

Présence de retardateurs de flamme bromés (RFB), nouveaux ou émergents, dans les denrées alimentaires : état actuel de la législation européenne

Gauthier Epe, Georges Scholl, Edwin de Pauw et Jean-François Focant
CART University of Liège, Allée de la Chimie 3, B-6c Sart-Tilman, B-4000 Liège, Belgique



Les RFB déjà bien connus

Les retardateurs de flamme bromés (RFB) sont des produits chimiques d'origine anthropique utilisés dans le but d'augmenter le caractère ignifuge des matériaux. Ces composés organiques bromés ont commencé à être produits de manière industrielle au début des années 1970 et leur volume cumulé de production actuel dépasse les 400.000 tonnes/an [1]. Ils sont en grande partie utilisés dans l'industrie électronique, principalement dans les cartes de circuits imprimés des produits électroniques, dans les connecteurs et câbles ou composés tels que les protections en plastique (ex. : télévision, ordinateurs) mais ils sont aussi utilisés dans les tapis, le rembourrage, l'ameublement et la peinture.

leiden worden het vaakst gebruikt. Deze gebromeerde vlamvertragers kunnen uitloggen of verdampen uit de



Les RFB sont incorporés soit en tant qu'additif (mélangés à un polymère), comme c'est le cas des polybromodiphényléthers (PBDE), des polybromobiphényles (PBB) et des hexabromocyclododécane (HBCDD), soit en tant que réactif (liés de manière covalente à un polymère), comme c'est le cas du tétrabromobisphénol A (TBBPA). Les PBB, PBDE, HBCDD, TBBPA et leurs dérivés sont les plus couramment utilisés. Ces RFB peuvent migrer ou s'évaporer des produits dans lesquels ils sont incorporés. On a découvert qu'ils étaient omniprésents dans les zones reculées, que ce soit dans des échantillons abiotiques ou des échantillons de biote, ce qui prouve que ces substances sont persistantes dans l'environnement, incluant la propagation à longue distance dans l'environnement, la bioaccumulation dans les aliments aquatiques et terrestres et dans le biote humain. En 2009, les HexaBB, congénères BDE 47, 99, 153, 154, 175 et 183 ont été classés comme nouveaux polluants organiques persistants (POP) par la convention de Stockholm ; en 2013, les HBCDD ont aussi été ajoutés à la liste des nouveaux POP. Cela a donné lieu à l'interdiction de la production et de l'utilisation de certaines formulations de ces RFB.

Afin d'évaluer le besoin (ou non) de mesures réglementaires, la Commission européenne a demandé à l'Autorité européenne de Sécurité des Aliments (EFSA) de préparer un avis scientifique sur les risques pour la santé humaine qui sont liés à la présence de RFB dans les denrées alimentaires. Le groupe scientifique sur les contaminants dans les denrées alimentaires a adopté plusieurs avis scientifiques sur les différents types de RFB entre 2010 et 2012 [2,3,4,5,6]. L'EFSA a conclu que les RFB les plus importants (congénères BDE 28, 47, 100, 153, 154, 183, et 209 ; congénère BB 153 ; HBCDD α,β,γ isomères ; TBBP-A) doivent faire l'objet d'un plan de surveillance basé sur la faisabilité analytique de mesurer, dans des laboratoires accrédités, leur taux d'occurrence dans l'alimentation humaine et animale. La Commission européenne a adopté une recommandation (2014/118/UE) stipulant que les États membres doivent réaliser le monitoring des RFB au cours des années 2014 et 2015 pour une large variété d'aliments reflétant les habitudes alimentaires [7]. Les méthodes d'analyse doivent atteindre une limite de quantification (LOQ) inférieure ou égale à 0,01 ng/g de poids frais pour les PBDE et les HBCDD, alors qu'une LOQ inférieure ou égale à 0,1 ng/g de poids frais est acceptée pour les TBBP-A et ses dérivés.

RFB émergents et nouveaux RFB

Outre ces 'RFB déjà bien connus', une série de RFB moins connus et moins étudiés ont été classés comme « émergents » ou « nouveaux » [8]. Selon le rapport de l'EFSA sur ces nouvelles catégories de RFB ainsi que sur la base de la publication scientifique de Bergman et collaborateurs [9], les RFB émergents sont définis comme des produits chimiques utilisés en tant que retardateurs de flammes et qui ont été identifiés comme des produits chimiques d'origine anthropique présents dans tout milieu environnemental, dans les aliments, chez les animaux sauvages ou chez l'homme. Les nouveaux RFB sont définis comme des produits chimiques utilisés en tant que retardateurs de flammes, et dont la présence est confirmée dans des matériaux et/ou des marchandises en concentrations supérieures à 0,1% mais qui n'ont pas été identifiés dans des échantillons environnementaux, dans des denrées alimentaires, chez des animaux sauvages ou chez l'homme. Ces deux groupes de RFB englobent respectivement 17 et 10 composés individuels. La liste complète est disponible dans le rapport de l'EFSA [8]. Il est plutôt difficile d'estimer précisément la production de ces nouveaux RFB. Le rapport publié par Harju et collaborateurs estime le volume total de production à environ 180.000 tonnes/an [10]. Concernant les méthodes d'analyse, le rapport de l'EFSA mettait en avant le manque de méthodes d'analyse spécifiques pour nombre de ces RFB. Toutefois, parmi la liste, la recommandation 2014/118/UE de la Commission demandait d'effectuer des analyses du tris(2,3-dibromopropyl) phosphate (TDBPP), du N,N'-éthylènebis(tétrabromophthalimide) (EBTEBPI), de l'hexabromocyclododécane (HBCYD), du bis(2-éthylhexyl) tétrabromophthalate (BEH-TEBP), du 2-éthylhexyl 2,3,4,5-tétrabromobenzoate (EH-TBB) et du dibromonéopentylglycol (DBNPG) dans le poisson et les autres produits de la mer, la viande et les produits carnés, les graisses et huiles animales et végétales, le lait et les produits laitiers, les œufs et les ovoproduits ainsi que les aliments pour nourrissons et pour enfants en bas âge [7]. Une limite de quantification inférieure ou égale à 1 ng/g de poids frais est exigée pour ces RFB. Il convient de noter que les défis analytiques afin de développer des méthodes adéquates sont ici bien plus complexes que lorsque les méthodes ont été développées il

y a quelques années pour les RFB déjà bien connus, comme les PBDE. Une large variété d'approches analytiques sont nécessaires pour l'extraction et la purification des échantillons ainsi que pour l'analyse instrumentale [11]. De plus, un nombre limité d'étalons sont disponibles pour les nouveaux RFB et les RFB émergents, y compris quelques étalons marqués au ¹³C pour la quantification par dilution isotopique au moyen de techniques basées sur la LC-MS (chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse) ou sur la GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse), mais ils ne sont pas suffisants. Une large série d'étalons et de matériaux de référence doit être développée.

Des rapports, des avis et des publications scientifiques ont révélé et identifié un certain nombre de lacunes en matière de recherche concernant les aspects analytiques, les questions environnementales, les teneurs dans les aliments, les caractéristiques physico-chimiques, les risques toxicologiques et l'exposition humaine à ces nouveaux RFB et RFB émergents. Des études et des projets de recherche doivent être entrepris pour rassembler des données expérimentales supplémentaires. Dans ce contexte, une récente publication évoquait de possibles préoccupations concernant la présence de déchloranes (Déchloranes Plus, Déchloranes 602, Déchloranes 603, Déchloranes 604, et Chlordane Plus) dans des échantillons de sérum humain provenant d'Europe de l'Ouest [12]. Malgré le fait que ces RF chlorés et chloro-bromés mélangés n'ont jamais été produits en Europe, ils ont été mesurés à des niveaux plus élevés que la plupart des PBDE. Les déchloranes ont par ailleurs été détectés dans des denrées alimentaires belges à un niveau pg/g de graisse, correspondant à une dose journalière estimée à plus de 100 pg [13]. Comme nous savons très peu de choses sur la toxicité de ces composés, ces rapports ne démontrent pas encore le besoin d'un contrôle régulier des denrées alimentaires et des aliments pour animaux mais ils mettent au moins les déchloranes en évidence, comme faisant partie des prochaines cibles possibles.

Références :

- (1) Eljarrat E, Barcelo, Brominated Flame Retardants, New York : Springer 2011
- (2) Scientific Opinion on Polybrominated Biphenyls (PBBs) in Food. *EFSA Journal* 2010; 8(10):1789. [151 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2010.1789.
- (3) Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. *EFSA Journal* 2011; 9(5):2156. [274 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2011.2156.
- (4) Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in Food. *EFSA Journal* 2011; 9(7):2296. [118 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2011.2296.
- (5) Scientific Opinion on Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and its derivatives in food. *EFSA Journal* 2011; 9(12):2477. [61 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2011.2477.
- (6) Scientific Opinion on Brominated Flame Retardants (BFRs) in Food: Brominated Phenols and their Derivatives. *EFSA Journal* 2012; 10(4):2634. [42 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2012.2634.
- (7) Commission Recommendation 2014/118/EU of 3 March 2014, Official Journal of the European Union
- (8) Scientific Opinion on Emerging and Novel Brominated Flame Retardants (BFRs) in Food. *EFSA Journal* 2012; 10(10):2908. [125pp.] doi:10.2903/j.efsa.2012.2908.
- (9) Bergman A, Ryden A, Law R. J., de Boer J., Covaci A., Alaee M., Birnbaum L., Petreas M., Rose M., Sakai S., Van den Eede N., van der Veen I., *Environment International* 49 (2012) 57-82
- (10) Harju M, Heimstad ES, Herzke D, Sandanger T, Posner S, Wania F. Report 2462. Oslo, Norway: Norwegian Pollution Control Authority; 2009. 113.
- (11) Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A., Ali N., Law R.J., Herzke D., de Wit C. A., *Environment International*, 37 (2011), 532-556.
- (12) Brasseur C., Pirard C., Scholl G., De Pauw E., Viel J-F., Shen L., Reiner E.J., Focant J-F., *Environment International*, 65 (2014), 33-40.
- (13) L'Homme B., Calaprice C., Calvano C., Zamboni C., Leardi R., Focant J-F., *Chemosphere*, 139 (2015), 525-533.

G.Eppe@ulg.ac.be

