de 1,3 à 5% en poids (demande danoise de brevet européen). Certains panneaux de chlorure de polyvinyle auraient également été traités au pentaBDE, généralement à raison de 49 g/kg. On peut supposer que les opérations de démontage donnent lieu à l'émission de pentaBDE, mais on ne dispose d'aucune information sur l'importance de ces émissions.

## 2.2 Devenir dans l'environnement

### 2.2.1 Persistance

Les valeurs estimées de demi-vie du PBDE dans différents domaines écologiques sont rares dans la littérature. Le tableau 2.3 résume les estimations de demi-vie trouvées dans la bibliographie.

*Tableau 2.3 Valeurs de demi-vie du pentaBDE (BDE-99) dans différents domaines écologiques, estimées à l'aide du programme EPIWIN de Syracus Corporation.*

Compartiment écologique	Demi-vie estimée (d)	Références
Sol	150	Palm 2001, Palm <i>et al.</i> 2002
Sédiments aérobies	600	Palm 2001, Palm <i>et al.</i> 2002
Eau	150	Palm 2001, Palm <i>et al.</i> 2002
Air	19 11	Palm <i>et al.</i> 2002 Vulykh <i>et al.</i> 2004

On notera qu'il convient de se montrer prudent vis-à-vis des estimations de demi-vie tirées de ce programme, qui s'appelle désormais suite EPI (<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm>). Celui-ci a en effet pour seul objet la filtration chimique, et peut s'avérer inapproprié pour l'étude de substances en vue d'une protection mondiale de l'environnement. Du fait de leur intérêt dans ce domaine, des données de demi-vie issues de nouvelles études seront vraisemblablement publiées à l'avenir, mais il semble peu probable que le tableau fourni par les données existantes change fondamentalement. La nature des produits de dégradation des PBDE devrait également être clarifiée à l'avenir, ce qui amènera à prendre en compte leur toxicité.

En ce qui concerne la biodégradation, les tétra, penta et hexa -BDE sont prédits “récalcitrants” par le programme BIOWIN. D'après le programme EPIWIN, la demi-vie estimée du pentaBDE est de 600 jours dans les sédiments aérobies, 150 jours dans le sol et 150 jours dans l'eau (Palm 2001). Ce taux de persistance est conforté par le fait qu'aucune dégradation (sous forme d'évolution du CO<sub>2</sub>) n'a été constatée en 29 jours au cours d'un essai de biodégradabilité OECD 301B utilisant le pentaBDE (Schaefer et Haberlein 1997).

Schaefer et Flaggs (2001) ont mené sur 32 semaines une étude de dégradation anaérobie en utilisant un mélange de BDE-47 (un tétraBDE), marqué au carbone 14 et non marqué, incorporé dans des sédiments. Cette étude a montré que moins de 1% de la radioactivité totale était récupérée sous forme de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> et de <sup>14</sup>CH<sub>4</sub>, indiquant ainsi la quasi-inexistence de minéralisation. Globalement, l'étude a trouvé que les taux de dégradation n'étaient pas statistiquement significatifs ; cependant, la méthode analytique par HPLC associée à la détection radiométrique a indiqué que certains produits s'étaient formés dans les échantillons au cours des 32 semaines. Il a été identifié entre un et trois de ces pics dans 26 des 42 échantillons analysés. Des travaux sont en cours pour identifier ces produits. Le BDE-47 est probablement capable de se dégrader très lentement dans des conditions anaérobies.

Plusieurs études basées sur des carottes de sédiments indiquent que des congénères du pentaBDE, déposés dans des sédiments marins européens au début des années 1970, sont toujours présents en quantités importantes, ce qui témoigne d'une persistance élevée dans les sédiments (Covaci *et al.* 2002a, Nylund *et al.* 1992, Zegers *et al.* 2000, Zegers *et al.* 2003). La production industrielle et l'utilisation ont débuté en Europe au début des années 1970, mais ont diminué ces dernières années. Cette évolution se reflète dans le profil des carottes sédimentaires, dont les congénères du pentaBDE sont absents avant cette date mais dont la concentration augmente ensuite, avec une stabilisation ces dernières années. Les dernières études en date (Zegers *et al.* 2003) ont analysé des carottes sédimentaires provenant de Norvège, des Pays-Bas et d'Allemagne : les concentrations de PBDE, normalisées par rapport à la teneur en carbone organique total, étaient de l'ordre de 10 à 20 µg/g.

## 2.2.2 Bioaccumulation

### 2.2.2.1 Études sur la bioaccumulation et la bioamplification dans les réseaux trophiques locaux

Plusieurs études se sont concentrées sur le potentiel de bioaccumulation et de bioamplification du pentaBDE. Elles indiquent une hausse de concentration dans les biotes, au fur et à mesure qu'augmente le niveau trophique dans les réseaux trophiques pélagiques et arctiques. Les facteurs de bioconcentration (FBC), de bioaccumulation (FBA) et de bioamplification (FBAm) calculés traduisent le potentiel du pentaBDE en matière de bioaccumulation et de bioamplification. Dans le tableau 2.4 ci-dessous les valeurs de calcul trouvées dans la littérature sont résumées. Le coefficient de partage octanol/eau (log K<sub>ow</sub>) du pentaBDE dans ces études varie de 6,5 à 7,4. Les études les plus récentes sont décrites dans la suite du texte.

Tableau 2.4 Fa cteurs de bioconcentration (FBC), de bioaccumulation (FBA) et de bioamplification (FBAm) calculés pour un pentaBDE (BDE-99), extraits d'études environnementales sur les réseaux trophiques pélagiques et arctiques. Les données sont calculées à l'aide des concentrations moyennes en poids lipidique, sauf pour l'étude réalisée par Sørmo et al. 2006, dans laquelle les valeurs entre parenthèses sont des facteurs de bioamplification calculés à partir de la concentration moyenne dans tout le corps.

Variable	Organisme	Région	Valeur	Référence
FBC	<i>Cyprinus carpio</i>	Japon	17 700	CITI, 2000
FBA	<i>Dreissena polymorpha</i>	lac Mälaren, Suède	1,8	Lithner et al. 2003
FBAm	Œuf de Guillemot/hareng	mer Baltique	17	Sellström 1996
	Phoque gris/hareng	mer Baltique	4,3	Sellström 1996
	Saumon/sprat	mer Baltique	10	Burreau et al. 1999
	Saumon/sprat	mer Baltique	5,9	Burreau et al. 2000
	Saumon de l'Atlantique/petit hareng	Atlantique Nord	3,8	Burreau et al. 2000
	Microplancton/organismes du benthos	lac Ontario, Canada	7,1	Alaee et al. 2002
	Organismes du benthos/poisson fourrage	lac Ontario, Canada	0,8	Alaee et al. 2002
	<i>T. libellula</i> /Copépodes	Svalbard, Norvège arctique	0,65 (1,3)	Sørmo et al. 2006
	<i>G.wilkitzkii</i> /Copépodes	Svalbard, Norvège arctique	47,6 (19,0)	Sørmo et al. 2006
	Morue polaire/Copépodes	Svalbard, Norvège arctique	2,1 (1,6)	Sørmo et al. 2006
	Morue polaire/ <i>T. inermis</i>	Svalbard, Norvège arctique	1,9 (1,2)	Sørmo et al. 2006
	Morue polaire/ <i>T. libellula</i>	Svalbard, Norvège arctique	3,4 (1,3)	Sørmo et al. 2006
	Morue polaire/ <i>G.wilkitzkii</i>	Svalbard, Norvège arctique	0,04 (0,1)	Sørmo et al. 2006
	Phoque annelé/ <i>T. inermis</i>	Svalbard, Norvège arctique	26,8 (54,5)	Sørmo et al. 2006
	Phoque annelé/ <i>T. libellula</i>	Svalbard, Norvège arctique	43,1 (60,0)	Sørmo et al. 2006
	Phoque annelé/ <i>G.wilkitzkii</i>	Svalbard, Norvège arctique	0,6 (3,9)	Sørmo et al. 2006
	Phoque annelé/Morue polaire	Svalbard, Norvège arctique	13,7 (56,6)	Sørmo et al. 2006
	Ours polaire/Phoque annelé	Svalbard, Norvège arctique	0,3 (0,29)	Sørmo et al. 2006
	Ours polaire/Phoque annelé	Canada arctique	3,4	Muir et al. 2006
	Ours polaire/Phoque annelé	Canada arctique	11	Muir et al. 2006
	Ours polaire/Phoque annelé	Canada arctique	8,0	Muir et al. 2006
	Ours polaire/Phoque annelé	Groenland	1,0	Muir et al. 2006
	Ours polaire/Phoque annelé	Svalbard, Norvège arctique	5,9	Muir et al. 2006

Des analyses de PBDE sur des moules zébrées (*Dreissena polymorpha*) ont été incluses dans une étude plus large entreprise à l'intérieur et aux environs de la ville de Stockholm, en Suède (Lithner et al., 2003). Les moules ont été collectées sur un site amont et transplantées dans des

paniers vers d'autres sites en aval du lac Mälaren, Saltsjön et dans plusieurs petits lacs. L'eau douce s'écoule du lac Mälaren, traverse Stockholm puis se jette dans les eaux saumâtres de la mer Baltique à Saltsjön. Cinq congénères du PBDE (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 et BDE-154) ont été ainsi identifiés. Les congénères prédominants étaient représentés par le BDE-47 et le BDE-99 (comprenant quatre et cinq atomes de brome, respectivement), et ils étaient similaires au pentaBDE technique. Les facteurs de bioaccumulation (FBA) des divers composés étudiés ont été estimés à l'aide des données issues des matières particulaires en suspension (MPS) collectées dans des pièges à sédiments en 1998-99, sur les mêmes sites à Riddarfjärden et Saltsjön (Broman *et al.*, 2001). Les concentrations de MPS étaient supposées refléter les concentrations en eau. Les FBA ont été calculés à partir des concentrations en lipide exprimées en poids dans les moules et des concentrations en carbone organique dans les MPS.

Comparé aux autres composés (PCB, DDT, HCB), le BDE présentait le FBA le plus élevé, de l'ordre de 1 à 2. Le FBA (concentrations dans les moules/ concentrations dans les MPS) du pentaBDE était de 1,8.

Les concentrations de BDE-47 et de BDE-99 dans le réseau trophique pélagique du lac Ontario indiquent des valeurs qui augmentent avec la position trophique (Alaee *et al.* 2002). Cette étude a notamment permis de déterminer les concentrations en PBDE dans des échantillons de plancton conservés de *Mysis*, de *Diporeia*, de gaspareau, d'éperlan, de chabot et de touladi collectés en 1993. Des recherches ont également été menées sur la trophodynamique des PBDE dans les réseaux trophiques pélagiques du lac Ontario, qui comptent trois niveaux. Le touladi (*Salvelinus namaycush*), l'un des principaux poissons prédateurs du lac Ontario, se nourrit de poisson fourrage tel que le gaspareau (*Alosa pseudoharengus*), l'éperlan arc-en-ciel (*Osmerus mordax*) et le chabot visqueux (*Cottus cognatus*) ; à leur tour, ces poissons se nourrissent de *Mysis* et de *Diporeia*, qui s'alimentent en phytoplancton et en zooplancton, échantillonnés sous forme de microplancton. Les concentrations augmentaient en remontant chaque étape de la chaîne alimentaire. Seule exception à cette tendance : la bioamplification du BDE-99, à l'étape allant des organismes du benthos au poisson fourrage, qui présentait un FBAm de 0,8, ce qui indique une baisse du BDE-99. En fait, le profil du PBDE dans le plancton *Mysis* et *Diporeia* ressemblait à la formulation du pentaBDE, ce qui indique que le BDE-99 présente une bioaccumulation dans les invertébrés et commence à être métabolisé par le poisson fourrage.

D'autres études du métabolisme impliquant une débromation réductrice sont examinées au paragraphe 2.3.5.

Whittle *et al.* (2004) ont effectué des recherches sur les concentrations de PBDE dans les communautés de poissons du lac Ontario et du lac Michigan en 2001 et 2002 et ont évalué la bioamplification dans le réseau trophique pélagique local (microplancton *Mysis/Diporeia* ? poisson fourrage (éperlan/chabot/gaspereau) ? touladi). Leur analyses, qui comptaient au total 41 congénères du PBDE, ont démontré une prédominance des BDE 47, 99 et 100 à chaque niveau trophique. Les facteurs de bioamplification (FBAm) représentant le total des PBDE du poisson fourrage au touladi, variaient de 3,71 à 21,01 dans le lac Michigan, et de 3,48 à 15,35 dans le lac Ontario. Le FBAm du plancton au gaspareau était de 22,34 dans le lac Ontario.

Une étude récente de la chaîne alimentaire arctique (Sørmo *et al.* 2006) présente des résultats identiques à ceux d'Alaee. Les concentrations de PBDE ont été examinées dans une chaîne alimentaire marine arctique, constituée de quatre espèces invertébrées, la morue polaire (*Boreogadus saida*), le phoque annelé (*Pusa hispida*) et l'ours polaire (*Ursus maritimus*). Les PBDE les plus abondants – les BDE-47 et BDE-99 – ont été même été découverts en

concentration détectable dans le zooplancton, le niveau trophique le plus bas pris en compte dans cette étude. La plupart des PBDE examinés présentaient une bioamplification en fonction du niveau trophique de la chaîne alimentaire. Une exception notable a toutefois été relevée au plus haut niveau trophique, l'ours polaire, chez lequel la seule augmentation constatée depuis sa proie principale, le phoque annelé, portait sur le BDE-153 – ce qui indique que l'ours polaire semble être capable de métaboliser et de biodégrader la majorité des PBDE. Les auteurs suggèrent que ces différences d'évolution des PBDE d'une espèce à l'autre peuvent être corrélées à une plus grande induction des activités de détoxification oxydative chez l'ours polaire. Les vitesses d'absorption et de débromation peuvent être plus importantes pour les vitesses de bioaccumulation des PBDE dans le zooplancton, la morue polaire et le phoque annelé. Le BDE-99 n'a présenté aucune bioamplification du zooplancton pélagique à la morue polaire, probablement en raison du métabolisme intestinal ou tissulaire du poisson. De même, au sein du zooplancton pélagique, il n'y avait pas d'augmentation de concentration des copépodes calanoïdes à *T. libellula*. Les concentrations des PBDE basées sur le poids lipidique et sur le poids total du corps ont servi à évaluer les facteurs de bioamplification (FBAm). Les concentrations exprimées par rapport au poids total du corps ont fourni les FBAm les plus réalistes, car ceux tirés de la concentration en fonction du poids lipidique semblent être influencés par la grande variabilité de la teneur lipidique des tissus des espèces étudiées. Cette étude démontre que les pentaBDE ont atteint des concentrations mesurables même dans les niveaux trophiques inférieurs (invertébrés et poissons) de l'Arctique, et présentent une bioamplification dans la chaîne alimentaire de l'ours polaire.

La présence de polybromodiphényléthers (PBDE) a été attestée dans des prélèvements de tissus adipeux effectués entre 1999 et 2002 sur des ours polaires adultes et jeunes appartenant à des sous-populations du Canada arctique, du Groenland oriental et de l'archipel du Svalbard, ainsi qu'entre 1994 et 2002 sur des ours mâles et femelles du Nord-Ouest de l'Alaska (Muir *et al.* 2006). Seuls quatre congénères (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153) ont été systématiquement retrouvés dans tous les échantillons. Avec 65 à 82 % des SPBDE, le BDE-47 représentait le congénère majoritaire. L'âge ne constituait pas une covariable significative pour chacun des PBDE ou SPBDE. En règle générale, on a trouvé des proportions plus élevées de BDE-99, BDE-100 et BDE-153 dans les échantillons provenant de l'Arctique canadien que dans ceux de l'archipel de Svalbard ou de la région des mers de Béring et Chukchi, près de l'Alaska. On a trouvé que les quatre congénères majoritaires du PBDE se bioamplifiaient en passant du phoque annelé à l'ours polaire. Les FBAm correspondants étaient d'ailleurs assez cohérents, malgré les grandes distances séparant ces sites. Les seules exceptions concernaient les BDE-99, BDE-100 et BDE-153 au Groenland oriental, dont les FBAm étaient inférieurs à ceux de tous les autres sites. Ceci peut éventuellement impliquer des différences de transformation des PBDE dans le réseau trophique marin qui mène à l'ours polaire, ou des différences entre réseaux trophiques. Des différences de bioaccumulation et de biotransformation des PBDE ont été relevées d'une espèce à l'autre pour le poisson, ce qui pourrait conduire à des différences de profil des congénères chez les mammifères piscivores et leurs prédateurs.

Des études de bioamplification du triBDE au décaBDE ont été effectuées sur trois chaînes alimentaires différentes, deux en mer Baltique et une dans l'océan Atlantique (Loi 2005). Tous les congénères allant du triBDE à l'heptaBDE se bioamplifiaient, avec un maximum constaté pour les pentaBDE.

Matscheko *et al.* (2002) ont étudié l'accumulation de sept PBDE, de huit PCB ainsi que de polychlorodibenzo-*p*-dioxines et de dibenzofuranes (PCCD/F) chez des vers de terre prélevés dans des sols suédois au printemps et à l'automne 2000. Les sites d'échantillonnage choisis

étaient des terres agricoles recevant des apports de boue de curage, et un champ inondé par une rivière connue pour contenir dans ses sédiments les substances cibles. Les sites de référence étaient des sols ruraux et urbains dépourvus de sources connues des substances cibles, hormis le fond. Les vers de terre (principalement *Lumbricus terrestris*, *Lumbricus spp.*, *Aporrectodea caliginosa*, *A. rosea* et *Allolobophora chlorrotic*) ont été prélevés dans l'ensemble des champs, gardés à jeun pendant 24 heures afin de vider leur contenu digestif, puis analysés afin d'y rechercher les substances cibles. Les facteurs d'accumulation biotes-sol (BSAF) ont été calculés comme étant le rapport entre la concentration de la substance cible dans les lipides des vers et celle de la matière organique du sol. Ces facteurs, qui variaient de 1 à 10 pour les BDE-47, BDE-66, BDE-99 et 100, étaient comparables à ceux des PCB, mais supérieurs à ceux des PCCD/F. Des valeurs de BSAF supérieures à 10 ont été trouvées pour un seul site agricole, où des facteurs de 11, 18 et 34 ont été respectivement calculés pour les BDE 99, BDE-47 et BDE-100. Les données obtenues pour les BDE-153, BDE-154 et BDE-183 n'ont pas été utilisées, car les niveaux de blancs trouvés sur les vers de terre avaient été jugés trop élevés.

#### 2.2.2.2 Résultats d'observations continues indiquant une bioaccumulation

Des études très diverses font état de concentrations préoccupantes chez les plus grands prédateurs. Chez ces derniers, des seuils élevés traduisent habituellement le potentiel d'un composé à se bioaccumuler dans leur chaîne alimentaire.

Plusieurs études (Jaspers *et al.* 2004, Herzke *et al.* 2005, Lindberg *et al.* 2004, D`Silva *et al.* 2004, Law *et al.* 2005, Sinkkonen *et al.* 2004, Sellström *et al.* 2003) indiquent que le pentaBDE est largement répandu chez les principaux oiseaux prédateurs d'Europe, tels que le faucon pèlerin (*Falco peregrine*), le faucon émerillon (*Falco columbarius*), l'autour des palombes (*Accipiter gentiles*), l'aigle royal (*Aquila chrysaetos*) et la buse (*Buteo buteo*). Des niveaux élevés ont été détectés dans les œufs de grands prédateurs comme le pygargue à queue blanche, le faucon pèlerin, le balbuzard pêcheur et l'aigle royal (Herzke *et al.* 2005, Lindberg *et al.* 2004). De même, des concentrations importantes ont été relevées chez le marsouin commun d'Europe (*Phocoenaphocoena*) (Thron *et al.* 2004 et Covaci *et al.* 2002).

Dans l'Arctique, on trouve de fortes concentrations de pentaBDE chez les oiseaux et les mammifères grands prédateurs (Verrault *et al.* 2005, Verrault *et al.* 2004, Norström *et al.* 2002, Herzke *et al.* 2003, Vorkamp *et al.* 2004 a et b, Wolkers *et al.* 2004, Thron *et al.* 2004, Thomas *et al.* 2005, Ikonomou *et al.* 2002), tels que le goéland bourgmestre (*Larus hyperboreus*), l'ours polaire (*Ursus maritimus*), le phoque annelé (*Phoca hispida*) et le béluga (*Delphinapterus leucas*).

#### 2.2.3 Propagation à longue distance dans l'environnement

##### 2.2.3.1 Études environnementales sur la propagation et la répartition

Il existe plusieurs facteurs témoignant du transport transfrontière à longue distance du pentaBDE dans l'environnement. Il présente une persistance élevée dans l'air, avec une demi-vie de 11 à 19 jours (Palm *et al.* 2002, Vulykh *et al.* 2004). Des observations continues ont montré qu'il est très répandu dans l'atmosphère en Europe (ter Shure *et al.* 2004, Lee *et al.* 2004, Jaward *et al.* 2004, Harrad and Hunter 2004, Harrad *et al.* 2004) et dans l'Arctique (AMAP 2002 et AMAP 2005, Peltola *et al.* 2001).

Des prélèvements d'air ont été entrepris de 1997 à 1999 dans la région des Grands lacs, en Amérique du Nord, et ont été rapportés par Strandberg *et al.* (2001). Des PBDE – principalement le BDE-47 et le BDE-99 – ont été trouvés dans la totalité des échantillons provenant de quatre points différents, et ne présentaient qu'une faible variation sur la durée. Les concentrations en PBDE allaient de 5 pg/m<sup>3</sup> près du lac Supérieur à 52 pg/m<sup>3</sup> environ à Chicago. À la température de prélèvement (20 ± 3 °C), environ 80 % des congénères tétrabromo se présentaient en phase gazeuse, mais 70 % des congénères hexabromo étaient associés à des particules.

Pour l'extrême Nord du Pacifique, les résultats portaient sur des matières particulaires récoltées de juillet à septembre 2003, depuis la mer de Bohai jusqu'au Haut-Arctique, par 37° – 80° N (Xin-Ming Wang *et al.* 2005). Les congénères dominants étaient le BDE-47, le BDE-99, le BDE-100 (tous présents dans le pentamix commercial) et le BDE-209, avec des concentrations chutant des latitudes moyenne à élevées, probablement (d'après les auteurs) en raison de la dilution, du dépôt et de la décomposition des PBDE au cours de ce transport à longue distance. Les concentrations totales de PBDE se situaient dans une fourchette allant de 2,25 à 198,9 pg/m<sup>3</sup>, avec une moyenne de 58,3 pg/m<sup>3</sup>. Ceci laisse à penser que la source des PBDE est le continent Nord-Américain, d'où ils se dirigent vers le “piège froid” qu'est l'Arctique.

L'évaluation de la dispersion du pentaBDE dans l'environnement doit prendre en compte la propagation à longue distance, en particulier dans les régions arctiques, mais on dispose aussi d'une masse croissante de données sur la dispersion de la substance et des congénères apparentés au sein des régions. Des prélèvements d'air effectués au Sud de l'Ontario au printemps 2000, avant le débourement, affichaient des concentrations de PBDE de 88 à 1 250 pg/m<sup>3</sup>, avec une prédominance des congénères les plus légers (DBE-17, 28 et 47) (Gouin *et al.* 2002). Les concentrations chutaient à 10-20 pg/m<sup>3</sup>, un changement que les chercheurs ont attribué premièrement à la remontée des concentrations provoquées par la fonte de la couverture de neige hivernale, suivie d'une éventuelle sorption par le feuillage émergent. D'autres études menées en Ontario (Harner *et al.* 2002) ont trouvé des niveaux de PBDE total dans l'air allant de 3,4 à 46 pg/m<sup>3</sup>. Dans le cadre de travaux ultérieurs, Butt *et al.* (2004) ont recherché la teneur en PBDE sur des pellicules organiques à l'intérieur et à l'extérieur de vitrages, au Sud de l'Ontario. Si la teneur en PBDE était principalement constituée par du BDE-209 issu du mélange décabromo, il existait néanmoins des quantités significatives de congénères dérivés du mélange pentaBDE. Par calcul, la concentration totale de PBDE dans l'air extérieur a été ramenée à 4,8 pg/m<sup>3</sup>, et à 42,1 pg/m<sup>3</sup> dans l'air intérieur.

Jaward *et al.* (2004a) ont étudié au total 71 échantillons passifs d'air à l'aide de dispositifs de membranes semi-perméables, pour huit congénères du BDE (BDE-28, BDE-47, BDE-49, BDE-75, BDE-99, BDE-100, BDE-153 et BDE-154) sur une durée de six semaines en 2002, en différents sites éloignés/ruraux/urbains répartis dans 22 pays d'Europe. Des BDE ont été détectés dans 50 % environ des échantillons et les concentrations équivalentes en SBDE dans l'air – estimées à partir des données d'échantillons passifs – variaient de 0,5 à 250 pg m<sup>3</sup>. Le point de concentration le plus élevé était le Royaume Uni, dont la production de PBDE fait partie d'une longue tradition et qui a également été un utilisateur majeur de formulations à base de PBDE en raison d'une législation nationale stricte en matière de protection contre les incendies. Le Royaume Uni est, à l'évidence, une source locale de BDE pour l'atmosphère européenne et, en revanche, les concentrations qui atteignent l'Europe depuis l'Ouest (en traversant l'Atlantique) sont faibles. D'autres valeurs élevées ont été détectées dans des centres urbains d'Europe continentale, par exemple sur des échantillons en provenance d'Athènes, de Bilthoven (Pays-Bas), Genève, Milan et Séville. Des quantités non détectables à très faibles ont été trouvées dans des sites éloignés/de fond, en particulier en Islande, Irlande, Norvège et Suède, et les valeurs trouvées en Europe de

l'Est étaient généralement faibles. La contribution du BDE-47 et du BDE-99 représentait 75 % environ des SBDE, chiffre similaire à leur proportion dans le pentaBDE technique dénommé Bromkal 70-5DE.

Aux États-Unis, des dispositifs de prélèvement de grand volume ont servi à étudier la concentration de PBDE gazeux et particulaires en cinq sites (urbain, semi-urbain, agricole et éloigné) allant du Midwest au Golfe du Mexique, tous les douze jours sur la période 2002-2003 (Hoh et Hites 2005). La concentration moyenne de PBDE total sur le site de Chicago était de  $100 \pm 35 \text{ pg/m}^3$ , soit 3 à 6 fois supérieure à celle d'autres sites, et nettement supérieure à des mesures effectuées en 1997-1999 (Strandberg *et al.* 2001). La concentration moyenne de pentaBDE était de  $31 \text{ pg/m}^3$  à Chicago, soit 2 à 4 fois celle des autres sites.

Les résultats de modèles de fugacité indiquent que les PBDE se partagent pour une grande part en carbone organique dans le sol et les sédiments, et que leur persistance est fortement influencée par la vitesse de dégradation dans ces milieux (bien qu'elle soit mal connue). Seule une faible proportion des PBDE est présente dans l'air et l'eau. Si c'est le cas, il est suggéré que ces composés présentent un potentiel limité de transport atmosphérique à longue distance (LRAT) (Prevedouros *et al.* 2004a, Gouin and Harner 2003). Ceci correspond à l'affinité du pentaBDE pour le carbone, à sa faible solubilité dans l'eau ( $1,0 \text{ } \mu\text{g/L}$ ) et à sa faible pression de vapeur ( $7,6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ). Cependant, Gouin et Harner (2003) suggèrent qu'en raison de leurs propriétés physico-chimiques, les PBDE peuvent donner lieu à un échange actif surface/air résultant des fluctuations de température saisonnières et diurnes. Par conséquent, cela peut jouer sur le potentiel de transport atmosphérique à longue distance (LRAT) des PBDE, par l'intermédiaire d'une série de phases de dépôt/volatilisation, également connue sous le nom d'effet "sauterelle" ("grasshopper" effect). Cette supposition est étayée par certaines données environnementales : Lee *et al.* (2004) ont détecté des concentrations atmosphériques de BDE sur deux sites anglais, l'un rural, l'autre semi-rural, et sur un site éloigné de la côte occidentale irlandaise, respectivement en 2001 et 2000. Les concentrations de SBDE trouvées à Mace Head, en Irlande, étaient de 0,22 à  $5,0 \text{ pg/m}^3$ , avec une moyenne de  $2,6 \text{ pg/m}^3$  et étaient principalement issues d'un processus d'advection. Les concentrations de SBDE relevées à Hazelrigg (Nord-Ouest de l'Angleterre) étaient de 2,8 à  $37 \text{ pg/m}^3$ , avec une moyenne de  $12 \text{ pg/m}^3$ , et celles de Chilton (Sud-ouest de l'Angleterre) allaient de 3,4 à  $33 \text{ pg/m}^3$ , avec une moyenne de  $11 \text{ pg/m}^3$ . Le profil des congénères était, en moyenne, similaire à celui du pentaBDE du commerce. En été, sur les deux sites anglais, les concentrations de PBDE étaient fortement influencées par la température, ce qui signifie que les processus d'échange terre/air jouent un rôle important dans la détermination des concentrations atmosphériques.

Les concentrations de PBDE ont été étudiées dans des échantillons de sol collectés le long d'un transect latitudinal passant par le Royaume Uni et la Norvège, en forêt éloignée/rurale (peuplée de conifères et de feuillus) et dans des pâturages (Hassanin *et al.* 2004). Les concentrations de SBDE allaient de 65 à  $12\,000 \text{ ng/kg}$  de matière sèche. Les congénères BDE-47, 99, 100, 153 et 154, qui forment les principaux constituants du pentaBDE commercial, dominaient le profil moyen des congénères dans les sols. D'après les interprétations, ceci prouve que le transfert des congénères provenant de matériaux traités avec le produit du commerce, depuis la source vers l'air puis le sol se reproduit largement de même façon, et que les congénères sont peu dégradés par les processus en cours, pendant la propagation atmosphérique comme au sein des sols eux-mêmes. Le fractionnement latitudinal des congénères du BDE a été mis en évidence par l'augmentation des quantités relatives de BDE-47 et des congénères plus légers en remontant vers le Nord (à distance croissante des régions sources), tandis que la proportion de BDE-99 et des congénères plus lourds diminuait. La représentation graphique de la concentration des

congénères du BDE en fonction du pourcentage de matière organique dans le sol a donné des courbes ayant des pentes différentes pour les différents congénères. Des pentes plus élevées ont généralement été observées pour les congénères légers tels que le BDE-47, ce qui implique qu'ils ont subi une certaine forme d'échange air/surface ("hopping"), tandis que les pentes concernant les congénères lourds tels que le BDE-153 étaient proches de zéro, ce qui signifie qu'ils sont retenus plus efficacement par le sol après dépôt. Une étude japonaise a détecté des variations saisonnières dans le partage des PBDE entre la phase gazeuse et la phase particulaire. La fraction de PBDE particulaire était plus importante dans les échantillons récoltés en hiver que dans ceux d'été (Hayakawa *et al.* 2004). On pense que le mode de propagation principale du pentaBDE dans l'environnement s'effectue par absorption sur des particules, du fait de sa faible volatilité, de sa faible solubilité et de sa grande affinité pour les composés carbonés. Certains résultats de recherches environnementales notent que les PBDE sont véhiculés sur des particules en suspension dans l'air, et qu'ils sont susceptibles d'être déposés par l'humidité (ter Schure *et al.* 2004a, ter Schure et Larsson 2002). Leur propagation ultérieure dépend alors du sort des particules : après dépôt au sol, leur devenir dépend du niveau d'érosion éolienne et peut varier avec les saisons ; après dépôt en mer, il dépend des processus océanographiques tels que les phénomènes de couches et le transport par les courants dans les couches de surface.

Ter Schure *et al.* (2004a) ont prélevé des échantillons d'air et de dépôts bruts atmosphériques sur l'île de Gotska Sandön dans la Baltique, sur une période de dix semaines à l'automne 2001. Le site de prélèvement a été choisi pour sa position centrale en mer Baltique, et en raison de l'absence de sources ponctuelles locales de pollution. Dix congénères du PBDE ont été identifiés (BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 et BDE-209). La concentration médiane de SBDE (c'est-à-dire la somme des concentrations des congénères identifiés dans chaque étude) était de 8,6 pg/m<sup>3</sup> et les BDE étaient principalement associés à des particules. Après comparaison avec les concentrations de PCB dans l'atmosphère, il apparaît que – dans la mesure où les concentrations de PCB dans l'air de la Baltique sont en diminution – l'incidence des BDE amenés dans la Baltique par dépôt atmosphérique est désormais supérieure à celle des PCB d'un facteur de près de 40.

Des BDE ont été trouvés dans des précipitations au Sud de la Suède, sur une période de deux semaines en 2000 (ter Schure and Larsson, 2002). La phase associée à des particules et la phase "dissoute" ont été séparées lors de l'échantillonnage, et il a été trouvé 65 ± 18 % de la somme SBDE associés à des particules. La concentration moyenne volumique de la somme SBDE (neuf congénères) dans les pluies était de 209 pg/l et le taux de dépôt total était de 2 ± 1 ng SBDE/m<sup>2</sup>/jour. Le profil des congénères dans les deux phases du dépôt total était dominé par le BDE-209, suivi des BDE-47, BDE-99 et BDE-183, qui représentent l'incidence des trois formulations des PBDE du commerce. Les auteurs ont constaté que les BDE associés à des particules sont bien éliminés lors des épisodes de petites précipitations et que le balayage des particules constitue un mécanisme important pour le dépôt humide des BDE.

L'EMEP (Programme concerté de surveillance continue et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe) a réalisé une modélisation du potentiel de transport atmosphérique transfrontière à longue distance et de la persistance du pentaBDE. Les valeurs trouvées pour la propagation ont été considérées comme fortement influencées par des processus environnementaux tels que la dégradation, le dépôt, le partage gaz/particules et l'échange gazeux avec la surface sous-jacente. Il a été établi que le premier processus d'élimination de l'atmosphère des deux congénères BDE-47 et BDE-99 était le dépôt sur terre et en mer, 78 % sur terre et 15 % en mer pour le BDE-47, 77 % sur terre et 21 % en mer pour le BDE-99. Seuls 7 % du BDE-47 et 2 % du BDE-99 subissaient une dégradation. Le calcul de

demi-vie dans l'air donnait 7 jours pour le BDE-47, et 11 jours pour le BDE-99. Selon les résultats, la répartition spatiale du BDE-47 couvre l'Arctique, l'Europe, la mer Méditerranée et l'Afrique du Nord. Le BDE-99 se propage sur de grandes distances et se répand dans l'Arctique, l'océan Atlantique, l'Asie et l'Afrique. La distance de transport calculée pour les deux congénères était de 2 300 km pour le BDE-47 et de 2 800 km pour le BDE-99 (EMEP 2004).

Wania et Dugani (2003) ont étudié le potentiel de transport à longue distance des PBDE en utilisant plusieurs modèles – TaPL3-2.10, ELPOS-1.1.1, Chemrange-2 et Globo-POP-1.1 – ainsi que diverses propriétés physiques et chimiques, comme la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, les  $\log K_{ow}$ ,  $\log K_{oa}$ ,  $\log K_{aw}$ , et les demi-vies estimées dans différents milieux. Ils ont constaté que tous les modèles aboutissaient à des résultats comparables, le tétrabromodiphényléther présentant le potentiel de transport atmosphérique le plus élevé et le décabromodiphényléther le plus faible. Les chercheurs ont situé la distance de transport type (CTD) dans une fourchette allant de 1 113 à 2 483 km pour le congénère tétrabromo, de 608 à 1 349 km pour le pentabromo, de 525 à 854 km pour l'hexabromo, et de 480 à 735 km pour le décabromo. Cette distance type a été définie comme la distance parcourue par un volume d'air jusqu'à ce que 1/e (environ 63 %) du produit chimique ait été éliminé par des processus de dégradation ou de dépôt (Gouin et Mackay 2002).

Selon les conclusions de l'évaluation des risques menée par l'Union Européenne (UE 2000), la majeure partie des rejets aboutit dans le sol. À partir de là, on peut supposer que le pentaBDE se déplace principalement par lixiviation avec l'eau dans les fractions de solides en suspension, ou par érosion éolienne le cas échéant. Une faible partie présente dans le sol peut se volatiliser, notamment à la saison chaude, ce qui peut être considéré comme un mécanisme alternatif plausible au transport, qui s'ajoute à la propagation de vapeur par volatilisation et par advection identifié dans la littérature. Bien que le pentaBDE présente une faible solubilité dans l'eau, il a été détecté dans des lacs et des mers, et peut être transporté par l'eau en phase soluble et sous forme de particules (Peltola *et al.* 2001). Sa présence chez des oiseaux et des poissons migrateurs témoigne de la possibilité d'une propagation par migration animale, mais la voie principale semble être l'atmosphère.

#### 2.2.3.2. Concentrations constatées dans les régions éloignées

Les concentrations détectées dans l'atmosphère arctique, les biotes et l'environnement constituent des indicateurs forts du potentiel de transport à longue distance des pentaBDE (Verreault *et al.* 2005, Verreault *et al.* 2004, Norstrøm *et al.* 2002, Herzke *et al.* 2003, Vorkamp *et al.* 2004a and b, Wolkers *et al.* 2004, Thron *et al.* 2004, Thomas *et al.* 2004, Ikomomou *et al.* 2002, Christensen *et al.* 2002, de Wit *et al.* 2004, AMAP 2002 et AMAP 2005).

Il existe plusieurs études démontrant que le pentaBDE est également présent dans des régions éloignées d'Europe (Vives *et al.* 2004, Hassanin *et al.* 2004 et Zenegg *et al.* 2003), où les concentrations rencontrées témoignent d'un transport sur de longues distances.

Du pentaBDE (sous forme de BDE total) a été détecté dans l'air arctique canadien et russe à des concentrations allant jusqu'à 28  $\text{pg}/\text{m}^3$  (Alaee *et al.* 2002). Strandberg *et al.* (2001) ont rapporté des concentrations de PBDE total (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-190 et BDE-209) dans l'air de la région des Grands lacs, au cours de la période 1997-1999. Les concentrations moyennes basées sur quatre échantillons provenant de quatre sites allaient de 4,4  $\text{pg}/\text{m}^3$  près du lac Supérieur en 1997 à 77  $\text{pg}/\text{m}^3$  sur Chicago en 1998. La concentration moyenne de PBDE total dans l'air des sites d'échantillonnage (1997, 1998 et 1999) variait de 5,5 à 52

pg/m<sup>3</sup>. Dans cette étude, les congénères tétrabromo et pentabromo représentaient approximativement 90 % de la masse totale de PBDE. À 20 ±3 °C, quelque 80 % des congénères tétrabromo et 55 à 65 % des congénères pentabromo se représentaient en phase vapeur, tandis qu'environ 70 % des congénères hexabromo étaient associés à la phase particulaire.

Dans le cadre d'une étude à plus grande échelle, des BDE ont été détectés dans des truites (trois espèces) issues de onze lacs de haute montagne en Europe (de 566 à 2485 m d'altitude) (Vives *et al.*, 2004). Ces lacs ont été choisis pour leur situation éloignée de sources de pollution locale et l'on a considéré que l'unique source de BDE dans ces lacs résultait d'un transport et d'un dépôt atmosphériques. Les principaux congénères identifiés (sur les 39 présents) étaient les BDE-47 et BDE-99, suivis des BDE-100, BDE-153, BDE-154 et BDE-28, lesquels ont été trouvés dans tous les échantillons analysés. Les plus fortes concentrations de SBDE dans les muscles et le foie des poissons ont été rencontrées à Lochnagar, en Écosse, respectivement à raison de 1,2 et 11 µg/kg de poids humide (177 et 366 µg/kg de lipide). Aucune corrélation n'ayant pu être établie entre la présence de ces composés et l'altitude, la latitude ou la température, les auteurs en ont déduit que la diffusion des BDE dans l'environnement n'avait pas encore atteint un stade de stabilisation.

## 2.3 Exposition

### 2.3.1 Concentrations

Le pentaBDE s'est largement répandu dans l'environnement de la planète. Un grand nombre de données d'observations continues font état de sa présence chez des oiseaux marins et terrestres, des mammifères marins et terrestres, des sédiments, des sols, des fruits de mer et des poissons. Une étude mondiale réalisée par Ueno *et al.* (2004) sur la présence de pentaBDE dans la thonine à ventre rayé (*Katsuwonus pelamis*) montre qu'il est largement répandu dans les eaux du large en diverses régions du globe. Le tableau 2.5 donne un aperçu des concentrations trouvées en différentes parties du monde.

La contamination de l'environnement et des biotes dans les régions éloignées peut représenter une menace pour les espèces vulnérables et les écosystèmes. Dans l'Arctique, parallèlement aux autres polluants préoccupants, des concentrations élevées de pentaBDE ont été détectés chez les oiseaux et les mammifères grands prédateurs (Verreault *et al.* 2005, Verreault *et al.* 2004, Norstrøm *et al.* 2002, Herzke *et al.* 2003, Vorkamp *et al.* 2004a and b, Wolkers *et al.* 2004, Thron *et al.* 2004, Thomas *et al.* 2004, Ikomomou *et al.* 2002), ce qui prouve que les réseaux trophiques arctiques sont sérieusement touchés. Wolkers *et al.* (2004) ont détecté des concentrations de pentaBDE chez le béluga (*Delphinapterus leucas*) de l'Arctique, une espèce protégée par la Convention sur les espèces migratrices (Convention de Bonn). Les concentrations de SBDE (moyenne géométrique ; 22 congénères) y étaient respectivement de 234, 161 et 29 µg/kg chez le béluga jeune, adulte mâle et adulte femelle.

En fait, des niveaux élevés de pentaBDE ont été détectés chez plusieurs espèces, dont des populations protégées par la Convention de Bonn. Plusieurs études (Jaspers *et al.* 2004, Herzke *et al.* 2005, Lindberg *et al.* 2004, D'Silva *et al.* 2004, Law *et al.* 2005, Sinkkonen *et al.* 2004, Sellström *et al.* 2003, Kannan *et al.* 2005, Ramu *et al.* 2005 and Wolkers *et al.* 2004) indiquent que le pentaBDE est largement répandu chez le faucon pèlerin (*Falco peregrine*), le faucon émerillon (*Falco columbarius*), l'autour des palombes (*Accipiter gentiles*), l'aigle royal (*Aquila chrysaetos*), la buse (*Buteo buteo*), le béluga (*Delphinapterus leucas*), l'Orcelle de l'Irrawaddy (*Orcaella brevirostris*) et le dauphin à bosse de l'Indo-Pacifique (*Sousa chinensis*), tous protégés par la Convention de Bonn. Des PBDE ont aussi été détectés en concentration importante dans

des œufs de faucon pèlerin en Suède (Lindberg *et al.* 2004), pour lesquels les concentrations individuelles de SBDE allaient jusqu'à 39 000 µg/kg en poids lipidique, l'une des concentrations les plus élevées jamais constatées à ce jour dans la vie sauvage.

Des concentrations importantes ont également été détectées (Thron *et al.* 2004 and Covaci *et al.* 2002) chez les populations de marsouins communs (*Phocoena phocoena*) des mers Baltique et du Nord, espèces également protégées par la Convention de Bonn. Dans une étude, Thron *et al.* (2004) ont montré que les animaux en mauvaise condition physique (moindre épaisseur moyenne de la couche de lard) possédaient une concentration très supérieure à celle des autres individus. Seules les femelles présentaient une baisse de concentration avec l'âge, ce qui traduisait une élimination par transfert de la mère à la progéniture.

Tout comme le faucon pèlerin et le faucon émerillon, le marsouin commun est inscrit sur la liste des espèces strictement protégées (en danger) de la convention sur la conservation de la vie sauvage et des habitats naturels européens (Convention de Berne). Le pygargue à queue blanche, quant à lui, fait partie des espèces en danger de la Convention de Berne. Des concentrations préoccupantes ont été détectées chez les individus comme dans les œufs (Herzke *et al.* 2005). Le béluga et l'orcelle de l'Irrawaddy sont inscrits sur la liste des espèces protégées (vulnérables). Des valeurs importantes ont été aussi relevées chez le dauphin à nez blanc (*Lagenorhynchus albirostris*), autre espèce en danger. Les signataires de cette convention s'engagent à prendre des mesures appropriées afin de garantir la conservation des espèces en danger et vulnérables et de leur habitat.

Tableau 2.5 Concentrations de pentaBDE (BDE-99) en différents points du globe (PL = poids lipidique, PS = poids sec).

Pays/Région	Organisme/domaines	Niveau de pentaBDE	Références	Commentaires
Europe	Atmosphère : phase gazeuse	10-120 pg/m <sup>3</sup>	Jaward <i>et al.</i> 2004	22 pays
Japon	Atmosphère : particules phase gazeuse	0,05-0,9 pg/m <sup>3</sup> 0,05-19' pg/m <sup>3</sup>	Hayakawa <i>et al.</i> 2004	Mesurés en été
Suède	Sédiments	<0,7-51,4 ng/g PS	Palm <i>et al.</i> 2002	Rivières à la source
Royaume Uni	Sols	78 – 3200 pg/g PS	Hassanin <i>et al.</i> 2004	
Europe Occidentale	Sédiments	<0,2-6,9 ng/g PS	Palm <i>et al.</i> 2002	Estuaires
Japon, Osaka	Sédiments	9-28 ng/g PS	Palm <i>et al.</i> 2002	
Pacifique Nord	Thonine à ventre rayé	0,18-2,1 ng/g PL	Ueno <i>et al.</i> 2005	
Japon	Thonine à ventre rayé	1,1-1,7 ng/g PL	Ueno <i>et al.</i> 2005	Eaux du large
Mer de Chine Orientale	Thonine à ventre rayé	2,4-4,7 ng/g PL	Ueno <i>et al.</i> 2005	
Taiwan	Thonine à ventre rayé	4,7 ng/g PL	Ueno <i>et al.</i> 2005	Eaux du large
Philippines	Thonine à ventre rayé	2,1 ng/g PL	Ueno <i>et al.</i> 2005	Eaux du large
Brésil	Thonine à ventre rayé	1,9 ng/g PL	Ueno <i>et al.</i> 2005	Eaux du large
Canada	Poulamon atlantique	77 ng/g PL	Law <i>et al.</i> 2003	
lac Chilika, Inde	Orcelle de l'Irrawaddy	0,12-0,78 ng/g PL	Kannan <i>et al.</i> 2005	Espèces en danger
Hong Kong	Dauphin à bosse de l'Indo-Pacifique	33,6-720 ng/g PL	Ramu <i>et al.</i> 2005	Eaux côtières : 12 % de SPBDE
Royaume Uni	Dauphin à nez blanc	1480 ng/g PL	Law <i>et al.</i> 2003	Espèce en danger
Hong Kong	Marsouin aptère	27,6-117,6 ng/g PL	Ramu <i>et al.</i> 2005	Eaux côtières : 12 % de SPBDE
Japon	Otarie à fourrure	2,64-4,56 ng/g PL	Kajiwara <i>et al.</i>	Côte pacifique

Svalbard, Norvège arctique	Ours polaire	0,7-4,7 ng/g PL	2004 Gabrielsen <i>et al.</i> 2004	12 % de SPBDE
Arctique canadien	Ours polaire	1,04-11,3 ng/g PL	Muir <i>et al.</i> 2006	
Bjørnøya, Norvège arctique	Goéland bourgmestre	0-7,9 ng/g PL	Herzke <i>et al.</i> 2003	
Norvège	Pygargue à queue blanche	6-184 ng/g PL	Herzke <i>et al.</i> 2005	Dans les œufs Espèce en danger
Suède	Faucon pèlerin	110-9200 ng/g PL	Lindberg <i>et al.</i> 2004	Espèce en danger
Australie	Péponocéphale	4,8 ng/g PL	Law <i>et al.</i> 2003	
Canada	Béluga	108 ng/g PL	Law <i>et al.</i> 2003	Espèce vulnérable
Pays-Bas	Moules	0,3-11 ng/g PL	Law <i>et al.</i> 2003	Marine + d'eau douce
Suède	Grenouille	5,6 ng/g PL	De Wit <i>et al.</i> 2004	
Canada	Zooplancton	0,46 ng/g PL	Law <i>et al.</i> 2003	

### 2.3.2 Tendances

La plupart des analyses de tendance indiquent une augmentation des concentrations de PBDE dans l'environnement et chez l'homme depuis le début des années 1970, avec un pic vers le milieu des années 1990 suivi d'une stabilisation en Europe (Covaci *et al.* 2002, Fängström *et al.* 2005, Thomsen *et al.* 2005 et Knudsen *et al.* 2005), mais d'une augmentation continue dans l'Arctique (Vorkamp *et al.* 2005, AMAP 2002 et AMAP 2005). Les études notent que les pentaBDE suivent la même tendance que les SPBDE. Cette augmentation a également été constatée en Amérique du Nord dans l'air, le sol, les sédiments et la vie sauvage, mais l'insuffisance des données n'autorise pas de commentaire sur l'évolution chez les populations humaines.

Dans la région Asie-Pacifique, une étude sur les otaries à fourrure de la côte Pacifique du Japon montre une multiplication par 150 environ des PBDE entre 1972 et 1994, puis une baisse à 50 % environ en 1998 (Kajiwara *et al.* 2004). Cette diminution a été mise au compte du remplacement progressif volontaire du pentaBDE au Japon en 1990. Les niveaux de BDE-99 présentaient le même profil que les SPBDE.

Des analyses d'œufs conservés de goéland argenté (récoltés en 1981, 1983, 1987, 1989, 1990, 1992, 1993, 1996, 1998, 1999 et 2000) ont permis à Norstrom *et al.* (2002) d'établir les tendances en fonction du temps des concentrations de PBDE sur la période 1981-2000. Sur les sites de prélèvement des lacs Michigan, Huron et Ontario, les concentrations de tétra et pentabromodiphényléthers (c'est-à-dire les BDE-47, BDE-99 et BDE-100) ont été multipliées par 71 et 112 sur ces deux décennies (de 4,7 à 400,5 µg/kg de poids humide au lac Ontario ; de 8,3 à 927,3 µg/kg en poids humide au lac Michigan ; de 7,6 à 541,5 µg/kg en poids humide au lac Huron). Dans ces trois points, les augmentations se sont avérées exponentielles ( $r^2 = 0,903 - 0,964$ ,  $p < 0,00001$ ).

Wakeford *et al.* (2002) ont entrepris de récolter des œufs de grand héron bleu en 1983, 1987, 1991, 1996, 1998 et 2000 au Sud de la Colombie Britannique et ont trouvé que les concentrations de PBDE total (somme des congénères tétra, penta et hexabromo) étaient passées de 1,31 à 287 µg/kg en poids humide entre 1983 et 1996, mais avaient ensuite légèrement diminué à 193 µg/kg en poids humide en 2000. Ils ont également entrepris de récolter des œufs de guillemot de Brünnich dans le Grand Nord canadien en 1975, 1987, 1993 et 1998, et y ont également observé

une tendance à l'augmentation progressive des concentrations de PBDE, passant de 0,43-0,89 µg/kg en poids humide en 1975 à 1,83-3,06 µg/kg en poids humide en 1998.

Des PBDE ont été détectés chez divers mammifères marins : Alaee *et al.* (1999) ont rapporté des concentrations moyennes de PBDE (di à hexaBDE) dans le lard de mammifères marins de l'Arctique canadien, à raison de 25,8 µg/kg de lipide chez le phoque annelé femelle (*Phoca hispida*), de 50,0 µg/kg de lipide chez le phoque annelé mâle, de 81,2 µg/kg de lipide chez la femelle béluga (*Delphinapterus leucus*) et de 160 µg/kg de lipide chez le mâle béluga. Le BDE-47, un tétrabromodiphényléther, y était le congénère prédominant, suivi par le pentabromo BDE-99. Ikonomou *et al.* (2000, 2000b) ont signalé des concentrations de PBDE dans des échantillons de biotes issus de la côte Ouest et des territoires Nord-Ouest du Canada. La plus forte concentration de résidus de PBDE total, soit 2 269 µg/kg de lipide, a été trouvée dans la couche de lard d'un marsouin commun de la région de Vancouver. Avec une concentration de 1 200 µg/kg, l'un des congénères, le BDE-47, représentait à lui seul un peu plus de la moitié du PBDE total de l'échantillon. Ikonomou *et al.* (2002a) ont analysé les tendances en fonction du temps chez les mammifères marins de l'Arctique, en mesurant les concentrations de PBDE dans la couche de lard de phoque annelés mâles sur la période 1981-2000. La concentration moyenne totale y augmentait de façon exponentielle, passant de 0,572 µg/kg de lipide en 1981 à 4,622 µg/kg en 2000, soit une multiplication par 8. Ils ont établi que la concentration des penta et hexaBDE augmentait à peu près à même vitesse (soit un doublement tous les 4,7 et 4,3 ans, respectivement), plus rapidement que les tétraBDE pour lesquels la période de doublement était de 8,6 ans. Là encore, le BDE-47 était prédominant, suivi par les BDE 99 et 100.

Une augmentation marquée des niveaux de PBDE dans les tissus a également été mise en évidence dans des échantillons de couche de lard prélevés sur des phoques communs en Baie de San Francisco, de 1989 à 1998 (She *et al.* 2002). Le PBDE total (la somme des BDE 47, 99, 100, 153 et 154) y passait de 88 µg/kg de lipide à un maximum de 8 325 µg/kg de lipide sur cette courte période. Stern et Ikonomou (2000) ont étudié les niveaux de PBDE présents dans la couche de lard de bélugas mâles au Sud-est de la Baie de Baffin, au cours de la période 1982-1997 et ont constaté une augmentation notable du PBDE total (congénères tri à hexa). Les concentrations moyennes du BDE total étaient de 2 µg/kg de lipide en 1982 et atteignaient une valeur maximum d'environ 15 µg/kg de lipide en 1997. Le BDE-47 s'y montrait majoritaire, avec une concentration moyenne d'environ 10 µg/kg de lipide en 1997. Les résidus de PBDE total (concentrations de congénères particuliers non prévus) présents dans la couche de lard de bélugas de l'estuaire du Saint-Laurent, prélevés en 1997-1999, s'élevaient à 466 (±230) µg/kg en poids humide chez les adultes mâles, et à 655 (±457) µg/kg en poids humide chez les adultes femelles. Ces valeurs étaient approximativement vingt fois supérieures aux concentrations trouvées sur des échantillons de bélugas prélevés en 1988-1990 (Lebeuf *et al.* 2001).

Prevedouros *et al.* (2004) ont présenté, pour le pentaBDE technique, les résultats d'un exercice de modélisation utilisant la variante européenne (EVn) du modèle multimédia de devenir environnemental BETR. Pour prédire l'évolution future des concentrations atmosphériques, le modèle a été utilisé en mode entièrement dynamique sur la période 1970-2010. D'après ses prévisions, les concentrations dans l'atmosphère auraient dû connaître un pic vers 1997, puis décliner suivant une demi-vie globale de "disparition" de 4,8 ans. Les simulations de stabilisation fournies par le modèle présentaient généralement une bonne concordance avec les mesures des BDE-47 et 99. Cependant, les données empiriques présentées ci-dessus pour l'Amérique du Nord indiquent une poursuite de la hausse des concentrations, au moins jusqu'en l'an 2000 ; ainsi, si les résultats du modèle offrent une assez bonne corrélation avec certaines données européennes, ils ne sont pas en accord avec celles de l'Amérique du Nord.

14 congénères du BDE ont été recherchés dans trois carottes sédimentaires datées provenant d'Europe occidentale (Zegers *et al.*, 2003) : Drammenfjord (Norvège), la partie Ouest de la mer des Wadden (Pays-Bas) et le lac Woserin (Allemagne). Dans ces carottes, la répartition des BDE présentait un profil chronologique dans la répartition depuis les premières productions de formulations de PBDE. Deux des trois formulations commerciales ont pu être identifiées. La formulation à base d'un mélange de penta est clairement présente depuis le début des années 1970, ce qui est en accord avec les chiffres de production industrielle de cette formulation. Dans les carottes provenant des Pays-Bas et d'Allemagne, les concentrations de congénères du BDE associés au pentaBDE commercial se stabilisaient dans les couches les plus récentes (1995 et 1997), tandis que celles de Drammenfjord augmentaient encore en 1999. L'absence de tous les congénères du BDE dans les couches plus anciennes (plus profondes) des trois carottes, tout comme dans des couches d'argile vieilles de 100 à 150 millions d'années et provenant de Kimmeridge, au Royaume Uni, indique que ces congénères ne sont pas produits dans la nature.

L'exposition humaine aux polychlorobiphényles et aux PBDE au Japon en 1980 et en 1995 a montré une augmentation sensible des concentrations de ce dernier en vingt ans, malgré une grande disparité entre les régions. Les principaux congénères détectés dans le sérum étaient le BDE-47 et le BDE-99. Les concentrations de PBDE total avaient plus que doublé dans la majorité des cas, avec une multiplication par vingt dans l'une des régions, les valeurs de 1995 se situant dans la plage de 0,6 à 41,4 ng/g de lipide (Koizumi *et al.* 2006).

### 2.3.3. Biodisponibilité

Des études environnementales sur la biodisponibilité ont permis de détecter la fixation de PentaBDE dans des organismes vivants dans le sol (Matscheko *et al.* 2002), des organismes présents dans les sédiments (Magnusson *et al.* 2003) et des organismes aquatiques (Lithner *et al.* 2003, Voorspoels *et al.* 2003, Marsch *et al.* 2004, Kierkegaard *et al.* 2004, et Sinkkonen *et al.* 2004), rendant évident le passage du PentaBDE dans les réseaux trophiques. La bioaccumulation et la bioamplification ultérieure du composé ont été détectées et sont décrites dans la section 2.2.2.

Des échantillons de sol exposé aux PBDE de diverses manières ont été analysés afin de détecter la présence de BDE-47, BDE-66, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 et BDE-183 (Matscheko *et al.*, 2002). Des vers de terre collectés dans tous les sites de prélèvement d'échantillons de terre ont également été analysés. Le BDE-47 et le BDE-99 prédominaient dans le profil des BDE dans tous les échantillons de sol. L'accumulation des composés dans les vers de terre des sites a permis d'établir une relation directe entre les concentrations dans le sol et les concentrations dans les vers. Les facteurs d'accumulation biote-sol (BSAF), "*biota-soil accumulation factors*") des congénères de BDE, BDE-47, BDE-99 et BDE-100 étaient d'environ 5 (matière organique/lipides). Par conséquent, le BDE se concentre dans les tissus des vers de terre vivant dans des sols contaminés et, étant donné que ces animaux représentent la base de la chaîne alimentaire terrestre pour un grand nombre d'organismes, il en résulte une voie d'accumulation de BDE dans les organismes de niveaux trophiques supérieurs.

L'estuaire occidental de l'Escaut est soumis à diverses sources supposées de PBDE, telles qu'une usine de fabrication de retardateurs de flammes bromés, le port d'Anvers et l'industrie textile située plus en amont. Les concentrations de PBDE dans des échantillons de biote, comprenant les crabes, crevettes, étoiles de mer, poissons benthiques (tels que la limande, le gobie, le carrelet et la sole) et les gadidés (tels que le tacaud et le merlan) provenant de l'estuaire ont été comparées à

celles d'échantillons provenant de la Mer du Nord belge au delà de l'embouchure de l'estuaire (Voorspoels *et al.*, 2003). Huit congénères de BDE (les BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 et BDE-209) ont été déterminés. Les concentrations observées dans les échantillons de l'estuaire étaient jusqu'à 30 fois supérieures à celles des échantillons de la Mer du Nord belge, avec un gradient croissant en direction d'Anvers. Les concentrations en Mer du Nord s'échelonnaient de 0,02 à 1,5 µg/kg de poids humide dans les invertébrés benthiques et le gobie, de 0,06 à 0,94 µg/kg de poids humide dans les muscles des poissons, et de 0,84 à 128 µg/kg de poids humide dans le foie des poissons. Les intervalles correspondants dans les échantillons de l'estuaire étaient de 0,2 à 30, de 0,08 à 6,9, et de 15 à 984 µg/kg de poids humide, respectivement. Le rapport BDE-99/BDE-100 s'est avéré dépendre fortement de l'emplacement et de l'espèce, probablement en raison de différences de métabolisme. Chez la crevette, la valeur de ce rapport (4/1) était très similaire à celle observée dans la formulation du Bromkal et dans les sédiments de l'estuaire et était similaire chez la crevette de la Mer du Nord et de celle de l'estuaire, les deux impliquant que ces congénères sont facilement biodisponibles et que les crevettes n'ont pas la capacité de métaboliser l'un ou l'autre de ces congénères. Sur une base en poids de lipides, les concentrations de BDE-47 allaient de 3 à 108 µg/kg de poids de lipide dans les échantillons de la Mer du Nord et de 8 à 1,550 µg/kg de poids de lipide dans les échantillons de l'estuaire. Le BDE-47 était le congénère le plus abondant dans tous les échantillons, représentant de 43 à 75 % du SBDE.

Thomas *et al.* (2004) ont mené une étude sur l'équilibre entrées-sorties de BDE chez trois jeunes phoques gris en captivité. Les animaux ont reçu une alimentation à base de harengs pendant six mois et l'étude a été réalisée pendant les trois derniers mois de cette période. L'analyse des BDE a été entreprise en utilisant la GC-ECNIMS (chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse des ions négatifs à capture d'électrons). Invariablement, on a observé une forte absorption (89 – 99 %) pour tous les congénères du PBDE étudiés (BDE-28, BDE-47, BDE-49, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 et BDE-209).

#### 2.3.4 Exposition humaine

Les études, évaluations et comptes rendus évoqués dans cette section ont montré que les principales voies d'exposition humaine sont la nourriture et l'exposition aux poussières de l'air à l'intérieur de la maison et sur les lieux de travail en raison des concentrations existantes dans des produits tels que les meubles et les dispositifs électroniques. Les produits de l'agriculture et de la pêche sont les principaux aliments sources de PentaBDE pour l'homme, et pour le nourrisson allaité, c'est le lait maternel. Les poissons gras des zones contaminées représentent une source majeure (Sjödin *et al.* 2003). Du PentaBDE a été détecté dans divers aliments (VKM 2005, Burniston *et al.* 2003 et Bocio *et al.* 2003) de même que dans la poussière d'intérieur (Shoeib *et al.* 2004 et Wilford *et al.* 2005). Les concentrations dans les aliments aux Etats-Unis ont été rapportées par Schecter *et al.* (2004), Schecter *et al.* 2006, et Huwe *et al.* (2005). Il existe dans l'UE et aux Etats-Unis plusieurs évaluations des risques qui étudient l'exposition de l'homme (VCCEP 2003, COT 2004, VKM 2005). Leur conclusion est que les informations disponibles sur les risques ou l'exposition sont inadéquates pour caractériser pleinement les risques.

La poussière domestique constitue probablement une source importante lorsque les meubles, tapis ou appareils contiennent du PentaBDE. Ceci a été examiné dans la section 2.1.1. On ne sait pas très bien quelles sont les sources les plus importantes, et il pourrait y avoir de grandes variations en fonction du style de vie et du régime alimentaire.

Plusieurs études ont détecté des concentrations de PentaBDE dans les boues d'eaux usées (Matscheko *et al.* 2002, Fabrellas *et al.* 2004, Motche et Tanner 2004 et Sjödin *et al.* 2003, Hale

2002). Les boues d'eaux d'égout sont considérées comme étant l'un des principaux bassins des PBDE. L'épandage des boues d'eaux résiduaires sur les terres agricoles constitue l'une des sources des concentrations de PentaBDE détectées dans les produits alimentaires. Ceci peut expliquer les concentrations détectées dans les légumes, ainsi que dans les racines et les tubercules dans les études expérimentales. Les concentrations détectées dans les poissons ainsi que dans les racines et les tubercules peuvent constituer une source d'exposition pour les animaux domestiques tels que les poulets et les porcs, et une source de PBDE dans les produits carnés destinés à la consommation humaine.

Une étude globale canadienne a montré que le PentaBDE est très répandu dans le lait maternel humain des populations du monde entier (Ryan 2004). Il existe des données sur les concentrations dans le sérum et le lait humains aux Etats-Unis, au Canada, au Mexique, au Japon, dans l'Union européenne, dans la région arctique et la Scandinavie. Une méta-analyse réalisée par Hites (2004), exploitant des données publiées jusqu'au milieu de l'année 2003, montrait que les concentrations dans le sérum et dans le lait aux Etats-Unis étaient beaucoup plus élevées que les concentrations mesurées en Europe - ~35 ng/g contre ~ 2 ng/g de lipide – et doubleraient en moyenne tous les 4-6 ans. Le BDE-47 et le BDE-99 étaient les principaux congénères détectés.

On a observé des concentrations en progression des années 80 aux années 2000 dans le lait maternel en Suède de même que dans le sang des populations en Allemagne et en Norvège (Sjödin *et al.* 2003). Une étude plus récente en Suède (Fängström *et al.* 2005) a évalué l'évolution en fonction du temps des éthers diphenyliques polybromés (PBDE) dans le lait maternel dans la région de Stockholm. Les échantillons réunis couvraient la période de 1980 à 2004, avec un accent sur les échantillons des dix dernières années. Les concentrations de BDE-47, BDE-99 et BDE-100 ont atteint une valeur maximale au milieu des années 90 et présentent à présent clairement des concentrations décroissantes. Les concentrations sont cependant encore beaucoup plus élevées qu'en 1980.

L'objectif d'une récente étude norvégienne était de mener à bien et de prolonger une étude précédente portant sur les tendances en fonction du temps des PBDE dans des échantillons de mélanges de sérums norvégiens (Thomsen *et al.* 2005). Ces concentrations ont été comparées à celles observées dans d'autres échantillons humains provenant de Norvège afin d'établir une vue d'ensemble de la charge corporelle en PBDE dans la population globale de 1977 à 2004. La tendance en fonction du temps de la somme de sept PBDE (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 et BDE-183) dans le mélange de sérums de la présente étude correspond exactement aux concentrations constatées par les mêmes auteurs dans une étude précédente, excepté pour les pools de 1991 et de 2002 qui se sont avérés être nettement supérieurs à ce que l'on escomptait en fonction des premiers résultats des années précédentes et des années suivantes. Ce résultat était surprenant étant donné que les pools contenaient au moins vingt échantillons individuels (âge moyen de 40-50 ans). Dans les échantillons de 2002, la moyenne de la somme de sept PBDE est de 3,8 ng/g de lipide (sérum du groupe le plus jeune exclu) et de 3,5 ng/g de lipides chez les hommes de 25-59 ans. En général, pour des durées similaires, les concentrations dans le lait maternel semblent être légèrement plus faibles que dans le sérum, mais on observe la même tendance globale. Ceci confirme que les charges corporelles en PBDE dans ces régions ont augmenté rapidement de 1977 à environ 1997, mais semblent à présent s'être stabilisées, voire même en diminution. Ceci correspond aux tendances observées dans le lait maternel suédois, en tant qu'indicateur de la situation européenne, mais peut ne pas s'avérer exact dans les concentrations observées en Amérique du Nord. La concentration de PBDE était précédemment environ deux fois plus importante dans un mélange de sérums

prélevés chez des enfants en bas âge jusqu'à quatre ans que dans des mélanges de sérum prélevés chez des personnes âgées. Ce fait a été confirmé dans l'étude norvégienne. Toutefois, en 2002, des enfants de 5 à 14 ans ont présenté des concentrations de PBDE supérieures à celle observée chez l'adulte moyen.

Les concentrations actuelles de PBDE en Europe et en Asie sont remarquablement similaires, avec de faibles valeurs médianes calculées par rapport aux teneurs en lipide pour tous les pays et des variations relativement faibles. La situation en Amérique du Nord est complètement différente avec des valeurs médianes, pour des études individuelles, dans la plage de 20-50 ng/g de poids de lipide (Ryan 2004). Cependant, parallèlement aux différences régionales qui ont été mentionnées ci-dessus pour le biote, les concentrations dans du tissu adipeux mammaire prélevé sur des femmes vivant dans la région de la baie de San Francisco en 2000 étaient supérieures de presque deux ordres de grandeur à ce qui a été mentionné à propos du lait humain suédois (Sjödín *et al.* 2003). Une étude plus récente portant sur les concentrations dans le tissu adipeux humain à New York a été publiée par Johnson-Restrepo *et al.* (2005). L'étude portant sur 40 hommes et 12 femmes appartenant à diverses tranches d'âges et à diverses appartenances ethniques a révélé de grandes variations de concentrations de PBDE dans les lipides avec des valeurs moyennes nettement supérieures aux médianes. Les concentrations médianes étaient : BDE-47, 29,3 ng/g de lipide ; BDE-99, 10,3 ng/g de lipide ; BDE-100, 12,0 ng/g de lipide.

Dans un criblage préliminaire de PBDE dans des échantillons de plasma et de lait provenant de femmes mexicaines, les concentrations se situaient bien au-dessus des concentrations européennes de PBDE rapportées jusqu'ici (López *et al.* 2004). La concentration moyenne de PBDE (le BDE-209 étant exclu) chez les femmes mexicaines vivant dans des zones urbaines était d'environ 20 ng/g de poids de lipide dans le plasma. Les concentrations chez les femmes vivant dans les zones rurales au Mexique étaient cependant comparables à celles observées chez les femmes vivant dans les zones rurales en Suède. (Des concentrations de BDE-209 n'ont été détectées que chez les femmes vivant à Mexico).

Dans une étude, Ryan (2004) a détecté une importante variation de concentrations d'un individu à l'autre dans la population globale au Canada. Les valeurs s'étendent sur plus de trois ordres de grandeur avec quelques valeurs présentant une concentration beaucoup plus grande. Dans l'étude de Ryan (2004), les concentrations détectées dans l'Arctique canadien augmentaient. Les valeurs dans du lait humain provenant des îles Féroé présentaient la même tendance (Fängström *et al.* 2004).

Deux études australiennes ont indiqué que les concentrations de PBDE dans le lait maternel et le sérum sanguin australiens sont supérieures à celles constatées en Europe mais inférieures à celles constatées en Amérique du Nord (Harden *et al.* 2004 et 2005).

Tableau 2.6 Données sur les concentrations moyennes de PentaBDE (BDE-99) (ng/g de poids de lipide) chez l'homme dans diverses parties du monde.

Données	Pays/Région	Concentrations	Références	Année	Commentaires
Sang	Pays-Bas	0,8	Weiss <i>et al.</i> 2004	Inconnue	
Sang	Norvège	1,0	Thomsen <i>et al.</i> 2004	1999	
Sang	Mexique	2,0	López <i>et al.</i> 2004	2003	Population urbaine
Sang	Australie	2,3	Harden <i>et al.</i> 2004	2003	
Lait	Allemagne	0,2	Harden <i>et al.</i> 2004	2000	
Lait	Suède	0,3	Fängström <i>et al.</i> 2005	2003	Population urbaine
Lait	Mexique	0,6	López <i>et al.</i> 2004	2003	Population rurale

Lait	Suède	0,5	López <i>et al.</i> 2004	2003	Population rurale
Lait	Royaume-Uni	0,9	Harden <i>et al.</i> 2004	?	Médiane
Lait	Iles Féroé	1,0	Fångström <i>et al.</i> 2004	1999	Population rurale
Lait	Australie	1,9	Harden <i>et al.</i> 2005	2002/2003	
Lait	Canada	4	Ryan <i>et al.</i> 2002	2002	Population rurale
Lait	Etats-Unis	28	Päpke <i>et al.</i> 2001	2000	Population urbaine

Bien qu'ils soient moins pertinents que les données environnementales, les résultats d'études effectuées dans le milieu professionnel confirment la facilité avec laquelle l'organisme humain fixe les PBDE. En Suède, une exposition professionnelle au PBDE a été identifiée chez le personnel travaillant dans le recyclage de produits électroniques (Sjødin *et al.*, 1999) et chez les techniciens réparateurs d'ordinateurs et de maintenance informatique (Jacobsson *et al.*, 2002) de même que dans le sol et les sédiments qui se trouvent à proximité (Wangs *et al.* 2005). De plus, les ouvriers qui travaillent dans l'industrie de production de PentaBDE, ou la mousse de polyuréthane et le matériel électronique en contenant, peuvent être exposés au PentaBDE. Il y a une vaste littérature concernant de telles expositions.

### 2.3.5 Débromation

Il existe un intérêt croissant concernant le devenir des PBDE dans l'environnement. Dans des expériences rapportées par Stapleton *et al.* (2004), des carpes ont été nourries avec des aliments chargés en congénères BDE individuels pendant 62 jours, et le tissu et les excréments ont été examinés. Au moins  $9,5 \pm 0,8\%$  du BDE-99 trouvé dans l'intestin avaient été transformés, par débromation réductrice, en BDE-47 (un brome de moins) et assimilés par les tissus des carpes. De façon similaire, 17% du congénère heptabromo BDE-183 ont été transformés, par débromation réductrice, en congénères hexabromo. Les auteurs ont remarqué que les charges corporelles en PBDE peuvent donc refléter la fixation directe suite à une exposition de même que la débromation des congénères plus fortement bromés. Des débromations microbiennes réductrices hautement sélectives ont été observées dans des expériences rapportées par He *et al.* (2006). Des hepta- et octa-BDE ont été produits dans des cultures de *Sulfurospirillum multivorans* auxquelles du décaBDE avait été ajouté, mais l'octaBDE n'a pas été attaqué dans un système similaire. Des cultures d'un autre organisme, *Dehalococcoides sp.*, ne sont pas parvenues à attaquer le décaBDE, mais un mélange d'octaDBE a été considérablement modifié, produisant un mélange d'hepta- à di-BDE qui comprenait le PentaBDE, le BDE-99. Les auteurs attirent l'attention sur le potentiel de transformation dans l'environnement des congénères supérieurs en congénères plus toxiques comportant moins de substituants brome.

Des BDE hydroxylés (OH-BDE) ont été détectés et ont été identifiés comme étant des métabolites dans plusieurs espèces après une exposition à des congénères de BDE spécifiques, mais sont également apparus sous la forme de produits naturels dans les éponges et les ascidies marines (Marsch *et al.* 2004). Des BDE méthoxylés (MeO-BDE) ont également été mentionnés sous la forme de produits naturels présents dans les éponges marines et les algues vertes. Il semblerait que l'origine de ces substances puisse être naturelle, anthropogène ou les deux. Neuf OH-BDE et six MeO-BDE ont été identifiés dans le sang du saumon de la mer baltique (*Salmo salar*) en utilisant des étalons nouvellement synthétisés (Marsch *et al.*, 2004). La totalité des OH-BDE et MeO-BDE identifiés ont été remplacés par quatre ou cinq atomes de brome et cinq d'entre eux comportaient également un substituant chlore. Quatorze possèdent le groupe méthoxy ou hydroxy substitué en position *ortho*- par rapport à la liaison diphényléther. Les structures de plusieurs des composés confirment des origines naturelles plutôt qu'anthropogènes. Toutefois, au moins l'un des OH-BDE (le 4'-OH-BDE-49) peut être un métabolite hydroxylé du BDE-47. Une activité œstrogène de certains PBDE hydroxylés a été mentionnée par Meerts *et al.* (2001).

D'autres études du métabolisme des PBDE sont résumées dans la section 2.2.2.1.

## 2.4 Évaluation des risques concernant les sujets de préoccupation

Les éléments recueillis jusqu'ici suggèrent que les principaux congénères de la formulation du PentaBDE technique, le BDE-47 et le BDE-99, risquent d'être plus toxiques et bioaccumulatifs que d'autres composés congénères de PBDE. La toxicologie des PBDE n'est pas bien connue, mais quelques études sur le PentaBDE ont mis en évidence une toxicité reproductive, une toxicité sur le neurodéveloppement et des effets sur les hormones thyroïdiennes. Les effets neurotoxiques des PBDE sont similaires à ceux observés pour les PCB. Les enfants exposés aux PBDE sont sujets à des problèmes de développement discrets, mais mesurables. On suppose que les PBDE sont des perturbateurs endocriniens, mais les résultats de la recherche dans ce secteur sont maigres (Siddiqi *et al.* 2003).

Bien que d'autres études suivant des directives admises internationalement puissent être nécessaires pour dresser une évaluation complète des risques concernant la situation des enfants, il y a suffisamment de données pour élaborer à présent le profil de risque.

Il est admis que ces conclusions reposent dans une certaine mesure sur l'examen de comptes rendus plutôt que sur une nouvelle analyse des données initiales, mais, en général, les études examinées ont suivi des protocoles expérimentaux internationalement admis. Néanmoins, il n'y a aucun désaccord significatif entre certains résultats rapportés et des analyses postérieures, telles que celle du programme d'évaluation US Voluntary Children's Chemical Evaluation Program=Programme d'évaluation chimique réalisé avec des enfants volontaires aux Etats-Unis (VCCEP) (2005).

### 2.4.1 Eco-toxicité

Des études récentes indiquent qu'une exposition au BDE-47 peut entraîner une inhibition de la croissance dans des colonies d'algues planctoniques (*Skeletonema costatum*) et une réduction du rendement reproducteur du zooplancton *Daphnia magna* (Källqvist *et al.* 2006).

Un récent article par Timme-Laragy *et al.* (2006) a mis en évidence des effets nocifs à des faibles concentrations sur le développement des poissons. Toutefois, les critères d'évaluation qui ont été affectés dans ce rapport (apprentissage du comportement) ne sont pas des critères d'évaluation de risques généralement acceptés. D'autres critères d'évaluation qui seraient acceptables, tels que la croissance ou la survie, n'ont pas été affectés.

### 2.4.2 Effets sur les mammifères

Dans une mise au point sur les effets toxiques des retardateurs de flammes bromés, Darnerud (2003) puise dans un ensemble de publications initiales pour conclure que l'exposition aux PBDE dans des modèles expérimentaux *in vivo* donne lieu à des effets nocifs et que, selon le type de produit, on observe des effets différents, qui apparaissent à des niveaux de dose variables. Généralement, les PentaBDE techniques provoquent des effets aux doses inférieures. Les effets critiques du PentaBDE sont ceux qui concernent le développement neurocomportemental et, bien que légèrement moins sensibles, les hormones thyroïdiennes chez la progéniture (de 0,6 à 0,8 et 6 à 10 mg/kg de poids corporel, respectivement) (Darnerud 2003). Il faut noter que certaines

données mentionnées dans le tableau 2.7 présentent des concentrations en dessous de celles-là. Des informations plus récentes, en particulier pour l'Amérique du Nord, sont disponibles chez Birnbaum et Staskal (2004).

Une biopsie du lard et des échantillons de sang, prélevés sur des jeunes et des petits de phoques gris (*Halichoerus grypus*) sevrés pendant les années 1998 et 1999 (Hall *et al.*, 2003), ont été analysés. Cinquante quatre petits sevrés et cinquante cinq jeunes de un an (parmi lesquels treize étaient des petits sevrés recapturés) ont été étudiés. Les concentrations médianes de SBDE (14 congénères) étaient respectivement de 0,17 et 0,46 µg/kg de poids de lipide dans le lard des petits et des jeunes. L'étude a indiqué que les taux d'hormones thyroïdiennes dans le sang des phoques gris pendant leur première année de vie étaient liés de manière significative et irréfutable, aux concentrations de SBDE dans le lard, les effets d'éventuelles sources pouvant prêter à confusion ayant été pris en compte. Une telle association n'est pas, en elle-même, un argument suffisant en faveur d'un rapport cause à effet, mais est en accord avec l'hypothèse selon laquelle ces composés peuvent agir à la manière de perturbateurs endocriniens chez les petits du phoque gris.

Darnerud (2003) a conclu dans son compte rendu que, pour les PentaBDE, parmi les études disponibles, les effets critiques semblent être constitués par une neurotoxicité développementale et, bien que généralement à des doses légèrement plus fortes, une homéostasie altérée des hormones thyroïdiennes. En ce qui concerne la neurotoxicité chez les souris, aucun mécanisme clair n'a pu être défini mais les effets des PentaBDE par l'intermédiaire de la perturbation des hormones thyroïdiennes et directement par la transmission des signaux dans le cerveau ont été examinés. Par exemple, les PBDE sont capables de provoquer la mort cellulaire des microglies cérébelleuses en culture (Reistad *et al.*, 2002, Reistad et Mariussen 2005). La valeur de LOAEL («Lowest Observed Adverse Effect Level »=Concentration la plus faible à laquelle on observe un effet nocif) pour le PentaBDE pourrait être fixée à 0,6–0,8 mg/kg de poids corporel, sur la base de l'effet le plus sensible observé, à savoir les effets neurocomportementaux au début du développement (Darnerud 2003), bien que ce ne soit pas la tâche du POPRC (Comité d'étude des polluants organiques persistants) de fixer une LOAEL, tâche pour laquelle on devrait avoir recours à un plus large éventail de données.

Dans une évaluation des risques menée par le Comité de la sécurité alimentaire ("Committee on Food Safety") en Norvège (VKM 2005), les effets toxiques d'une exposition au BDE-99 ou à la formulation du PentaBDE technique ont été rapportés : neurotoxicité, effets sur le développement neurocomportemental, effets sur le système hormonal thyroïdien et modifications histopathologiques au niveau de la thyroïde et du foie.

Tableau 2.7 Vue d'ensemble de la concentration à laquelle on n'observe aucun effet (NOEL, "No Observed Effect Level") et de la plus faible concentration à laquelle on observe un effet (LOEL, "Lowest Observed Effect Level") après l'administration par voie orale de formulations de PentaBDE du commerce ou du congénère BDE-99. Les valeurs en gras sont les plus faibles LOEL ou NOEL détectées. \*

PENTABDE	Durée	Dose	NOEL mg/kg/ jour	LOEL mg/kg/ jour	Critère d'évaluation	Espèce	Référence
BDE-99	d.u.	0,8 ou 12,0 mg/kg	n.d.	0,8	Neurotoxicité Comportement, niveau d'activité motrice et	Souris	Eriksson <i>et al.</i> 2001

					apprentissage		
BDE-99	d.u.	0,6, 6, ou 30 mg/kg	n.d	0,6	Développemental et neurotoxicité – Comportement - hypoactivité	Souris	Branchi <i>et al.</i> 2002
BDE-99	d.u.	0,4, 0,8, 4,0, 8,0, ou 16 mg/kg	<b>0,4</b>	<b>0,8</b>	Développemental et neurotoxicité Comportement	Souris	Viberg <i>et al.</i> 2004 Sand <i>et al.</i> 2004
BDE-99	d.u.	0,06 et 0,3 mg/kg à femelle gravide	<b>n.d.</b>	<b>0,06</b>	Développemental et neurotoxicité Comportement (activité accrue)	rat, gen. F1	Kuriyama <i>et al.</i> 2005
BDE-99	d.u.	0,06 et 0,3 mg/kg à femelle gravide	<b>0,06</b>	<b>0,3</b>	Taille de testicules réduite et diminution du nombre de spermatozoïdes	rat, gen. F1	Kuriyama <i>et al.</i> 2005
Penta mix DE-71	30 d	0,01, 0,05, 0,1, 0,5, ou 1,0 mg/kg/jour	<b>1</b>	n.d.	Croissance, prise alimentaire, hématologie, histopathologie Chimie clinique	rat	Great lakes Chemical Corporation 1985
Pent a mix DE-71	30 d	0, 3, 30, ou 60 mg/kg/jour	3	30	Poids du foie, puberté, reproduction, enzymes hépatiques, réduction des T <sub>4</sub>	Rat mâle	Stoker <i>et al.</i> 2004
Penta mix DE-71	30 d	0, 3, 30, ou 60 mg/kg/jour	n.d.	3	Réduction des T <sub>4</sub>	Rate	Stoker <i>et al.</i> 2004
Penta mix DE-71	35 d	0, 1, 10 ou 30 mg/kg/jour	1	10	Réduction des T <sub>4</sub> Enzymes hépatiques	Rate gravide	Zhou <i>et al.</i> 2002, Zhou <i>et al.</i> 2001
Penta mix DE-71	90 d	0-0,44 mg/kg/jour	n.d.	0,44	Enzymes hépatiques	rat	Carlson 1980
Penta mix DE-71	90 d	0, 2,10, ou 100 mg/kg/jour	0-2	2-10	Infection à hépatocytomegalovirus Hyperplasie de la thyroïde	rat	Great lakes Chemical Corporation 1984

n.d.=non définie, d.u.= dose unique

\* La plupart des études sont en conformité avec les directives de l'OCDE pour les tests et, pour celles qui ne le sont pas, la qualité de l'étude est estimée adéquate.

Le mélange de PBDE connu sous le nom de DE-71 (71 % de brome en poids et contenant du BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154) retarde la puberté et inhibe la croissance des tissus androgéno-dépendants chez le rat mâle Wistar suite à une exposition péripubertaire. Ces effets suggèrent que le DE-71 peut soit déclencher le métabolisme des hormones stéroïdiennes soit agir à la manière d'un antagoniste du récepteur des androgènes (AR, "Androgen receptor") (Stoker *et al.* 2005).

Talsness *et al.* (2005) ont évalué les effets de concentrations de BDE-99 importants du point de vue environnemental (faibles doses) sur le système de reproduction femelle chez des rats. Des changements ultra-structuraux compatibles avec une morphologie mitochondriale modifiée ont été observés dans les ovaires de la progéniture F1. Aucun changement significatif du point de vue statistique du nombre des follicules ovariens n'a été observé. Des anomalies externes et concernant le squelette ont été détectées dans la progéniture (F2) issue de deux mères différentes (F1) avec une exposition précoce au cours du développement à 300 µg de BDE-99/kg de poids de naissance. L'exposition au BDE-99 s'est traduite par des modifications de l'appareil génital des femelles dans la génération F1, qui ont été visibles à l'âge adulte.

L'exposition intra-utérine à une faible dose unique de BDE-99 perturbe le développement neurocomportemental et provoque des effets permanents sur le système reproducteur mâle du rat, visibles à l'âge adulte (Kuriyama *et al.* 2005). De plus, dans cette étude, on a évalué les effets d'une exposition au cours du développement au BDE-99 sur les niveaux d'activité motrice de base des jeunes et sur la santé reproductrice des mâles adultes. L'exposition à du BDE-99 à faible dose pendant le développement a provoqué une hyperactivité chez la progéniture à deux moments dans le temps (36<sup>ème</sup> et 71<sup>ème</sup> jours après la naissance) et a altéré de manière permanente la spermatogenèse par une diminution du nombre des spermatozoïdes et des spermatides. Les doses de 60 et de 300 µg/kg de poids de naissance utilisées dans cette étude sont applicables aux taux d'exposition humains, étant respectivement, d'environ 6 et 29 fois supérieures à la concentration la plus forte mentionnée dans le tissu adipeux mammaire chez l'homme. C'est la plus faible dose de PBDE mentionnée à ce jour comme ayant un effet toxique *in vivo* chez les rongeurs et ceci renforce l'hypothèse selon laquelle les études portant sur de faibles doses devraient être encouragées pour permettre l'identification des risques des polluants environnementaux persistants. L'étude par Viberg *et al.* (2004) montre qu'une exposition néonatale au BDE-99 peut provoquer des effets neurotoxiques au cours du développement, tels que des changements du comportement spontané (hyperactivité), des effets qui présentent une relation dose-effet et empirent avec l'âge. Les changements sont observés chez des souris C57/B1 des deux sexes. Le comportement spontané (locomotion, redressement sur les pattes de derrière et activité totale) a été observé chez des souris âgées de deux, cinq et huit mois.

#### 2.4.3 Toxicité pour l'homme

Plusieurs évaluations de risques ont été réalisées dans l'UE et aux Etats-Unis. Les conclusions des évaluations de risques se caractérisent par le manque de connaissance suffisante de la toxicologie du PentaBDE pour pouvoir en évaluer le risque pour l'homme (COT 2004, VKM 2005 et VCCEP 2003). L'importance toxicologique pour l'homme des effets détectés chez les animaux de laboratoire n'est pas claire. Il n'existe pas encore assez de connaissance des mécanismes, de la demi-vie et du métabolisme du PentaBDE chez les animaux d'expérience et chez l'homme (VKM 2005).

La conclusion dans l'évaluation des risques dressée par le Comité de la sécurité alimentaire ("*Committee on Food Safety*") en Norvège était que l'exposition par l'intermédiaire des aliments et du lait maternel est considérablement inférieure à la NOEL observée chez les mammifères de laboratoire (VKM 2005). On pense qu'une exposition prolongée à de plus faibles doses de PentaBDE peut avoir des effets sur la santé, étant donné que ce dernier s'accumule dans l'organisme humain. Etant donné que la demi-vie du PentaBDE chez l'homme n'est pas connue, il n'est pas possible aujourd'hui de tirer des conclusions quant aux effets d'une exposition prolongée. Cela est vrai même pour la situation existante aux Etats-Unis où les concentrations

peuvent être de 10 à 20 fois supérieures à celles observées en Europe, mais la pharmacocinétique, la toxicologie, l'exposition et d'autres données déterminantes font défaut.

Les groupes vulnérables pourraient cependant être les femmes enceintes, les embryons et les nouveaux-nés, en raison des effets sur l'équilibre de l'hormone thyroïdienne et sur le développement du système nerveux central de l'embryon. Pendant la grossesse, le maintien de l'équilibre de l'hormone thyroïdienne est un défi physiologique. Les embryons et les nouveaux-nés sont particulièrement vulnérables aux diminutions des taux d'hormone thyroïdienne (VKM 2005). Les nouveaux-nés sont exposés au PentaBDE par le lait de leur mère, étant donné que le PentaBDE est lipophile et qu'il s'accumule dans le lait (VKM 2005).

### 3. Synthèse des informations

#### 3.1 Résumé

Le produit pentabromodiphényléther (PentaBDE) commercial est un mélange de congénères essentiellement tétra- à hexa-BDE (plus des quantités à l'état de trace de TriBDE et 0-1 % d'heptaBDE). On l'utilise pour des besoins d'ignifugation comme additif dans des produits de consommation. La proportion des congénères du PBDE dans les mélanges PentaBDE commercial est différente dans les diverses régions du monde.

Une importante série d'études sur le PentaBDE a été identifiée. Les nouveaux résultats étayent encore plus la conclusion selon laquelle les propriétés du PentaBDE remplissent les critères de sélection de l'annexe D de la convention de Stockholm.

Du PentaBDE est libéré dans l'environnement pendant la fabrication du mélange PentaBDE du commerce, lors de la fabrication de produits, pendant leur utilisation et après leur mise au rebut en tant que déchets. La source principale en Amérique du Nord et en Europe de l'Ouest a été constituée par les produits contenant de la mousse de polyuréthane, mais cette utilisation est à présent en grande partie pratiquement supprimée. Les informations sont trop limitées pour tirer des conclusions sur l'importance d'autres utilisations, telles que les utilisations dans les textiles, les produits électriques et électroniques, l'huile de forage liquide et les produits à base de caoutchouc. Le démontage et la réutilisation des biens de consommation électriques et électroniques peuvent être une source importante de libération de PentaBDE. De plus, des informations détaillées sur l'utilisation font défaut pour un grand nombre de régions du monde.

Les émissions se font dans l'air, dans l'eau et dans le sol. La majeure partie des émissions aboutit dans le sol. La répartition entre les domaines environnementaux est : sol>>>eau>air. La majeure partie du PentaBDE dans l'environnement est liée à des particules ; seulement une petite quantité est transportée sous forme de phase gazeuse ou diluée dans de l'eau.

En raison de la persistance élevée du PentaBDE dans l'air, la voie principale pour un transport sur de longues distances passe par l'atmosphère. Les études de modélisation et environnementales indiquent que le transport se fait par une série de bonds de dépôt/volatilisation en direction des pôles. A un moindre degré, un transport sur de longues distances par l'eau et les espèces migratoires peut également avoir lieu. Plusieurs études indiquent que le PentaBDE dans le sol et les sédiments est biodisponible et entre donc dans la chaîne alimentaire et qu'il présente une bioaccumulation et une bioamplification dans les réseaux trophiques, finissant par être présent en de fortes concentrations chez les prédateurs supérieurs.

Le PentaBDE est très répandu dans l'environnement mondial et chez l'homme. La plupart des analyses de tendance indiquent une augmentation rapide des concentrations de PentaDBE dans l'environnement et chez l'homme depuis le début des années 70, atteignant des concentrations stationnaires dans certaines régions vers la fin des années 90 mais continuant à augmenter dans d'autres. Les écosystèmes et les espèces vulnérables sont touchés, parmi lesquelles plusieurs espèces en danger. Certains individus des espèces en danger présentent de fortes concentrations préoccupantes. Les effets toxiques potentiels dans la vie sauvage et chez les mammifères sont évidents.

L'exposition de l'homme passe par la nourriture, l'utilisation de produits ainsi que l'air et la poussière d'intérieur. Le PentaBDE est transmis par les mères aux embryons et aux nourrissons allaités. Les concentrations détectées sont considérablement inférieures aux NOEL observées chez les mammifères de laboratoire, mais comme des comparaisons entre les espèces ne sont pas disponibles, la signification de cette observation ne peut pas être évaluée. De même, on dispose de connaissances trop limitées pour tirer des conclusions sur les effets d'une exposition prolongée. Les groupes vulnérables peuvent être les femmes enceintes, les embryons et les nouveaux-nés.

La plupart des pays ont arrêté leur production et d'autres en feront bientôt de même. Les utilisations du PentaBDE ont été progressivement supprimées dans plusieurs pays, mais ce produit est toujours commercialisé dans un grand nombre de régions du monde et, de toute façon, il y a une réserve importante de PentaBDE dans des produits dont il pourrait être libéré dans l'environnement.

Le modèle général de production et d'utilisation du PentaBDE est clair selon les études entreprises pendant les deux dernières décennies. La détection de quantités significatives de cette substance dans des endroits proches et éloignés (en particulier l'Arctique) apporte la preuve de sa dispersion dans l'environnement, mais les relations directes entre les sources et les bassins – en particulier pour des congénères donnés – doivent encore être identifiées. Les récentes découvertes concernant la débromation réductrice de congénères fortement bromés en leurs homologues plus toxiques permettent de présumer que la situation pourrait être plus complexe qu'il n'y paraît au premier abord. Il reste beaucoup à apprendre.

Un éminent chercheur (Hites, R. A. 2004) a résumé la situation il y a quelques années dans les termes suivants. A ce jour, il est clair que les PBDE sont des polluants environnementaux omniprésents et que leurs concentrations dans la plupart des domaines environnementaux augmentent de façon exponentielle avec des temps de doublement d'environ 4 à 6 ans. En remarquant que le pentaBDE était en train d'être progressivement supprimé en Europe, que sa production aux Etats-Unis cessait et que le penta- et l'octa-BDE seraient interdits en Californie à partir de 2008, Hites a poursuivi sa réflexion sur la baisse probable des concentrations dans l'environnement au fur et à mesure de la mise en place des réglementations. Déjà, faisait-il remarquer, les concentrations de PBDE dans le lait maternel suédois ont présenté une diminution ces dernières années (Darnerud *et al.* 2002).

### **3.2 Synthèse**

Le PentaBDE répond facilement à la totalité des critères de sélection de l'annexe D, et des détails sont inclus (par souci d'exhaustivité) dans le tableau 3.2, ci-dessous.

En l'absence de réglementations de la production, il a été observé que les concentrations détectées chez l'homme, dans d'autres espèces et dans l'environnement montaient en flèche, et cette augmentation est observée dans des endroits éloignés mais également à proximité des sites de production et d'utilisation. Aux Etats-Unis, où le PentaBDE était très utilisé jusqu'à ces derniers temps et où il est encore utilisé dans des matières telles que la mousse de polyuréthane incorporée dans des produits de consommation, il y a eu une accumulation dans le tissu humain.

Le PentaBDE dans le sol ou les sédiments est facilement incorporé à la chaîne alimentaire et présente une bioaccumulation dans les tissus adipeux des prédateurs supérieurs, dont l'homme.

Des études toxicologiques préoccupantes mettent en évidence des impacts neurodéveloppementaux chez les animaux à de faibles concentrations dans les tissus, qui sont valables pour les concentrations observées dans les populations. De telles charges corporelles sont surveillées de près.

Une évaluation de l'impact des PBDE sur l'environnement a récemment été terminée par Environnement Canada (2006), en tenant compte d'études déterminantes et de qui aboutissent à la conclusion que ces substances du commerce qui pénètrent dans l'environnement ont ou peuvent avoir un effet nocif immédiat ou à long terme sur celui-ci ou sur sa bio-diversité. Malgré le manque de données toxicologiques pertinentes (en comparaison avec les observations de la présence des PBDE dans l'environnement), Environnement Canada a pu réaliser une analyse du quotient de risque pour chaque congénère, en intégrant les expositions connues ou potentielles aux effets nocifs connus ou potentiels. Dans sa forme la plus simple, le quotient de risque peut être décrit par l'équation :

$$\text{Quotient de risque} = \frac{\text{Valeur de référence d'exposition}}{\text{Valeur de référence de toxicité}}$$

et il est habituel d'utiliser des valeurs modérées afin souligner le plus mauvais cas. Une valeur de quotient de risque > 1 signifie la probabilité ou l'éventualité que des effets nocifs apparaissent, tandis que les valeurs < 1 n'impliquent aucun danger pour les organismes. Les résultats canadiens présentés dans le tableau 3.1 sont fondés en partie sur des données empiriques canadiennes et en partie sur des données supplémentaires provenant de sources suédoises et nord-américaines.

*Tableau 3.1 Valeurs de quotient de risque pour le PentaBDE (Environnement Canada 2006).*

<b>Produit du commerce</b>	<b>Organismes pélagiques</b>	<b>Organismes benthiques</b>	<b>Organismes présents dans le sol</b>	<b>Consommateurs d'espèces sauvages</b>
PentaBDE	4 x 10 <sup>-3</sup>	45,2	0,13-0,26	149

Ces valeurs reflètent la bioaccumulation du PentaBDE provoquant l'exposition des organismes supérieurs dans la chaîne alimentaire à un plus grand risque.

### 3.3 Reprise de l'annexe D

*Tableau 3.2 Caractéristiques de POP concernant le PentaBDE (Annexe à la décision POPRC-1/3 dans UNEP/POPS/POPRC.1/10)*

Critère	Satisfait au critère	Remarque
Potentiel de transport atmosphérique sur de longues distances	Oui	<p>Le PentaBDE présente une faible pression de vapeur (<math>9,6 \times 10^8</math> à <math>4,7 \times 10^5</math> Pa) et les données de modélisation indiquent une demi-vie dans l'air estimée supérieure à deux jours. Les demi-vies estimées pour le BDE-47 et le BDE-99 dans l'air se situent entre 10 et 20 jours*.</p> <p>Les données de surveillance indiquent que le PentaBDE est présent dans des zones éloignées. Des congénères du PentaBDE ont été retrouvés dans l'air arctique à une concentration <math>&lt; 1</math> à <math>20 \text{ pg/m}^3</math>. Il existe également une quantité importante de données de surveillance concernant les animaux marins, les oiseaux, les poissons, les sédiments lacustres, etc. dans des zones éloignées.</p>
Toxicité (Effets nocifs)	Oui	<p>Il y a une preuve de la toxicité reproductive chez les invertébrés et les poissons. La <math>CE_{50}</math> pour le développement des larves du copépode marin est de 13 et de 4 mg/l pour le BDE-47 et le BDE-99 respectivement. La concentration la plus faible à laquelle on observe un effet nocif (LOAEL) concernant la neurotoxicité développementale et la toxicité hépatique chez les rongeurs allait de 0,6 à 10 mg/kg de poids corporel/jour.</p>
Persistance	Oui	<p>La demi-vie estimée dans l'eau pour les congénères du PBDE BDE-47 et BDE-99 est de 150 jours, ce qui dépasse le critère du BCF (facteur de bioconcentration).</p> <p>Les dépôts de congénères du PBDE qui étaient présents dans les sédiments marins il y a quelques décennies le sont encore en des quantités aisément quantifiables.</p>

Critère	Satisfait au critère	Remarque
Bioaccumulation	Oui	<p>Le log <math>K_{ow}</math> est supérieur à 5 (valeurs observées de 6,46 à 6,97). Les facteurs de bioconcentration rapportés pour <i>Cyprinus carpio</i> sont de 66 700 pour le BDE-47 et de 17 700 pour le BDE-99.</p> <p>Les données collectées dans le monde entier mettent en évidence des concentrations croissantes de congénères du PentaBDE à mesure que l'on monte dans la position trophique. De récentes publications confirment le transfert dans l'Arctique par la chaîne alimentaire</p>

\* Le BDE-47 et le BDE-99 sont deux composants congénères majeurs du mélange de PentaBDE du commerce (2,2',4,4'-tétrabromodiphényléther et 2,2',4,4',5-pentabromodiphényléther respectivement).

#### 4. Conclusion

*Sur la base des informations de ce profil de risque, il est probable que le PentaBDE, en raison de son transport sur de longues distances dans l'environnement et de sa toxicité mise en évidence dans une gamme d'espèces non-humaines, provoque des effets nocifs importants sur la santé humaine ou l'environnement, de sorte qu'une action mondiale s'avère justifiée.*

Références:

- Agrell, C., ter Schure, A.F.H., Sveder, J., Bokenstrand, A., Larsson, P. and Zegers, B.N. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) at a solid waste incineration plant. I: atmospheric concentrations. *Atmos. Environ.* 38: 5139-3148.
- Alaee, M., Luross, M.J., Whittle, M.D. and Sergeant D.B. 2002. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in the Lake Ontario pelagic food web. *Organohalogen Compounds* 57: 427-430.
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A. and Bergman, Å. 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of releases. *Env. Int.* 29: 683-689.
- AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollutants in the Arctic. Arctic monitoring and assessment program, Oslo 2004.
- AMAP 2005. Fact sheet: Brominated flame retardants in the Arctic. <http://www.amap.no>
- Ballschmiter, K., Mennel, A. and Buyten, J. 1993. Long-chain Alkyl Polysiloxanes as Non-Polar Stationary Phases in Capillary Gas Chromatography, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346: 396-402.
- Birnbaum, L., Staskal, D.F. and Diliberto, J.J. 2003. Health effects of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Envir on. Int.* 29: 855-860.
- Birnbaum, L. And Staskal, D.F. 2004. Brominated flame retardants: cause for concern? *Environ. Health Perspectives.* 112: 9-17.
- Bocio, A., Llobet, J.M., Domingo, J.L., Corbella, J., Teixidó, A. and Casas C. 2003. J. Agric. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet. *Food Chem.* 51: 3191 - 3195; (Article) DOI: 10.1021/jf0340916
- Branchi, I., Alle va, E. and Costa, L.G. 2002. Effects of perinatal exposure to a polybrominated diphenyl ether (PBDE-99) on mouse neurobehavioral development. *Neurotoxicology* 23:375-84.
- Broman, D., Balk, L., Zebühr, Y. and Warman K. 2001. Miljöövervakning i Stockholmskommun Saltsjön och Mälaren . KEMI Slutrapport: Provtagningsåren 96/97, 97/98 och 98/99. Laboratoriet för akvatisk ekotoxikologi, ITM, Stockholms universitet samt Miljölaboratoriet i Nyköping.
- BSEF, Brominated Science and Environmental Forum. 2001. Major brominated flame retardants volume estimates. Total market demand by region 2001. 21 January 2003. [www.bsef.com](http://www.bsef.com).
- BSEF 2006. Information provided by the BSEF in July 2006. Figures for 2004 and 2005 will be forthcoming.

Burniston, D.A., Symons, R.K., Croft, M., Trout, M. and Korth, W. 2003. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Australian pig fat. *Organohalogen Compounds*, Volumes 60-65 (Dioxin 2003) Boston, MA.

Bureau, S., Broman, D. and Zebühr Y. 1999. Biomagnification quantification of PBDEs in fish using stable nitrogen isotopes. *Organohalogen Compounds* 40: 363 - 366.

Bureau, S., Zebühr, Y., Ishaq, R. and Broman D., 2000. Comparison of biomagnification of PBDEs in food chains from the Baltic Sea and the Northern Atlantic Sea. *Organohalogen Compounds* 47: 253-255.

Bureau, S., Zebühr, Y., Broman, D. and Ishaq, R. 2004. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studies in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemosphere* 55: 1043-1052.

Butt, C.M., Diamond, M.L., Truong, J., Ikonou, M.G. and ter Schure, A. 2004. A Spatial Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Southern Ontario as Measured in Indoor and Outdoor Window Organic Films. *Environ. Sci. Technol.* 38: 724-731.

Carlson, G.P. 1980. Induction of xenobiotic metabolism in rats by brominated diphenyl ethers administered for 90 days. *Toxicol. Lett.* 6:207-12.

Christensen, J.H., Glasius, M., Pécseli, M., Platz, J. and Pritzl, G. 2002. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland. *Chemosphere* 47: 631-638.

CITI. 2000. The bioaccumulation of compound S512 by carp. Chemical Biotesting Center, Chemicals Inspection and Testing Institute, Tokyo. As cited in: Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromoderivative, Commission of the European Communities, 2000.

Comité on toxicity of chemicals in food consumer products and the environment. COT statement on brominated flame retardants in fish from Skerne-Tees rivers system. 2004. <http://www.food.gov.k/multimedia/pdfs/bfrstatement.pdf>

Covaci, A., Gheorghe, A., Steen Redeker, E., Blust, R. and Schepens, P. 2002a. Distribution of organochlorine and organobromine pollutants in two sediment cores from the Scheldt estuary (Belgium). *Organohalogen Compounds* 57: 239-242.

Covaci, A., Van de Vijver, K., DeCoen, W., Das, K., Bouquegneau, J.M., Blust, R. and Schepens, P. 2002b. Determination of organohalogenated contaminants in liver of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded on the Belgian North Sea coast. *Mar. Pollut. Bull.* 44: 1157-1165.

Danish EPA. 1999. Brominated flame retardants. Substance flow analysis and assessment of alternatives.

Darnerud, P.O. 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and wildlife. *Environ. Int.* 29: 841-853.

Darnerud, P.O., Aune, M., Atuma, S., Becker, W., Bjerselius, R., Cnattingius, S. and Glynn, A. 2002. Time trend of polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in breast milk from Uppsala, Sweden, 1996-2001. *Organohalogen Compd.* 58: 233-236.

de Wit, C., Alaei, M. and Muir, D. 2004. Brominated flame retardants in the Arctic – an overview of spatial and temporal trends. *Organohalogen Compounds* 66: 3764-3769.

D'Silva, K., Thompson, H., Fernandes, A. and Duff, M. 2004. PBDEs in Heron Adipose Tissue and Eggs from the United Kingdom. Abstract. BFR 2004.

Ebert, J. and Bahadir, M. 2003. Formation of PBDD/F from flame retarded plastic materials under thermal stress. *Environ. Int.* 29: 711-716.

EMEP. 2004. New substances: Model assessment of potential for long-range transboundary atmospheric transport and persistence of PentaBDE. EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on POPs. Information note 10/2004.

Environnement Canada. 2006. Ecological Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). January 2006.

Eriksson, P., Jakobsson, E. and Fredriksson, A. 2001. Brominated flame retardants: a novel class of developmental neurotoxicants in our environment? *Environmental Health Perspectives* 109: 903-8.

UE. 2000. Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromoderivative (Pentabromodiphényléther). CAS Number: 32534-81-9, EINECS Number: 251-084 2. Final Report of August 2000, Commission of the European Communities. Rapporteur: United Kingdom.

Fabrellas, B., Larrazabal, D., Martinez, M.A., Eljarrat, E. and Barceló, D. 2004. Presence of polybrominated diphenyl ethers in Spanish sewage sludges: important contribution of deca-BDE. *Organohalogen Compounds.* 66: 3755-3760.

Fängström, B., Strid, A., Athanassiadis, I., Grandjean, P., Wiehe, P. and Bergman Å. 2004. A retrospective study of PBDEs in human milk from the Faroe Islands. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.

Fängström, B., Strid, A. and Bergman, Å. 2005. Rapport til Naturvårdsverket för projektet "Analys av polybromerade difenyletrar (PBDE) och hexabromcyklododekan (HBCDD) i human mjölk från Stockholm – en tidstrend studie. (Dnr 721-2653-05Mm) Stockholm 2005-11-23.

Fjeld E., Mariussen, M., Strand-Andersen, M., Hjerpset, M. og Schlabach M. 2003. Bioakkumulering og fordeling av polybromerte difenyletere i norske innsjøer. NFRs program for forurensninger: kilder, spredning, effekter og tiltak (ProFO). Foredrag, forskerseminar 15. okt. 2003, Olavsgård hotell.

Fjeld, E., Schlabach, M., Berge, J.A., Eggen, T., Snilsberg, P., Källberg, G., Rognerud, S., Enge, E.K., Borgen, A. and Gundersen, H. 2004. Kartlegging av utvalgte nye organiske miljøgifter – bromerte flammehemmere, klorerte parafiner, bisfenol A og triclosan (Screening

of selected new organic contaminants – brominated flame retardants, chlorinated paraffins, bisphenol-A and triclosan). NIVA-report 4809-2004, Oslo. (SFT: TA-2006). 106 sider.

Fjeld, E. et al. 2005. Screening of selected new organic contaminants 2004. Brominated flame retardants, perfluorinated alkylated substances, irgarol, diuron, BHT and dicofol. NIVA-report 5011-2005, Oslo, pp. 97.

Fredonia Group. 2005. Specialty Plastic Additives to 2009. Study # 1961. Available for a fee from [www.fredonia.ecnext.com](http://www.fredonia.ecnext.com) (accessed July 2006).

Gabrielsen, G.W., Knudsen, L.B., Verreault, J., Push, K., Muir, D.C. and Letcher, J. 2004. Halogenated organic contaminants and metabolites in blood and adipose tissues of polar bears (*Ursus maritimus*) from Svalbard. SFT-report 915/2004. [www.sft.no](http://www.sft.no)

Gouin, T., Thomas, G.O., Cousins, I., Barber, J., Mackay, D. and Jones, K.C. 2002. Air-Surface Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorobiphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1426-1434.

Gouin, T. and Harner, T. 2003. Modelling the Environmental Fate of the PBDEs. *Environnement International.* 29:717-724.

Great Lakes Chemical Corporation (1984). 90-day dietary study in rats with pentabromodiphenyl oxide (DE-71). Final report. 1984. Report No.: Project No. WIL-12011, WIL Research Laboratories, Inc.

Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E.P. and Mainor, M. 2002. Potential role of fire-retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment. *Chemosphere.* 46: 729-735.

Hall, A.J., Kalantzi, O.I. and Thomas, G.O. 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in grey seals during their first year of life – are they thyroid hormone endocrine disrupters? *Environmental Pollution* 126: 29-37.

Harden, F.A., Toms, L.M.L., Ryan, J.J. and Mueller, J. F. 2004. Determination of the levels of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in pooled blood sera obtained from Australians aged 31-45 years. In: *Proceedings of the Third International Workshop on Brominated Flame Retardants*, June 6-9 2004, Toronto, Canada: 59-62

Harden, F., Müller, J. and Toms, L. 2005, Organochlorine Pesticides (OCPs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the Australian Population: Levels in Human Milk, Environment Protection and Heritage Council of Australia and New Zealand [http://www.ephc.gov.au/pdf/EPHC/OCP\\_PBDE\\_human\\_milk\\_jan%202005.pdf](http://www.ephc.gov.au/pdf/EPHC/OCP_PBDE_human_milk_jan%202005.pdf)

Harner, T., Ikonomou, M., Shoeib, M., Stern, G. and Diamond, M. 2002. Passive air sampling results for polybrominated diphenyl ethers along an urban-rural transect. 4<sup>th</sup> Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, June 17-18, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, pp. 51-54.

- Harrad, S. and Hunter, S. 2004. Spatial Variation in Atmospheric Levels of PBDEs in Passive Air Samples on an Urban-Rural Transect. *Organohalogen Compounds*. 66: 3786-3792.
- Harrad, S., Wijesekara, R., Hunter, S., Halliwell, C. and Baker, R. 2004. Preliminary Assessment of UK Human Dietary and Inhalation Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2345-2350.
- Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Thomas, G.O. and Jones, K.C. 2004. PBDEs in European Background Soils: Levels and Factors Controlling Their Distribution. *Environ. Sci. Technol.* 38: 738-745.
- Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe I. and Sakai S. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere* 57: 343-356.
- He, J., Robrock, K.R. and Alvarez-Cohen, L. 2006. Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). *Environ. Sci. Technol.* 40: 4429-4434.
- Herzke, D., Gabrielsen, G.W., Evenset, A. and Burkow, I.C. 2003. Polychlorinated camphenes (toxaphenes), polybrominated diphenylethers and other halogenated organic pollutants in Glaucous Gull (*Ularus hyperboreus*) from Svalbard and Bjørnøya (Bear Island). *Environnemental Pollution* 121: 293-300.
- Herzke, D., Berger, U., Kallenborn, R., Nygård, T. and Vetter, W. 2005. Brominated flame retardants and other organobromines in Norwegian predatory bird eggs. *Chemosphere* 61: 441-449.
- Hites, R.A. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environnement and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38: 945-956.
- Hoh, E. and Hites, R.A. 2005. Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of the East-Central United States. *Environ. Sci. Technol.* 39: 7794-7802.
- Huwe, J.K. and Larsen, G.L. 2005. Polychlorinated Dioxins, Furans, and Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers in a U.S. Meat Market Basket and Estimates of Dietary Intake. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5606-5611.
- Ikonomou, M.G., Raine, S. and Adisson, R.F. 2002. Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic From 1981-2000. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1886-1892.
- International Environnement Reporter. 2006. Material available for a fee – see [www.bna.com](http://www.bna.com).
- Jakobsson, K., Thuresson, K., Rylander, L., Sjödin, A., Hagnar, L. and Bergman, A. 2002. Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A among computer technicians. *Chemosphere* 46: 709-716.

- Jaspers, V., Covaci, A., Maervoet, J., Dauwe, T., Schepens, P. and M. 2004. Brominated flame retardants in Belgian little owl (*Athene noctua*) eggs. *Organohalogen Compounds* 66: 3856-3860.
- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C. 2004. Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38: 34-41.
- Johnson-Restrepo, B., Kannan, K., Rapaport, D.P., and Rodan, B.D. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Human Adipose Tissue from New York. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5177-5182.
- Kajiwara, N., Ueno, D., Takahashi, A., Baba, N. and Tanabe, S. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorines in Archived Northern Fur Seals Samples From The Pacific Coast of Japan, 1972-1998. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3804-3809.
- Kannan, K., Ramu, K., Kajiwara, N., Sinha, R.K. and Tanabe, S. 2005. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in Irrawaddy dolphins from India. *Arch. Environ. Contamination* 49: 415-420.
- Källqvist, T., Grung, M. and Tollefsen, K-E. Chronic toxicity of 2,4,2',4' - tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) on the marine alga *Skeletonema costatum* and the crustacean *Daphnia magna*. *Environnemental Toxicology and Chemistry* (accepted for publication).
- Kierkegaard, A., Bignert, A., Sellström, U., Olsson, M., Asplund, L., Jansson, B. and de Wit, C.A. 2004a. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their methoxylated derivatives in pike from Swedish waters with emphasis on temporal trends, 1967-2000. *Environnemental Pollution* 130: 187-198.
- Knudsen, L. B., Gabrielse, G. W., Verreault, J., Barrett, R., Skåre, J.U., Polder, A. and Lie, E. 2005. Temporal trends of brominated flame retardants, cyclododeca-1,5,9-triene and mercury in eggs of four seabird species from Northern Norway and Svalbard. SFT-report 942/2005.
- Koizumi, A., Yoshinaga, T., Harada, K., Inoue, K., Morikawa, A., Muroi, J., Inoue, S., Eslami, B., Fujii, S., Fujimine, Y., Hachiya, N., Koda, S., Kusaka, Y., Murata, K., Nakatsuka, N., Omae, K., Saito, N., Shimbo, S., Takenaka, K., Takeshita, T., Todoriki, H., Wada, Y., Watanabe, T. and Ikeda, M. 2006. Assessment of human exposure to polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Japan using archived samples from the early 1980s and mid-1990s. *Environnemental Res.* Accepted for publication December 2004, still 'in press' when accessed at [www.elsevier.com/locate/envres](http://www.elsevier.com/locate/envres) in June 2006.
- Kuriyama, S.N., Talsness, C.E., Grote, K. and Chahoud, I. 2005. Developmental exposure to low dose PBDE-99: effects on male fertility and neurobehavior in rat offspring. *Environnemental Health Perspectives* 113(2):149-54.
- Law, R. J., Alaee, M., Allchin, C.R., Boon, J.P., Lebeuf, M., Lepom, P. and Stern, G.A. 2003. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and brominated flame retardants in wildlife. *Environnement International* 29: 757-770.

- Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J. and de Wit, C.A. 2005. Levels and Trends of Brominated Flame Retardants in European and Greenland Environments. *Chemosphere* 64: 187-208.
- Lee, R.G.M., Thomas, G.O. and Jones, K.C. 2004. PBDEs in the Atmosphere of Western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38: 699-706.
- Lindberg, P., Sellström, U., Häggberg, L. and de Wit, C.A. 2004. Higher Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane Found in Eggs of Peregrine Falcons (*Falco peregrinus*) Breeding in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 38: 93-96.
- Lithner, G., Holm, K. and Ekström, C. 2003. Metaller och organiska miljögifter i vattenlevande organismer och deras miljö i Stockholm 2001. ITM Rapport 108, 87 pp., Institute of Applied Environmental Research (ITM), Stockholm University, Stockholm, Sweden, ISBN 91-631-3758-5 (in Swedish).
- López, D., Athanasiadou, M. and Athanassiadis, I. 2004. A preliminary study on PBDEs and HBCD in blood and milk from Mexican women. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Magnusson, K., Agrenius, S. and Ekelund, R. 2003. Distribution of a tetrabrominated diphenyl ether and its metabolites in soft-bottom sediment and macrofauna species. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 255: 155-170.
- Marsch, G., Athanasiadou, M., Bergman, Å. and Asplund, L. 2004. Identification of Hydroxylated and Methoxylated Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Sea salmon (*Salmo salar*) Blood. *Environ. Sci. Technol.* 38: 10-18.
- Matcheko, N., Tysklind, M., de Wit, C., Bergek, S., Andersson, R. and Sellström, U. 2002. Application of sewage sludge to arable land – soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls, and their accumulation in earth worms. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 2515-2525.
- Meerts, I.A., Letcher, R.J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, A., Lemmen, J.G., van der Burg, B. and Brouwer, A. 2001. *In vitro* estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol A compounds. *Environ. Health Perspect.* 109(4): 399-407.
- Moche, W. and Thanner, G. 2004. Levels of PBDE in effluents and sludge from sewage treatment plants in Austria. Proceedings of the Third International Workshop on Brominated Flame Retardants BFR2004, Toronto, Canada, June 6-9 2004. pp. 167-170.
- Morf, L.S., Tremp, J., Huber, Y., Stengele, M. and Zenegg, M. 2005. Brominated flame retardants in waste electrical and électroniques equipment: substance flow in a recycling plant. *Environ. Sci. Technol.* 39: 8691-8699.
- Muir, D.C.G., Backus, S., Derocher, A.E., Dietz, R., Evans, T.J., Gabrielsen, G.W., Nagy, J., Norström, R.J., Sonne, C., Stirling, I., Taylor, M.K. and Letcher, R. J. 2006. Brominated flame retardants in polar bears (*Ursus maritimus*) from Alaska, the Canadian Arctic, East Greenland, and Svalbard. *Environ. Sci. Technol.* 40: 449-455.

- Norström, R.J., Simon, M., Moisey, J., Wakeford, B. and Weseloh, D.V.C. 2002. Geographical Distribution (2000) and Temporal Trends (1981-2000) of Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Guillemot Eggs from Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5496-5501.
- Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzén, K. and Sellström, U. 1992. Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediments and sewage sludge. *Chemosphere*, 24: 1721-1730.
- Päpke, O., Bergman, Å., Fürst, P., Meironyté, G.D., and Herrmann, T. 2001. Determination of PBDEs in human milk from the United States - comparison of results from three laboratories. *Organohalogen Compounds*. 52: 197-200.
- Palm, A. 2001. The Environmental Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in the centre of Stockholm – Assessment of Using a Multimedia Fugacity Model. Master of Science Thesis, Umeå Universitat.
- Palm, A., Cousins, I.T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalf, C. and Alae, M. 2002. Assessing the Environmental Fate of Chemicals of Emerging Concern: A Case Study of the PBDEs. *Environ. Poll.* 117: 195-213.
- Peltola, J. and Ylä-Mononen, L. 2001. Pentabromodiphenyl ether as a global POP. *TemaNord 2001*, vol. 579. Copenhagen: Nordic Council of Ministers; ISBN 92-893-0690-4: 78 pp.
- Prevedouros, K., Jones, K.C. and Sweetman, A.J. 2004a. European-Scale Modelling of Concentrations and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Pentabromodiphenyl ether Product. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5993-6001.
- Prevedouros, K., Jones, K.C. and Sweetman, A.J. 2004b. Estimation of the Production, Consumption, and Atmospheric Emissions of Pentabrominated Diphenyl Ethers in Europe Between 1970 and 2000. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3224-3231.
- Ramu, K., Kajiwara, N., Tanabe, S., Lam, P.K.S. and Jefferson, T.A. 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Hong Kong waters: Levels, profiles and distribution. *Marine Poll. Bull.* 51: 669-676.
- Reistad, T., Mariussen, E. and Fonnum, F. 2002. The effects of polybrominated flame retardants on cell death and free radical formation in cerebellar granule cells. *Organohalogen Compd* 57: 391-394.
- Reistad, T. and Mariussen, E. 2005. A commercial mixture of the brominated flame retardant pentabrominated diphenyl ether (DE-71) induces respiratory burst in human neutrophil granulocytes *in vitro*. *Toxicol. Sci.* 87: 57-65.
- Ryan, J.J., Patry, B., Mills, P. and Beaudoin G. 2002. Recent trends in levels of brominated diphenyl ethers (BDEs) in human milks from Canada. *Organohalogen Compounds*. 58: 173-176.

- Ryan, J.J. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human milk; occurrence worldwide. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Sand, S., von Rosen, D., Eriksson, P., Fredriksson, A., Viberg, H., Victorin, K. and Filipsson, A.F. 2004. Dose-response modeling and benchmark calculations from spontaneous behaviour données on mice neonatally exposed to 2,2',4,4',5-pentabromodiphényléther. *Toxicol. Sci.* 81: 491-501.
- Schechter, A., Pöpke, O., Tung, K-C., Staskal, D. and Birnbaum, L. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers Contamination of United States Food. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5306-5311.
- Schechter, A., Pöpke, O., Harris, T.R., Tung, K-C., Musumba, A., Olson, J. and Birnbaum, L. 2006. Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Levels in an Expanded market basket Survey of United States (US) Food and Estimated PBDE Intake by Age and Gender. *Environ. Health Perspectives*. Doi:10.1289/ehp.9121 (prepublication viewed online 13 July 2006).
- ter Schure, A.F.H. and Larsson, P. 2002. Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skåne, Lund). *Atmos. Environ.* 36: 4015-4022.
- ter Schure, A.F.H., Larsson, P., Agrell, C., and Boon, J.P. 2004a. Atmospheric Transport of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls to the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1282-1287.
- ter Schure, A.F.H., Agrell, C., Bokenstrand, A., Sveder, J., Larsson, P. and Zegers, B.N. 2004b. Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant. II: atmospheric deposition. *Atmos. Environ.* 38: 5149-5155.
- Sellström, U. 1996. PBDEs in the Swedish environment. Licentiate Thesis, Institute of Applied Research, Stockholm University.
- Sellström, U., Bignert, A., Kierkegaard, A., Häggberg, L., de Wit, C.A., Olsson, M. and Jansson, B. 2003. Temporal Trend Studies on Tetra- and Pentabrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Guillemot Eggs From the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5496-5501.
- Shoeib, M., Harner, T., Ikonou, M. and Kannan, K. 2004. Indoor and Outdoor Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1313-1320.
- Siddiqi, M.A., Laessig, R.H. and Reed, K.D. 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): new pollutants – old diseases. *Clin Med Res.* 1(4):281-90.
- Sinkkonen, S., Rantalainen, A.-L., Paasivirta, J. and Lahtiperä, M. 2004. Polybrominated methoxy diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in fish and guillemot of Baltic, Atlantic and Arctic environments. *Chemosphere* 56: 767-775.
- Sjödin, A., Patterson, D.G. and Bergman Å. 2003. A review on human exposure to brominated flame retardants – particularly polybrominated diphenyl ethers. *Environ. Int.* 29: 829-839.

Sjödén, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E. and Bergman, A. 1999. Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environ. Health perspectives* 107: 643-648.

Stapleton, H.M., Letcher, R.J. and Baker, J.E. 2004. Debrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Environ. Sci. Technol.* 38: 1054-1061.

Stapleton, H.M., Dodder, N.G., Offenber, J.H., Schantz, M.M. and Wise, S.A. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in House Dust and Clothes Dryer Lint. *Environ. Sci. Technol.* 39: 925-931.

Stoker, T.E., Laws, S.C., Crofton, K.M., Hedge, J.M., Ferrell, J.M. and Cooper, R.L. 2004. Assessment of DE-71, a commercial polybrominated diphenyl ether (PBDE) mixture, in the EDSP male and female pubertal protocols. *Toxicol Sci.* 78(1): 144-55.

Stoker, T.E., Cooper, R.L., Lambright, C.S., Wilson, V.S., Furr, J. and Gray, L.E. 2005. *In vivo* and *in vitro* anti-androgenic effects of DE-71, a commercial polybrominated diphenyl ether (PBDE) mixture. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 207(1): 78-88.

Strandberg, B., Dodder, N.G., Basu, I. and Hites, R.A. 2001. Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers and Other Organohalogen Compounds in Great Lakes Air. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1078-1083.

Swiss Agency for the Environment. 2002. Environmentally hazardous substances: Selected polybrominated flame retardants, PBDE and TBBPA – Substance flow analysis. *Environnemental series No. 338.*

Sørmo, E.G., Salmer, M.P., Jenssen, B.M., Hop, H., Bæk, K., Kovacs, K.M., Lydersen, C., Falk-Petersen, S., Gabrielsen, G.W., Lie, E. and Skaare, J.U. 2006. Biomagnification of brominated flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway. Accepted for publication in *Environnemental Toxicology and Chemistry*.

Talsness, C.E., Shakibaei, M., Kuriyama, S.N., Grande, S.W., Sterner-Kock, A., Schnitker, P., de Souza, C., Grote, K. and Chahoud, I. 2005. Ultrastructural changes observed in rat ovaries following *in utero* and lactational exposure to low doses of a polybrominated flame retardant. *Toxicol. Lett.* 157(3):189-202.

Thomas, G.O., Moss, S.E.W., Asplund, L. and Hall, A.J. 2005. Absorption of decabromodiphenyl ether and other organohalogen chemicals by grey seals (*Halichoerus grypus*). *Environ. Pollut.* 133: 581-6.

Thomsen, C., Frøshaug, M., Becher, G., Kvale, H.E., Knutsen, H., Alexander, J., Bergsten, C. and Meltzer, H.M. 2004. PBDEs in serum from persons with varying consumption of fish and game. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.

Thomsen, C., Liang, V., Frøshaug, M. and Becher, G. 2005. Levels of brominated flame retardants in human samples from Norway through three decades. *Organohalogen Compounds.* 67: 658-661.

- Thron, K.U., Bruhn, R. and McLachlan, M.S. 2004. The influence of age, sex, body-condition, and region on the levels of PBDEs and toxaphene in harbour porpoises from European waters. *Fresenius Environ. Bull.* 13: 146-155.
- Timme-Laragy, A.R., Levin, E.D. and Di Giulio, R.T. 2006. Developmental and behavioural effects of embryonic exposure to the polybrominated diphenyl ether mixture DE-71 in the killfish (*Fundulus heteroclitus*). *Chemosphere* 62: 1097-1104.
- Ueno, D., Kajiwara, N., Tanaka, H., Subramanian, A., Fillmann, G., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., Muchitar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K. and Tanabe, S. 2004. Global Pollution Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers Using Skipjack Tuna as a Bioindicator. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2312-2316.
- Van der Goon, D., van het Bolscher, M., Visschedijk, A.J.H. and Zandveld, P.Y.J. 2005. Study to the effectiveness of the UNECE persistent organic pollutants protocol and cost of possible additional measures. Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the POP protocol. TNO-report 2005/194.
- VCCEP. 2003. US Voluntary Children's Chemical Evaluation Program. 2003. Tier 1 Assessment of the Potential Health Risks to Children Associated With Exposure to the Commercial Pentabromodiphenyl ether Product, prepared for Great Lakes Chemical Corporation.
- VCCEP. 2005. US Voluntary Children's Chemical Evaluation Program (VCCEP), Summary of Tier 1 Hazard Assessment, document 25 August 2005, accessed July 2006. <http://www.epa.gov.chemrtk/vccep/pubs/finalpenoct.pdf>.
- Verreault, J., Gabrielsen, G.W., Letcher, R.I., Muir, D.C.G., and Chu, S. 2004. New and established organohalogen contaminants and their metabolites in plasma and eggs of glaucous gulls from Bear Island. SPFO-Report: 914/2004.
- Verreault, J., Gabrielsen, G.W., Chu, S., Muir, D.C.G., Andersen, M., Hamaed, A. and Letcher, R.I. 2005. Flame Retardants and Methoxylated and Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers in Two Norwegian Arctic Top Predators: Glaucous Gulls and Polar Bears. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6021-6028.
- Viberg, H., Fredriksson, A. and Eriksson, P. 2002. Neonatal exposure to the brominated flame retardant 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether causes altered susceptibility in the cholinergic transmitter system in the adult mouse. *Toxicol. Sci.* 67: 104-7
- Viberg, H., Fredriksson, A. and Eriksson, P. 2004. Investigation of strain and/or gender differences in developmental neurotoxic effects of polybrominated diphenyl ethers in mice. *Toxicol. Sci.* 81: 344-53.
- VKM 2005. Vitenskapskomiteen for mattrygghet (Norwegian Scientific Comité for food safety.) Utalelse fra faggruppen for forurensninger, naturlige toksiner og medisinrester i matkjeden. Risikovurdering av PBDE. 04/504.

- Vives, I., Grimalt, J.O., Lacorte, S., Guillamón, M., Barceló, D. and Rosseland, B.O. 2004. Polybromodiphenyl Ether Flame Retardants in Fish from Lakes in European High Mountains and Greenland. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2338-2344.
- Voorspoels, S., Covaci, A. and Schepens, P. 2003. Polybrominated Diphenyl Ethers in Marine Species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary: Levels, Profiles and Distribution. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4348-4357.
- Vorkamp, K., Christensen, J.H., Glasius, M. and Riget, F.R. 2004a. Persistent halogenated compounds in black guillemots (*Cephus grylle*) from Greenland – levels, compound patterns and spatial trends. *Mar. Pollut. Bull.* 48: 111-121.
- Vorkamp, K., Christensen, J.H. and Riget, F.R. 2004b. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine compounds in biota from the marine environment of East Greenland. *Sci. Total Environ.* 331: 143-155.
- Vorkamp, K., Thomsen, M., Falk, K., Leslie, H., Møller, S. and Sørensen, P.B. 2005. Temporal Development of Brominated Flame Retardants in Peregrine Falcon (*Falco peregrinus*) Eggs from South Greenland (1986-2003). *Environ. Sci. Technol.* 39: 8199-8206.
- Vulykh, N., Dutchak, S., Mantseva, E. and Shatalov, V. 2004. EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on persistent organic pollutants. New Substances: Model assessment of potential for long-range transboundary atmospheric transport and persistence of PentaBDE. EMEP MSC-E Information Note 10/2004. Metrological Synthesizing Centre-East.
- Wang, D., Cai, Z., Jiang, G., Leung, A., Wong, M.H. and Wong, W.K. 2005. Determination of polybrominated diphenylethers in soil and sediment from an electronics waste recycling facility. *Chemosphere* 60: 810-816.
- Washington State Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Chemical Action Plan: Draft Final Plan, December 1, 2005.
- Weber, R. and Kuch, B. 2003. relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environ. Int.* 29: 699-710.
- Weiss, J., Meijer, L., Sauer, P., Lindeholm, L., Athanasiadis, I. and Bergman, Å. 2004. PBDE and HBCDD levels in blood from Dutch mothers and infants. The third international workshop on brominated flame retardants, BFR 2004.
- Wilford, B.H., Shoeib, M., Harner, T., Zhu, J. and Jones, K.C. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Dust in Ottawa, Canada: Implications for Sources and Exposure. *Environ. Sci. Technol.* 39(18): 7027-7035.
- Wolkers, H., van Bavel, B., Derocher, A.E., Wiig, Ø., Kovacs, K.M., Lydersen, C. and Lindström, G. 2004. Congener-Specific Accumulation and Food Chain Transfer of Polybrominated Diphenyl Ethers in Two Arctic Food Chains. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1667-1674.

Xin-Ming Wang, Ding, X., Mai, B-X., Xie, Z-Q., Xiang, C-H., Sun, L-G., Sheng, G-Y., Fu, J-M. and Zeng, E.Y. 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in Airborne Particulates Collected During a Research Expedition from the Bohair Sea to the Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 39: 7803-7809.

Zegers, B.N., Lewis, W.E. and Boon, J.P. 2000. Levels of Some Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants in Dated Sediment Cores. *Organohalogen Compounds*, 47: 229-232.

Zegers, B.N., Lewis, W.A., Booij, K., Smittenberg, R.H., Boer, W., de Boer, J. and Boon, J.P. 2003. Levels of polybrominated diphenyl ether flame retardants in sediment cores from Western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3803-3807.

Zennegg, M., Kohler, M., Gerecke, A.C. and Schmid, P. 2003. Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere* 51: 545-553.

Zhou, T., Ross, D.G., DeVito, M.J. and Crofton, K.M. 2001. Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. *Toxicol. Sci.* 61: 76-82.

Zhou, T., Taylor, M.M., De Vito, M.J. and Crofton, K.M. 2002. Developmental exposure to brominated diphenyl ethers results in thyroid hormone disruption. *Toxicol. Sci.* 66: 105-116.

---