

HEXABROMOCYCLODODECANE

Dernière mise à jour : 13/04/2011

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

A. GOUZY : AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : 51 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

HEXABROMOCYCLODODECANE

SOMMAIRE

1	GENERALITES	3
1.1	DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES	3
1.2	RÉGLEMENTATIONS	5
1.3	VALEURS LIMITES D'EXPOSITION ET NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE	7
1.4	AUTRES TEXTES.....	8
1.5	CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE.....	10
1.6	TOXICITE	12
1.7	SOURCES DE HBCDD.....	12
2	PRODUCTION ET UTILISATIONS	13
2.1	PRODUCTION ET VENTE	13
2.2	SECTEURS D'UTILISATION	14
3	REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	18
3.1	GENERALITES	18
3.2	EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES.....	19
3.3	EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES	19
3.4	EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES	19
3.5	EMISSIONS VERS LES EAUX	21
3.6	AUTRES EMISSIONS DIFFUSES	23
4	DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	25
4.1	COMPORTEMENT DE L'HBCDD DANS L'ENVIRONNEMENT	25
4.2	PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	26
5	PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	35
5.1	REDUCTION DES EMISSIONS DU SECTEUR DE L'ISOLATION (polystyrène EPS OU XPS).....	35
5.2	REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DU « POLYSTYRENE CHOC » OU « HIPS »	38
5.3	REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DU TEXTILE	41
5.4	AUTRES INFORMATIONS SUR LA SUBSTITUTION	43
6	CONCLUSION	46
7	LISTE DES ABREVIATIONS	47
8	BIBLIOGRAPHIE.....	48

HEXABROMOCYCLODODECANE

1 GENERALITES

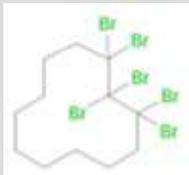
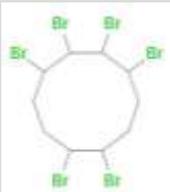
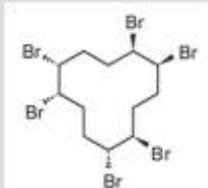
1.1 DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

Le HBCDD est un groupe de molécules qui comprend les Hexabromocyclododecane et les principaux diastéréoisomères¹ (α - HBCDD, β -HBCDD, γ -HBCDD) présentés dans le Tableau 1 ci-après.

¹ Des diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères : ce sont des molécules qui ont le même enchaînement d'atomes, mais qui ne sont ni superposables, ni image l'une de l'autre dans un miroir.

HEXABROMOCYCLODODECANE

Tableau 1. Caractéristiques principales des substances du groupe des HBCDD
(Commission Européenne, 2009b; CRCI, 2010).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique
HBCDD 	25637-99-4	247-48-4	1,1,2,2,3,3-Hexabromocyclododecane	Solide blanc sans odeur
HBCDD C ₁₂ H ₁₈ Br ₆ 	3194-55-6	221-695-9	1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane	Point de fusion compris entre 172-184°C et 201-205°C
α-hexabromocyclododecane 	134237-50-6		α-HBCDD	Point de fusion entre 179–181 °C
β-hexabromocyclododecane 	134237-51-7		β-HBCDD	Point de fusion entre 170–172 °C
γ-hexabromocyclododecane 	134237-52-8		γ-HBCDD	Point de fusion entre 207–209 °C

HEXABROMOCYCLODODECANE

Il existe théoriquement seize stéréo-isomères² possibles du HBCDD ; six paires énantiomériques³ et quatre formes méso⁴. On trouve cependant dans les mélanges commerciaux d'HBCDD principalement les six paires énantiomériques, à savoir α -, β - et γ -HBCDD, l'isomère prédominant étant le γ -HBCDD (Law *et al.*, 2005).

1.2 RÉGLEMENTATIONS

1.2.1 TEXTES GÉNÉRAUX

Le **règlement (CE) n° 143/2011** de la Commission du 17 février 2011 modifie l'annexe XIV du règlement (CE) n° 1907/2006 du 13 janvier 2010 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH). Ce nouveau règlement inscrit l'HBCDD comme substance soumise à autorisation⁵ sans exemption d'usage du fait de son caractère PBT⁶. En outre, ce texte indique respectivement les 21/02/2014 et 21/08/2015 comme date limite pour l'introduction des demandes et date d'expiration⁷.

Le **règlement n° 2592/2001 du 28/12/01** impose aux fabricants ou aux importateurs de certaines substances prioritaires de fournir des informations et de procéder à des essais complémentaires conformément au règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances existantes. L'HBCDD fait partie de ces substances.

L'HBCDD n'est pas cité dans la stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens. Cette substance n'est pas listée dans l'annexe I du **règlement 689/2008** relatif à l'export et à l'import de substances dangereuses.

² Les stéréo-isomères sont des molécules possédant la même formule semi-développée, mais qui ont un arrangement différent dans l'espace (position relative des atomes d'une molécule).

³ Des énantiomères sont des molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais non-superposables.

⁴ La mésomérie désigne une délocalisation d'électrons dans les molécules conjuguées, que l'on représente par une combinaison virtuelle de structures aux électrons localisés appelées mésomères.

⁵ Selon le site internet Europa, synthèses de la législation de l'UE, « Les substances extrêmement préoccupantes peuvent être soumises à l'autorisation de la Commission en vue d'utilisations particulières. L'objectif est de garantir que les risques liés à ces substances sont valablement maîtrisés et que ces substances sont progressivement remplacées par d'autres substances ou technologies appropriées lorsque cela est économiquement et techniquement viable. »
http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/chemical_products/l21282_fr.htm

⁶ PBT : Persistent, bioaccumulative, toxic chemical.

⁷ Cf . http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_fr.htm

HEXABROMOCYCLODODECANE

Dans l'annexe de l'Arrêté du 30/06/09 relatif à la procédure d'enregistrement et de déclaration au registre national pour les équipements électriques et électroniques prévu à l'article R. 543-202 du code de l'environnement, et abrogeant l'arrêté du 13 mars 2006 relatif à la procédure d'inscription et aux informations figurant au registre national des producteurs prévu à l'article 23 du décret n° 2005-829 du 20 juillet 2005 relatif à la composition des équipements électriques et électroniques et à l'élimination des déchets, il est indiqué que certains composants devront faire l'objet d'une déclaration dont les matières plastiques contenant des retardateurs de flamme bromés⁸, dont l'HBCDD fait partie.

A noter que lors de ce travail :

- nous n'avons pas d'identifié de règles générales de sécurité (comme la directive 89/106/CE concernant les produits de construction ou la directive 92/59/CE relative aux produits) mentionnant l'utilisation de retardateur de flamme comme l'HBCDD. Ces règles font le plus souvent état d'objectifs en termes de prévention d'incendie ou de limitation des conséquences du feu.
- nous n'avons pas approfondi la consultation des normes relatives aux produits d'ameublement ou de construction, normes pouvant évoquer l'utilisation de retardateurs de flamme.

1.2.2 SEUILS DE REJETS ANNUELS POUR LES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de réglementation spécifique à l'HBCDD.

1.2.3 EMISSIONS ET SURVEILLANCES DES ICPE

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de réglementation spécifique à l'HBCDD.

1.2.4 LABEL ECOLOGIQUE

Créé en 1992, l'Eco-label européen est le seul label écologique officiel européen utilisable dans tous les pays membres de l'Union Européenne. Il a été institué par le règlement (CEE)

⁸ Les retardateurs de flamme bromés (RFB) forment un groupe varié de composés organiques bromés utilisés pour prévenir la combustion et/ou retarder la propagation du feu dans divers plastiques, textiles ou autres matériaux. On recense plus de 70 composés ou groupes bromés employés comme retardateurs de flamme, mais trois groupes chimiques dominent les usages courants ; les diphenyléthers polybromés (PBDE), l'hexabromocyclododécane (HBCD) et les bisphénols bromés (le TBBP-A en particulier).

HEXABROMOCYCLODODECANE

n° 880/92 du Conseil du 23 mars 1992, publié dans le JOCE du 11 avril 1992. L'HBCDD n'est pas explicitement cité dans les différentes décisions de la Commission établissant les critères écologiques, néanmoins certains retardateurs de flamme (comme les polybromodiphényléthers) le sont.

1.2.5 REGLEMENTATION AYANT TRAIT AUX DECHETS

La **Directive n° 2002/96/CE du 27/01/03** relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) ainsi que l'**Arrêté du 23/11/05** relatif aux modalités de traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques prévues à l'article 21 du décret n° 2005-829 du 20 juillet 2005 relatif à la composition des équipements électriques et électroniques et à l'élimination des déchets issus de ces équipements indiquent qu'« Au minimum les substances, préparations et composants ci-après doivent être retirés de tout déchet : [...]matières plastiques contenant des retardateurs de flamme bromés ». Ainsi, cette directive exige la séparation de tous les plastiques contenant des ignifugeants bromés (y compris l'HBCDD) des pièces d'équipement préalablement à leur élimination, leur récupération ou leur recyclage. L'élimination ou la récupération de tels plastiques doivent être effectuées d'une manière saine pour l'environnement (conformément à l'article 4 de la directive 75/442/CEE du Conseil).

1.3 VALEURS LIMITES D'EXPOSITION ET NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

Concernant la France, lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de valeurs utilisées en milieu de travail ou pour la population générale pour l'HBCDD. De plus, nous n'avons pas identifié de réglementation spécifique à cette substance au niveau de norme de qualité environnementale.

HEXABROMOCYCLODODECANE

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

L'HBCDD ne fait pas partie des substances pertinentes au titre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau nommée RSDE⁹.

Un classement des polluants de l'air intérieur¹⁰ a été effectué sur des critères de toxicité à court et long terme, les niveaux d'exposition observés, la traçabilité de certaines sources ainsi que sur la fréquence d'apparition des polluants dans les logements. Les travaux ont abouti à une classification des substances en quatre classes : 7 substances « hautement prioritaires » (Groupe A), 12 substances « très prioritaires » (Groupe B), 51 substances « prioritaires » (Groupe C) parmi lesquelles figure l'HBCDD, 22 substances « non prioritaires » (Groupe D), 8 substances « inclassables » (Groupe I).

1.4.2 AUTRES TEXTES

L'HBCDD n'est pas mentionné dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau.

Au niveau international, un certain nombre de textes concernent cette substance. Le paragraphe ci-après, sans se vouloir exhaustif, présente les réglementations extra-françaises nous étant apparues comme majeures.

En Europe :

- ✓ L'HBCDD fait partie du groupe des retardateurs de flamme bromés de la **liste de substances prioritaires** établie par la Commission de la Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-est (Commission OSPAR¹¹).
- ✓ Pour l'Union européenne, l'HBCDD fait partie des substances PBT (persistantes, bioaccumulables et toxiques) extrêmement préoccupantes visées à l'article 57 d) du règlement REACH (ECHA, 2008b), et fait partie des substances candidates à la procédure d'autorisation.

⁹ Une action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées a été lancée dans chaque région en 2002, dans le cadre de l'opération nationale découlant de la [circulaire du 4 février 2002](http://rsde.ineris.fr/) du ministère chargé de l'environnement. <http://rsde.ineris.fr/>

¹⁰ <http://www.air-interieur.org/oqai.aspx?idarchitecture=8&country=>

¹¹ Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est.

HEXABROMOCYCLODODECANE

- ✓ En Norvège : Les ignifugeants bromés, y compris l'HBCDD, figurent sur la liste nationale des substances d'intérêt prioritaire (2007¹²). L'autorité de contrôle de la pollution de Norvège (SFT) a récemment publié (janvier 2010) une version mise à jour de son plan d'action pour les ignifugeants bromés. Ce plan vise une réduction substantielle des émissions d'ignifugeants bromés à partir de 2010 et leur élimination complète d'ici à 2020. Il porte essentiellement sur cinq ignifugeants bromés, à savoir le pentabromodiphényléther (pentaBDE), l'octabromodiphényléther (octaBDE), le décabromodiphényléther (décaBDE), l'hexabromocyclododécane (HBCDD) et le tétrabromobisphénol A (TBBPA).
- ✓ Au Danemark : Le ministère de l'Environnement a inscrit l'HBCDD ainsi que d'autres ignifugeants bromés sur sa liste de substances indésirables (2004¹³).
- ✓ En Allemagne : L'agence environnementale fédérale classe l'HBCDD comme une substance persistante, fortement bioaccumulable et toxique pour les organismes aquatiques. En conséquence, cette agence prône son élimination graduelle selon un calendrier variable en fonction de chaque utilisation (2008¹⁴).
- ✓ En Suède : L'agence de réglementation des produits chimiques (KEMI) a classifié l'HBCDD dans la base de données PRIO comme une substance à éliminer progressivement, compte tenu de ses propriétés de persistance, de bioaccumulation et de toxicité.

Etats-Unis :

- ✓ L'Environmental Protection Agency est en train d'élaborer un plan d'action relatif à l'HBCDD dans le cadre d'une approche globale visant à améliorer son programme existant de gestion des produits chimiques conformément au Toxic Substances Control Act (USEPA, 2009¹⁵).

Conventions internationales :

- ✓ En décembre 2009, l'Organe exécutif de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance de la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe (CEE-ONU) a jugé que l'HBCDD répondait aux critères relatifs aux POP énoncés dans le Protocole sur les polluants organiques persistants. En 2010, les options

¹² <http://www.miljostatus.no/en/Topics/Hazardous-chemicals/Hazardous-chemical-lists/List-of-Priority-Substances/>

¹³ <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2004/87-7614-477-1/pdf/87-7614-479-8.pdf>

¹⁴ <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse-e/hintergrund/flammschutzmittel.pdf>

¹⁵ <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/ecactionpln.html>

HEXABROMOCYCLODODECANE

de gestion disponibles ont été évaluées en vue de définir un point de départ pour les négociations ultérieures¹⁶.

- ✓ Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants : Lors de la cinquième réunion du Comité d'étude des polluants organiques persistants, en octobre 2009, les membres du Comité ont conclu que l'HBCDD répondait aux critères de l'annexe D de la Convention en matière d'effets nocifs, de persistance, de bioaccumulation et de transport sur de longues distances. Un profil des risques liés à l'HBCDD (annexe E) a été élaboré et fera l'objet de discussions au cours de la prochaine réunion du Comité fin 2010. Si le contenu du profil des risques est accepté, des options de gestion des risques seront élaborées (annexe F)¹⁷.

1.5 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

En France, l'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques est complété par la directive 2004/73/CE de la commission du 29 avril 2004 portant sur la 29^{ème} adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du conseil.

Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et d'étiquetage des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) a été créé. Il est entré en vigueur en France (et dans tous les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009. Ces recommandations internationales ont été mises en œuvre par le règlement « CLP », définissant les nouvelles règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe. Ainsi, le règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP¹⁸ (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances référencées.

L'HBCDD n'est actuellement pas inclus dans l'annexe I de la directive 67/548/CEE ni selon le règlement « CLP ». Néanmoins, une proposition de classification visant à le classer et à l'étiqueter comme substance potentiellement toxique pour la reproduction est actuellement

¹⁶ <http://www.unece.org/env/documents/2009/EB/wg5/wgsr45/ece.eb.air.wg.5.2009.7.e.pdf>

¹⁷ Décision POPRC-5/6 sur l'hexabromocyclododécane (UNEP/POPS/POPRC.5/10, annexe I).

¹⁸ Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ».), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n° 1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

HEXABROMOCYCLODODECANE

à l'étude au sein de l'Union Européenne (KEMI, 2009). Cette proposition est explicitée dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2. Classification et étiquetage de l'HBCDD proposés par KEMI, (2009).

Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS	Classification proposée selon les critères SGH	Étiquetage proposé
HBCDD 247-148-7 et 221-695-9 25637-99-4 et 3194-55-6	H361 H362	Xn ; R62 ; R63 ; R64 S36/37/53

La signification des phrases de risque et de sécurité ainsi que des codes de danger sont présentées dans le Tableau 3 ci-après.

Tableau 3. Signification des phrases de risque, de sécurité et codes de danger proposés pour l'HBCDD.

Phrase de risque	
R62	Risque possible d'altération de la fertilité
R63	Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
R64	Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel.
Phrase de sécurité	
S36/37	Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
S53	Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
H361	Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus
H362	Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel

Enfin, l'HBCDD n'est pas encore concerné par la directive européenne dite SEVESO II (directive 96/82/CE concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses), étant en cours de classification SGH.

HEXABROMOCYCLODODECANE

1.6 TOXICITE

Des informations sur la toxicité de l'HBCDD sont notamment disponibles sur le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS¹⁹.

1.7 SOURCES DE HBCDD

L'HBCDD n'est pas présent naturellement dans l'environnement. La totalité des quantités d'HBCDD présentes dans l'environnement est donc d'origine anthropique.

¹⁹ Le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS permet d'obtenir des informations sur la toxicité de l'HBCDD à partir du nom ou du numéro CAS : <http://chimie.ineris.fr/fr/lien/basededonnees/toxicologie/recherche.php>.

HEXABROMOCYCLODODECANE

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

2.1.1.1 PRODUCTION ET IMPORTATION

L'HBCDD, introduit sur le marché mondial dès 1960, est produit sur un seul site en Europe, localisé aux Pays-Bas dont la production totale de cette substance, en 2005, a été évaluée à environ 6 000 tonnes. Deux autres sites de production européens ont arrêté leur production à l'automne 2003 (Aycliffe, Royaume-Uni) et en juin 1997 (en Allemagne) (Commission européenne, 2008).

En 2006, les sites producteurs mondiaux étaient localisés dans les pays suivants (Säll, 2010) :

- Etats-Unis ;
- Pays-Bas ;
- Israël ;
- Chine ;
- Japon.

Cette substance est principalement importée en Europe sous forme de poudre, granules ou mélanges-maîtres²⁰. Elle peut aussi être importée via des granules de polystyrène expansé ou de polystyrène choc (HIPS) où elle est incorporée. Ces granules sont destinés à la fabrication de produits à usage professionnel ou grand public (Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, 2010).

2.1.1.2 PRIX DE L'HBCDD

En 2009, le marché mondial des retardateurs de flamme bromés représentait 1 428 millions de dollar US sachant que l'HBCDD est le troisième retardateur de flamme bromé le plus utilisé et compte pour environ 5 % du marché mondial soit 71 millions de dollars US (Säll, 2010).

²⁰ Concentrés contenant des ingrédients actifs permettant d'obtenir des bénéfices de performance souhaités spécifiques soit au niveau de la fabrication des produits, soit au niveau des produits finis eux-mêmes.

HEXABROMOCYCLODODECANE

La demande en retardateurs de flamme était en forte augmentation avant la crise financière de 2007 avec une croissance annuelle estimée à environ 7 %. Cependant, suite au ralentissement de la croissance sur le marché des polymères, les experts ont prévu une croissance annuelle de la demande en retardateurs d'environ 4 % (Posner *et al.*, 2010 cités par Säll, 2010).

2.1.2 PROCÉDES DE PRODUCTION DE L'HBCDD

La production d'HBCDD se fait en flux discontinu, par bromuration du cyclododec-15 9-triene, à une température de 20 à 70°C, en présence d'un solvant dans un système fermé. La matière en suspension est ensuite filtrée et le solvant retiré. Le produit est ensuite séché, stocké en silo et enfin emballé. En fonction du fabricant et de la méthode de production utilisée, l'HBCDD « commercial » peut contenir de 70 à 95 % de γ -HBCD et de 3 à 30 % d' α - et β -HBCD (Commission européenne, 2008).

2.2 SECTEURS D'UTILISATION

2.2.1 DONNEES ECONOMIQUES

Selon le Bromine Science and Environment Forum (BSEF, 2010), l'HBCDD est produit aux États-Unis, en Europe et en Asie. Les statistiques montrent que l'Europe a, en 2001, consommé 9 500 tonnes soit plus de la moitié des 16 500 tonnes écoulées sur le marché mondial. La demande mondiale en HBCDD a augmenté de 28 % en 2002, passant à 21 447 tonnes, et a encore augmenté de façon marginale en 2003, atteignant 21 951 tonnes (Wania, 2003 cité par Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, 2010).

La consommation d'HBCDD en Europe (incluant les 27 pays) entre 2003 et 2007 est présentée dans le Tableau 4 ci-après.

HEXABROMOCYCLODODECANE

Tableau 4. Consommation d'HBCDD en Europe entre 2003 et 2007 (ECHA, 2008a).

Année	Consommation européenne d'HBCDD (en tonnes)
2003	9 600
2004	9 750
2005	11 000
2006	11 580
2007	11 000

2.2.2 SECTEURS D'UTILISATION

L'HBCDD est un additif de type retardateur de flamme ou agent ignifuge utilisé, à l'échelle européenne, principalement (à environ 90 % de l'utilisation européenne) pour les usages suivants (Plastics Europe, 2010a ; Commission européenne, 2008) :

- la mousse de polystyrène extrudé (EXS en anglais et XPS en français), est utilisée pour l'isolation des bâtiments.
- la mousse de polystyrène expansé (EPS en anglais et PSE en français) est utilisée pour l'isolation des bâtiments et dans les emballages.

Les autres applications de l'HBCDD sont (Plastics Europe, 2010a ; Commission européenne, 2008) :

- les tissus d'ameublement (tissus y compris toile à matelas, pour mobilier résidentiel et de bureau, revêtements muraux, tentures et stores, et pour sièges et autres garnitures automobiles),
- le polystyrène choc ou « high-impact polystyrene HIPS²¹ » qui est utilisé dans les équipements électriques et électroniques et représentant environ 2 % de la production totale européenne d'HBCDD :
 - boîtiers d'appareils audio-visuels,
 - intérieurs de réfrigérateurs,
 - boîtes de dérivation et certains fils et câbles électriques.
- le polystyrène « crystal » c'est-à-dire le polystyrène de base,
- les textiles.

²¹ HIPS : Plastique de polystyrène à haute résistance au choc

HEXABROMOCYCLODODECANE

2.2.2.1 SECTEUR DES POLYSTYRENES

Les produits finis telles que les mousses citées précédemment contenant de l'HBCDD sont fabriqués à partir de mélanges-maîtres, c'est-à-dire de concentrés constitués d'HBCDD enrobés dans une résine telle que le polystyrène (Commission européenne, 2008).

La principale application de l'HBCDD est l'ignifugation des mousses de polystyrène servant à fabriquer des panneaux isolants et revêtements stratifiés, qui sont largement utilisés depuis les années 1980 dans l'industrie du bâtiment. Ces mousses existent sous forme de polystyrène expansé et de polystyrène extrudé contenant de 0,7 à 3,0 % d'HBCD. Leur fabrication et celle des HIPS font intervenir des processus de polymérisation et d'extrusion au cours desquels l'HBCDD est incorporé en tant qu'additif (ECHA, 2008a).

Dans les pièces en polystyrène choc de certains appareils électriques et électroniques, les taux de concentration en HBCDD sont comprises entre 1 et 7 % (ECHA, 2008a).

Selon le rapport technique de l'Union Européenne (UE), il est apparemment très peu utilisé dans les emballages en polystyrène expansé et ne l'est pas du tout dans ceux destinés aux aliments (ECHA, 2008a).

En Europe

L'utilisation de l'HBCDD pour l'ensemble du secteur des polystyrènes, en Europe en 2008, est estimée à 10 897 tonnes (Plastics Europe, 2010a).

Selon Sall (2010), les sites de production de mousse de polystyrène expansé (EPS) au niveau européen sont principalement localisés :

- en Allemagne (localisation de 27 % des sites de production européenne d'EPS) ;
- aux Pays-Bas (13 %) ;
- en France (12 %).

A titre d'illustration, précisons :

- qu'au début des années 2000, environ 58 % des mousses de polystyrène expansé fabriquées en Europe contenaient de l'HBCDD (Säll, 2010) ;
- que selon Plastics Europe (2010b) la production européenne de billes de polystyrène expansé serait assurée par un ensemble de sites industriels possédant une capacité de production estimée à 200 kt par an.

HEXABROMOCYCLODODECANE

Toujours d'après cette même source, les sites européens de production de mousse de polystyrène extrudé (EXS) sont principalement localisés :

- en Allemagne (21 %) ;
- en Italie (16 %) ;
- en Espagne (11 %).

Néanmoins, nos recherches nous ont également permis d'identifier des sites de production d'EXS en France sans pouvoir en calculer l'importance au niveau européen (cf. paragraphe suivant).

En France

En France, il existe actuellement trois sites producteurs de mousse de polystyrène extrudé (DOW, usine de Drusenheim (67), KNAUF-INSULATION, usine d'Artix (64) et URSA, usine de St Avold (57)). Ces sites produisent uniquement des produits avec agent d'ignifugation HBCDD (Plastics Europe, 2010b).

Les transformateurs de billes d'EPS sur le territoire français sont CORSTYRENE, DELTISOL, KNAUF, LAFARGE-PLATRE, PLACOPLATRE. Plus de 30 usines réparties sur l'ensemble du territoire français assurent la transformation des billes expansibles en panneaux de polystyrène expansé (Plastics Europe, 2010b).

Le marché français des mousses polystyrène (bâtiment + packaging) est estimé à 170 kt de polystyrène dont 24 % est destiné à la production de mousse contenant de l'HBCDD pour le bâtiment (Plastics Europe, 2010b).

2.2.2.2 SECTEUR DES TEXTILES

L'ignifugation de textiles en coton ou mélange de coton et de fibres synthétiques par enduction d'envers²² se fait avec un produit pouvant contenir de 2,2 à 4,3 % d'HBCDD (Kajiwara *et al.*, 2009). L'enduit en question est une dispersion contenant un polymère et des additifs, dont l'HBCDD, que l'on applique en couche fine (ECHA, 2008a).

²² Une pâte ou une mousse sont appliquées à l'aide d'une raclette ou d'un rouleau sur le tissu puis le tissu est séché et polymérisé pour lui conférer des propriétés anti-feu.

HEXABROMOCYCLODODECANE

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 GENERALITES

Les rejets d'HBCDD dans l'environnement peuvent se produire pendant la production de cette substance, son traitement, son transport, son utilisation, y compris en cas de mauvaise manipulation, son entreposage ou un confinement défectueux. En plus de ces émissions par des sources ponctuelles, les rejets issus de l'utilisation ou l'élimination de produits manufacturés contenant du HBCDD peuvent également être à l'origine d'émissions d'HBCDD dans l'environnement.

L'HBCDD peut être rejeté dans l'air, l'eau, le sol et les sédiments.

A l'heure actuelle, les rejets totaux dans l'environnement sont estimés en hausse en Suisse et au Japon : il en est de même pour l'Union Européenne²³.

En Europe, le compartiment environnemental le plus touché par ces rejets estimés est, en 2007, l'eau (air : 649 kg/an; eaux usées 1 553 kg/an; eaux superficielles : 924 kg/an ; ECHA, 2008a) tandis qu'en Suisse (Morf *et al.*, 2008) et au Japon (Managaki *et al.*, 2009), les rejets se font surtout dans l'atmosphère (estimation pour le Japon en 2000, air : 571 kg/an ; eau : 41 kg/an).

L'Union Européenne, le Japon et la Suisse ont calculé les émissions provenant de différentes sources au moyen d'un modèle, en partant des rejets mesurés (ECHA, 2008a, Managaki *et al.*, 2009, Morf *et al.*, 2008)²⁴. Selon Morf *et al.*, (2008), en Suisse, les matériaux de construction sont à l'origine de la majorité des émissions d'HBCDD et la moitié des rejets totaux sont dus à des émissions atmosphériques diffuses provenant des panneaux d'isolation en polystyrène expansé et extrudé installés.

Quant à lui, le rapport technique de l'UE indique toutefois que les émissions produites par les mousses isolantes durant leur vie utile sont peu importantes (ECHA, 2008a) mais il a quand même été estimé que celles dues à la fabrication et à l'utilisation de panneaux isolants (1 628 kg/an) ont constitué plus de la moitié des rejets totaux (3 142 kg/an) en 2006. D'après ce rapport, les rejets totaux d'HBCDD liés à la fabrication et à l'utilisation de ces panneaux

²³ Pour le secteur du textile, il apparaît néanmoins que leurs rejets sont en baisse depuis 2004.

²⁴ Basées sur la méthode de l'analyse des flux de substance, les deux études « nationales » ont examiné les flux d'HBCDD au cours de diverses phases du cycle de vie de cette substance s'étalant sur plusieurs années. Elles diffèrent, entre autres, par la méthode, les scénarios d'utilisation, le procédé de comptabilisation des rejets et les facteurs d'estimation adoptés. Au Japon, la catégorie « panneaux isolants » inclut, par exemple, les tatamis traditionnels dont le potentiel d'émission peut être plus élevé.

HEXABROMOCYCLODODECANE

(95 % de la consommation) et à la filière textile (2 % de la consommation) seraient du même ordre. Les rejets provenant de la fabrication et de l'utilisation d'appareils électroniques étaient considérés comme minimes (12,6 kg/an ; ECHA, 2008a).

Enfin au Japon, les rejets les plus importants sont ceux de la filière textile, dont les émissions atmosphériques constituaient plus de la moitié des rejets totaux entre 1985 et 2001 (Managaki *et al.*, 2009).

La principale différence entre ces trois approches, réside dans le fait que dans l'analyse de Morf *et al.*, les émissions d'HBCDD produites par les articles durant leur vie utile sont la plus grande source de pollution par cette substance (Morf *et al.*, 2008) alors que dans celle de Managaki *et al.* et dans les estimations faites par l'UE, la première place revient aux rejets provenant de sources industrielles ponctuelles (ECHA, 2008a- sources industrielles ponctuelles : 2 559 kg/an, émissions produites par les articles durant leur vie utile : 98,9 kg/an).

3.2 EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES

L'HBCDD n'est pas présent naturellement dans l'environnement. Aucune émission non anthropique n'est donc observée.

3.3 EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES

Étant donné que l'HBCDD n'est pas produit en France, les rejets éventuels liés à sa production ne seront pas détaillés dans cette fiche. Comme ses principales utilisations sont associées à la production de polymères pour les industries de la construction et du textile, cette substance sera émise en grande partie par les rejets urbains et certains rejets industriels (Environnement Canada et Santé Canada, 2010).

3.4 EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES

Dans son rapport datant de 2008, l'ECHA a estimé, secteur par secteur (secteurs industriels et non industriels) et suivant les produits finis, les émissions dans l'air d'HBCDD, estimations basées sur le rapport de la Communauté Européenne (Commission européenne, 2008). Cela a permis d'évaluer une quantité de 649 kg/an d'HBCDD émis dans l'atmosphère par les 27 pays

HEXABROMOCYCLODODECANE

de l'Union Européenne pour l'année 2007 (ECHA, 2008a). Ces données sont résumées dans le Tableau 5 ci-après.

Tableau 5. Emissions atmosphériques d'HBCDD tous secteurs confondus (Commission européenne, 2008, ECHA, 2008a).

étape	Emissions atmosphériques d'HBCDD en kg/an
production	2,3
Formulation EPS et HIPS	19,5
Formulation XPS	11,3
Formulation textiles	6,8
Utilisation industrielle de l'EPS	102
Utilisation industrielle de l'HIPS	6,3
Utilisation industrielle de l'XPS	123,6
Utilisation industrielle des textiles	0,64
Utilisation professionnelle des panneaux d'isolation	182
Lavage des textiles	0
Usure des textiles	0
Usure de l'EPS et de l'XPS	54
Emissions totales pour les 15 pays de l'Union européenne (basées sur une consommation totale de 9 618 tonnes/an, 2005)	508
Emissions correspondantes estimées par l'ECHA, 2008 pour les 27 pays de l'UE (basées sur une consommation totales en tonnes de 11 000 tonnes, 2006-2007)	649

D'autre part, une étude a été réalisée auprès des producteurs d'HBCDD ainsi que des utilisateurs de l'industrie du textile et des mousses de polystyrène²⁵ afin de surveiller et d'évaluer au mieux les émissions potentielles d'HBCDD dans l'environnement (Plastics Europe, 2010a). Cette étude a permis de mettre en évidence des niveaux d'émissions atmosphériques de l'ordre de 87 kg/an (en 2008) et 54 kg/an (en 2009) au niveau européen. Selon cette même source, la diminution observée entre ces deux années est à la fois attribuable à une

²⁵ Cette étude diffère en partie de celle de l'ECHA, en effet, les secteurs industriels interrogés sont plus restreints. Par exemple, cette étude ne concerne pas : les utilisateurs d'HBCDD n'appartenant pas l'EBFRIP (European Brominated Flame Retardants Industry Panel), certains acteurs du secteur du textile du Royaume-Uni, certains producteurs de mousses EPS et XPS...

HEXABROMOCYCLODODECANE

moins utilisation d'HBCDD en 2009 mais aussi à la mise en place de techniques de prévention des émissions (non détaillées).

Emissions en air intérieur :

L'HBCDD s'utilise exclusivement comme additif. Il se combine physiquement au polymère hôte et peut se déplacer dans la matière ainsi que se volatiliser de la surface des articles au cours de leur vie utile (ECHA, 2008a, Commission européenne, 2008). Il peut également être rejeté dans des particules ou lixivié. L'existence d'émissions d'HBCDD par divers produits a été prouvée expérimentalement (Commission européenne, 2008 ; Kajiwara *et al.*, 2009). Plusieurs études ont également constaté la présence d'HBCDD dans l'air et dans la poussière à l'intérieur des bâtiments (Abdallah *et al.*, 2008; Abdallah et Abou-Elwafa, 2009). Toutefois, on estime que les rejets dans l'air intérieur produits par les articles en polystyrène expansé ou extrudé lorsqu'on les secoue sont très faibles (ECHA, 2008a).

3.5 EMISSIONS VERS LES EAUX

Dans son rapport datant de 2008, l'ECHA a estimé secteur par secteur (secteurs industriels et non industriels) et suivant les produits finis les émissions vers les eaux d'HBCDD, estimation basée sur le rapport de la Communauté Européenne (Commission européenne, 2008). Cela a permis d'évaluer une quantité de 1553 kg/an d'HBCDD émis dans les eaux usées et 924 kg/an dans les eaux de surface, par les 27 pays de l'Union Européenne pour l'année 2007 (ECHA, 2008a).

Les quantités émises d'HBCDD dans l'eau, étape par étape, ont été estimées dans le rapport de la Commission Européenne (Commission européenne, 2008) et sont résumées dans le Tableau 6 ci-après :

HEXABROMOCYCLODODECANE

Tableau 6. Emissions vers le milieu aquatique en HBCDD
(Commission européenne, 2008, ECHA, 2008a).

Etape	Emissions d'HBCDD dans les eaux usées (kg/an)	Emissions d'HBCDD dans les eaux de surface (kg/an)
Production	0,73	0
Formulation EPS et HIPS	48	212
Formulation XPS	71,2	8,5
Formulation textiles	220	55
Utilisation industrielle de l'EPS	82	20,4
Utilisation industrielle de l'HIPS	5	1,3
Utilisation industrielle de l'XPS	53,4	13,6
Utilisation industrielle des textiles	5653	1413
Utilisation professionnelle des panneaux d'isolation	0	182
Lavage des textiles	10,5	0
Usure des textiles	107	27
Usure de l'EPS et de l'XPS	0	0
Emissions totales pour les 15 pays de l'Union européenne (basées sur une consommation totale de 9 618 tonnes/an, 2005)	6251	1933
Emissions correspondantes estimées par l'ECHA, 2008 pour les 27 pays de l'UE (Consommation totales en tonnes de 11 000 tonnes, 2006-2007)	1553	924

D'autre part, une étude a été réalisée auprès des producteurs d'HBCDD ainsi que des utilisateurs de l'industrie du textile et des mousses de polystyrène²⁶ afin de surveiller et d'évaluer au mieux les émissions potentielles d'HBCDD dans l'environnement (Plastics Europe, 2010a). Cette étude a permis de mettre en évidence des niveaux d'émissions totales vers le milieu aquatique de l'ordre de 73 kg/an (en 2008) et 59 kg/an (en 2009) au niveau européen.

²⁶ Une fois encore, cette étude ne concerne pas : les utilisateurs d'HBCDD n'appartenant pas l'EBFRIP (European Brominated Flame Retardants Industry Panel), certains acteurs du secteur du textile du Royaume-Uni, certains producteurs de mousses EPS et XPS...

HEXABROMOCYCLODODECANE

3.6 AUTRES EMISSIONS DIFFUSES

3.6.1 LES EMISSIONS DIFFUSES LIEES AUX DECHETS

À la fin de leur vie utile, les produits contenant de l'HBCDD sont mis en décharge, incinérés, recyclés, ou jetés dans l'environnement. La plupart des déchets contenant cette substance sont des panneaux isolants. D'après la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, (2010), ces déchets sont généralement mis en décharge ou incinérés. En 2006, les rejets totaux d'HBCDD (tous milieux récepteurs confondus) provenant de panneaux isolants mis au rebut ont été estimés à 8 512 kg/an (ECHA, 2008a).

Les appareils électriques et électroniques contenant du HIPS traités au HBCDD sont parfois recyclés. Selon l'analyse des flux de substance réalisée par la Suisse (Morf *et al.*, 2008), l'ensemble des émissions (tous milieux récepteurs confondus) dues au recyclage de véhicules, de panneaux isolants et d'appareils électriques et électroniques et celles provenant de l'incinération représentent respectivement 2 % et environ 0,1 % des rejets totaux d'HBCDD.

Morf *et al.*, (2008) montrent que la gestion des déchets et les décharges peuvent occasionner des rejets de cette substance à long terme. L'importance de ces sources dépend toutefois des stratégies de gestion des déchets adoptées par les pays concernés (incinération ou mise en décharge contrôlée ou non contrôlée). En moyenne, au sein de l'Union Européenne, 68 % des déchets municipaux ont été enfouis et 32 % incinérés, selon des chiffres de 2006 (ECHA, 2008a).

3.6.2 LES EMISSIONS DIFFUSES LIEES AUX BOUES

Concernant les émissions diffuses industrielles ou non industrielles, l'exposition des sols à l'HBCDD peut intervenir lors de l'épandage ou l'enfouissement des boues d'épuration (ECHA, 2008a ; Morf *et al.*, 2008). Néanmoins, ces sources ne précisent pas l'importance de cette exposition.

3.6.3 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES NON INTENTIONNELLES

L'HBCDD est instable à des températures supérieures à 200°C et par conséquent, il se décompose lors de l'incinération. Ainsi, il n'est pas émis dans l'atmosphère lors des processus d'incinération contrôlée (Posner *et al.*, 2010 cités par Säll, 2010). Néanmoins, des résultats expérimentaux montrent que dans certaines conditions, l'HBCDD et les produits qui en contiennent peuvent rejeter de faibles quantités de dioxine et de dibenzofurane durant leur incinération (Brenner, 1993 cité par Säll, 2010).

HEXABROMOCYCLODODECANE

Si les incinérations non contrôlées sont réalisées sous des températures de 200°C, il existe une possibilité que l'HBCDD contenu dans les particules de polystyrène ainsi que des dioxines et furanes soient émis vers l'atmosphère (Posner *et al.*, 2010 cités par Säll, 2010).

3.6.4 EMISSIONS DIFFUSES PAR LES BATIMENTS

Au cours de la vie utile des produits finaux, l'HBCDD peut être rejeté sous forme de vapeur ou de particules dans l'air ou par lixiviation dans l'eau. Les rejets sont observés initialement dans l'air, mais la sédimentation et l'élimination de particules entraînent des émissions dans le sol et l'eau. Des rejets peuvent également se produire par abrasion et dégradation de produits polymères finaux (Environnement Canada et Santé Canada, 2010).

En particulier, les études de Morf *et al.*, (2008) et Managaki *et al.*, (2009) ont montré que les matériaux de construction étaient susceptibles d'émettre de l'HBCDD pendant des dizaines d'années et qu'ils constituaient des sources potentielles de fuites à long terme de cette substance, par lixiviation ou évaporation, dans l'environnement, avec des rejets plus importants liés à la démolition ou la rénovation des bâtiments qui les contiennent (Managaki *et al.*, 2009).

HEXABROMOCYCLODODECANE

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DE L'HBCDD DANS L'ENVIRONNEMENT

La demi-vie de l'HBCDD a été estimée par modélisation (Wania, 2003 cité par Commission européenne, 2008) dans les différents compartiments (air, eau, sol et sédiments), pour évaluer le potentiel de transport atmosphérique à grande distance de l'HBCDD. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 7 ci-après.

Tableau 7. Dégradation de l'HBCDD dans l'environnement (Commission européenne, 2008).

	Air	Eau	Sol	Sédiments
Temps de demi-vie de l'HBCDD(en heure)	51,2	1440	1440	5760

4.1.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

L'HBCDD rejeté dans les eaux usées va être en partie transporté vers une installation de traitement. Les coefficients de partage carbone organique-eau et octanol-eau ($\log K_{oe}$ de 5,625 à 5,81 et une estimation du $\log K_{co}$ de 5,097) semblent indiquer que la plupart de l'HBCDD pénétrant dans une installation de traitement est retenue dans les boues (Environnement Canada et Santé Canada, 2010).

Cependant, de faibles concentrations (par exemple, 1 260 ng/L ; Deuchar, 2002 cité par Environnement Canada et Santé Canada, 2010) ont été mesurées dans les effluents en sortie de station d'épuration et déversés dans les eaux réceptrices (Environnement Canada et Santé Canada, 2010).

Le rapport de la Commission européenne (Commission européenne, 2008) indique qu'aucune étude spécifique sur la volatilisation de l'HBCDD n'a été identifiée. Néanmoins, cette substance a une faible pression de vapeur ($6,3 \cdot 10^{-5}$ Pa à 20°C) et une constante de Henry de $0,75 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ à 20-25°C indiquant un faible potentiel d'évaporation depuis les surfaces aquatiques.

HEXABROMOCYCLODODECANE

4.1.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Des tests ont été réalisés par des industriels vis-à-vis des propriétés d'adsorption de l'HBCDD dans les sols (Commission européenne, 2008). Les résultats ont montré un potentiel très élevé d'adsorption sur les sols et les sédiments et donc un faible potentiel à s'infiltrer dans le sol.

Des études menées sur des carottes de sédiments en Europe et au Japon ont révélé des concentrations en HBCDD dans des couches sédimentaires qui datent des années 1960 et 1970 (Remberger *et al.*, 2004 ; Minh *et al.*, 2007). Remberger *et al.*, (2004) ont, par exemple, mesuré des concentrations en HBCDD dans des couches sédimentaires âgées d'environ 30 à 40 ans prélevées dans des carottes de l'archipel de Stockholm ; ces concentrations sont de l'ordre de 25 à 33 % de celles observées dans la couche supérieure des carottes. Ces études indiquent que la demi-vie de dégradation sur le terrain n'est pas aussi courte que pourraient l'indiquer des études de simulation de la dégradation (Commission européenne, 2008).

4.1.3 DANS L'ATMOSPHERE

L'HBCDD est persistant dans l'air, sa demi-vie estimée étant de plus de deux jours (par réaction en phase gazeuse avec les radicaux hydroxyles). Les études et la modélisation de son devenir et de sa propagation dans l'environnement ainsi que les données de terrain ont mis en évidence son potentiel de propagation à longue distance. En effet, des concentrations en HBCDD ont été détectées dans l'atmosphère, le biote et l'environnement arctique (Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, 2010).

L'HBCDD présent dans des particules de poussière atmosphérique ou adsorbé sur des particules, va être « éliminé » de l'atmosphère par sédimentation en raison de sa densité relativement élevée (2,1 à 2,37 g/mL) (Environnement Canada et Santé Canada, 2010).

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

L'HBCDD a été détecté dans tous les milieux de nombreuses régions du monde, les plus fortes concentrations ayant été décelées dans les zones urbaines et industrielles comme nous allons le voir ci-après.

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

o Dans les eaux

Dans le cadre d'une étude préliminaire, des échantillons d'eau de surface filtrée et de matières solides en suspension ont été prélevés en amont d'une station de traitement des eaux usées au Royaume-Uni. Les concentrations en HBCDD dans les eaux de surface en amont de la station étaient comprises entre 57 à 1 520 ng/L ; à environ un kilomètre en aval de

HEXABROMOCYCLODODECANE

l'usine, les concentrations en HBCDD étaient inférieures à la limite de détection (50 ng/L) (Deuchar, 2002 cité par Environnement Canada et Santé Canada, 2010). Les concentrations en HBCDD mesurées dans les matières solides en suspension en amont ont révélé un maximum de 1 310 ng/L tandis que l'unique échantillon prélevé en aval contenait 215 ng/L d'HBCDD. Deux sites (prélèvements dans les eaux de surface) au Royaume-Uni considérés comme éloignés par rapport aux activités industrielles ont montré des concentrations comprises entre moins de 50 ng/L et 210 ng/L.

o Dans les sédiments

Marvin *et al.*, (2006) ont mesuré les concentrations d'HBCDD dans les sédiments en suspension prélevés le long de la rivière Détroit aux USA et ils ont déterminé que la présence de la substance était étroitement liée aux activités urbaines et industrielles. Les concentrations moyennes annuelles se situaient entre 0,012 et 1,14 ng/g en poids sec. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées en aval du secteur urbain entourant la ville de Détroit. Environ deux tiers des échantillons avaient des profils « isomériques » semblables à ceux trouvés dans les mélanges techniques commerciaux, montrant une concentration prépondérante d'isomère γ de l'HBCDD, alors que les échantillons restants étaient dominés par l'isomère α . L'isomère β était présent en concentrations beaucoup plus faibles, une constatation en accord avec sa prévalence dans les mélanges commerciaux. Il a été conclu que la répartition de l'HBCDD dans la rivière Détroit semblait fortement influencée par l'HBCDD associé aux activités urbaines et industrielles le long des rives. En outre, la présence répandue de concentrations relativement faibles d'HBCDD indique que les grandes zones urbaines peuvent servir de sources diffuses d'HBCDD.

Quatre échantillons ponctuels prélevés dans des couches sédimentaires superficielles en 2003 sur quatre sites du bassin sud du lac Winnipeg contenaient une concentration moyenne de γ -HBCDD de 0,05 ng/g poids sec (Law *et al.*, 2006 cités par Environnement Canada et Santé Canada, 2010). Il n'a pas été décelé d'isomères α -HBCD et β -HBCD dans les échantillons (limite de détection : de 0,04 ng/g pour les isomères β et γ à 0,08 ng/g poids sec pour l'isomère α), cela laissant supposer que l'isomère γ était le plus hydrophobe des trois isomères.

Des concentrations d'HBCDD comprises entre moins de 1,7 et 1 680 ng/g poids sec ont également été mesurées dans des sédiments fluviaux et estuariens prélevés entre 2000 et 2002 à divers endroits au Royaume-Uni (Morris *et al.*, 2004). Les plus fortes concentrations ont été mesurées à proximité d'une usine de fabrication d'ignifugeants bromés située au nord-est de l'Angleterre; cette usine a fermé ses portes en 2003 et a été démolie en 2004 (Commission européenne, 2008). Dans le cadre de cette même étude, les concentrations en HBCDD ont été mesurées dans des sédiments de la région entourant l'Escaut occidental (aux Pays-Bas) et le bassin de l'Escaut (en Belgique), concentrations allant jusqu'à 950 ng/g poids sec dans les échantillons. A noter que les plus fortes concentrations ont été observées à proximité des activités industrielles. La plupart des échantillons contenaient des formes

HEXABROMOCYCLODODECANE

isomériques semblables à celles des formules commerciales, avec une prépondérance de l'isomère γ -HBCDD.

○ Dans les organismes marins

Une étude récente menée par l'IFREMER (IFREMER, 2010) avait pour objectif de déterminer les niveaux et les empreintes de contamination de l'environnement marin côtier par des contaminants organiques persistants, bioaccumulables et toxiques dont l'HBCDD. La distribution géographique de la contamination par ces substances a été étudiée sur 25 sites répartis sur les trois façades maritimes métropolitaines dans des mollusques filtreurs (moules et huîtres) utilisés comme espèces intégratrices de la contamination. Les concentrations en HBCDD se sont révélées comprises entre 51 pg.g^{-1} et 2 677 pg.g^{-1} (poids sec), valeurs mesurées sur la côte Atlantique. Les concentrations médianes mesurées dans les échantillons de mollusques étaient de 324 pg.g^{-1} (poids sec) pour la Manche, de 182 pg.g^{-1} (poids sec) pour l'Atlantique et de 1010 pg.g^{-1} (poids sec) pour la Méditerranée. À l'exception du site où la concentration maximale a été relevée, les concentrations mesurées sur la côte Atlantique sont globalement plus faibles que celles des échantillons de Méditerranée ou de la Manche. Les concentrations les plus importantes en HBCDD sont généralement associées à des zones où l'activité industrielle est la plus importante. Enfin, l'HBCDD montre des niveaux de contamination du même ordre de grandeur que les PBDE²⁷, autre famille de retardateurs de flamme bromés.

○ Dans les lixiviats s'écoulant d'un site d'enfouissement

Morris *et al.*, (2004) ont examiné, en 2002, des échantillons prélevés dans le lixiviat de sites d'enfouissement situés au sud-est de l'Angleterre, en Irlande et aux Pays-Bas. Il n'a pas été décelé d'HBCDD dans les échantillons prélevés au Royaume-Uni. Par contre, dans les échantillons recueillis aux Pays-Bas, on a mesuré des concentrations d'HBCDD allant de 2,5 à 36 000 ng/g poids sec (moyenne de 5 906 ng/g poids sec). La substance a été décelée seulement dans la phase particulaire, et l'isomère γ était prédominant dans les échantillons.

Des concentrations en HBCDD de 3 et 9 ng/L ont été mesurées dans deux échantillons de lixiviat prélevés en 2000 sur un site d'enfouissement de déchets de matériaux de construction et de démolition, à proximité de Stockholm (Remberger *et al.*, 2004). Les sédiments du bassin de sédimentation du lixiviat contenaient des concentrations inférieures à la limite de détection de 0,1 ng/g poids sec.

²⁷ PBDE : polybromodiphényléther

HEXABROMOCYCLODODECANE

○ Au niveau des stations d'épuration

Des concentrations en HBCDD allant jusqu'à 29,4 ng/g poids sec (particules) et 24 ng/L (phase dissoute) ont été quantifiées dans des échantillons d'influents prélevés en 2002 dans cinq stations de traitement des eaux usées situées au sud-est de l'Angleterre (Morris *et al.*, 2004). La substance n'a pas été décelée (limite de détection : 3,9 ng/g poids sec) dans les effluents, mais elle était présente à des concentrations comprises entre 531 et 2 683 ng/g poids sec (moyenne de 1 401 ng/g poids sec) dans les échantillons de boues prélevés sur les sites. L'isomère γ de l'HBCDD était prédominant dans les échantillons, tandis que les isomères α -HBCD et β -HBCD étaient présents en quantités inférieures et presque égales. Il en a été déduit que les rejets d'HBCDD issus de poussières contaminées, par exemple la poussière d'un bureau contenant des ignifugeants bromés, peuvent expliquer, du moins en partie, la présence de la substance dans les influents et les boues des stations de traitement des eaux usées urbaines.

Des échantillons de boues prélevés en 2000 dans 50 stations d'épuration des eaux usées en Suède contenaient des concentrations d'HBCDD allant de 3,8 à 650 ng/g poids sec (moyenne de 45 ng/g poids sec ; Law *et al.*, 2006b). Des concentrations plus élevées ont été observées dans des échantillons recueillis à proximité de sources connues ou soupçonnées, notamment des usines de textiles, des producteurs de polystyrène extrudé et une entreprise qui effectue le rembourrage de sièges automobiles. Des niveaux en HBCDD ont été mis en évidence dans les 19 échantillons prélevés dans 16 stations d'épuration des eaux usées en Suisse de mai à juillet 2003 et en janvier 2005 (Kupper *et al.*, 2008). Les concentrations dans les échantillons variaient de 39 à 597 ng/g poids sec; la concentration moyenne était de 149 ng/g poids sec et la concentration médiane, 123 ng/g poids sec. Le Tableau 8, ci-après, rapporte des mesures de concentrations en HBCDD mesurées dans le milieu aquatique.

HEXABROMOCYCLODODECANE

Tableau 8. Concentrations mesurées en HBCDD dans le milieu aquatique (références bibliographiques listées dans le tableau).

Milieu	Localisation	Concentrations en HBCDD	Références
Eau	Lacs du Royaume-Uni	0,08-2,7 ng/L	Harrad <i>et al.</i> , 2009
	Lac Winnipeg, Canada (2004)	α -HBCDD : 0,006-0,013 ng/L β -HBCDD : < 0,003 ng/L γ -HBCDD : < 0,003-0,005 ng/L	Law <i>et al.</i> , 2006 cités par Environnement Canada et Santé Canada, 2010
	Royaume-Uni	< 50- 15200 ng/L	Deuchar, 2002 cité par Commission européenne, 2008
	Royaume-Uni (1999)	4810-15800 ng/L	Dames et Moore, 2000 cités par la Commission européenne, 2008
	Japon (1987)	< 200 ng/l	Watanabe et Tatsukawa, 1990 cités par Environnement Canada et Santé Canada, 2010
Lixiviats s'écoulant d'un centre d'enfouissement technique	Angleterre (2002)	Nd	Morris <i>et al.</i> , 2004
	Irlande (2002)	Nd	Morris <i>et al.</i> , 2004
	Suède (2000)	3,9 ng/L	Remberger <i>et al.</i> , 2004
	Norvège	α -HBCDD : nd-0,0091 ng/g poids humide β -HBCDD : nd-0,0038 ng/g poids humide γ -HBCDD : nd-0,079 ng/g poids humide	Schlabach <i>et al.</i> , 2002 cités par Commission européenne, 2008
STEP	Royaume-Uni (1999)	entrée : $7,91 \cdot 10^7$ - $8,61 \cdot 10^7$ ng/L sortie : 8 850- $8,17 \cdot 10^7$ ng/L eaux réceptrices : 528-744 ng/L	Dames et Moore, 2000 cités par la Commission européenne, 2008
	Royaume-Uni	entrée : 934 ng/L (phase dissoute) et 216 000 ng/g poids humide (phase solide) sortie : nd (phase dissoute) et 1260 ng/g poids humide (phase solide)	Morris <i>et al.</i> , 2004
	Irlande (2002)	153-9 120 ng/g poids sec	Morris <i>et al.</i> , 2004
	Pays-Bas (1999-2000)	sortie : 10 800-24 300 ng/l	Institut Fresenius, 2000 cité par la Commission européenne, 2008
	Pays-Bas (2002)	entrée < 330-3 800 ng/g poids sec (phase solide) sortie : <1-18 ng/g poids sec (phase solide)	Morris <i>et al.</i> , 2004
Effluent de lessive	Suède (2000)	31 ng/L	Remberger <i>et al.</i> , 2004

HEXABROMOCYCLODODECANE

Le Tableau 9 ci-après reporte des mesures de concentrations en HBCDD mesurées dans les sédiments.

Tableau 9. Concentrations mesurées en HBCDD dans les sédiments (références bibliographiques listées dans le tableau).

Milieu	Localisation	Concentrations en HBCDD (ng/g poids sec)	Références
Sédiments	Lacs du Royaume-Uni	0,88-4,80	Harrad <i>et al.</i> , 2009
	lac Winnipeg, Canada (2003)	α -HBCDD : < 0,08 β -HBCDD : < 0,04 γ -HBCDD : < 0,04-0,10	Law <i>et al.</i> , 2006 cités par Environnement Canada et Santé Canada, 2010
	Arctique Norvégien (2001)	α -HBCDD : 0,43 β -HBCDD : < 0,06 γ -HBCDD : 3,88	Evenset <i>et al.</i> , 2007
	Royaume-Uni	1 131	Deuchar, 2002 cité par Commission européenne, 2008
	Angleterre (2000-2002)	<2,4-1680	Morris <i>et al.</i> , 2004
	Irlande (2000-2002)	< 1,7- 12	
	Belgique (2001)	< 0,2-950	
	Pays-Bas (2000)	< 0,6-99	Morris <i>et al.</i> , 2004
	Pays-Bas (2001)	14-71	Verslycke <i>et al.</i> , 2005
	Mer du Nord, Pays-Bas (2000)	< 0,2-6,9	Klamer <i>et al.</i> , 2005
	Suisse	0,4-2,5	Kohler <i>et al.</i> , 2008
	Suède (1996-1999)	0,2-2,1	Remberger <i>et al.</i> , 2004
	Suède (2000)	< 0,1- 25	
	Norvège (2003)	α -HBCDD : 0,03-10,15 β -HBCDD : < 0,08-7,91 γ -HBCDD : < 0,12-3,34	Schlabach <i>et al.</i> , 2002 cités par Commission européenne, 2008
	Espagne (2002)	0,006-513,6	Eljarrat <i>et al.</i> , 2004
	Espagne	< 0,0003-2 658	Guerra <i>et al.</i> , 2008
	Japon (1987)	nd-90	Watanabe et Tatsukawa, 1990 cités par Environnement Canada et Santé Canada, 2010
Japon (2002)	0,056-2,3	Minh <i>et al.</i> , 2007	

HEXABROMOCYCLODODECANE

4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Il existe peu de mesures de concentrations d'HBCDD dans le sol. Quatre échantillons de sol (profondeur réelle non indiquée) prélevés à proximité d'une usine de fabrication de revêtements ignifugeants au Royaume-Uni en 1999 contenaient entre 18 700 et 89 600 ng/g poids sec d'HBCDD (concentration moyenne de 62 800 ng/g poids sec ; Dames et Moore, 2000a cités par Commission européenne, 2008)²⁸. Remberger *et al.*, (2004) ont analysé des échantillons de sol prélevés en 2000 à des distances de 300, 500 et 700 mètres d'une usine suédoise connue pour la fabrication de polystyrène extrudé contenant de l'HBCDD. Les concentrations d'HBCDD dans les échantillons variaient entre 140 et 1 300 ng/g poids sec et elles diminuaient à mesure que l'on s'éloignait de l'usine.

Le Tableau 10 ci-après reporte des mesures de concentrations en HBCDD mesurées dans des sols et dans des boues de station d'épuration.

Tableau 10. Concentrations mesurées en HBCDD dans les sols et les boues de station d'épuration (références bibliographiques listées dans le tableau).

Milieu	Localisation	Concentrations en HBCDD	Références
Sol	Royaume-Uni (1999)	18 700-89 600 ng/g poids sec	Dames et Moore, 2000 cités par la Commission européenne, 2008
Sol	Suède (2000)	140- 1 300 ng/g poids sec	Remberger <i>et al.</i> , 2004
Sol	Chine (2006)	1,7-5,6 ng/g poids sec	Yu <i>et al.</i> , 2008
Boues de STEP	Suède (2000)	30 ng/g poids sec	Remberger <i>et al.</i> , 2004
Boues de STEP	Suède (2000)	6,9 ng/g poids sec (boues primaires) < 1 ng/g poids sec (boues digérées)	
Boues de STEP	Suède (2000)	3,8-650 ng/g poids sec	Law <i>et al.</i> , 2006 cités par Environnement Canada et Santé Canada, 2010
Boues de STEP	Royaume-Uni (1999)	entrée : $1,72 \cdot 10^5$ - $1,89 \cdot 10^6$ ng/L	Dames et Moore, 2000 cités par la Commission européenne, 2008
Boues de STEP	Suisse (2003 et 2005)	39-597 ng/g poids sec	Kupper <i>et al.</i> , 2008

²⁸ Cette étude ne précise pas la représentativité des échantillons prélevés quant à l'ensemble de sites industriels utilisant de l'HBCDD.

HEXABROMOCYCLODODECANE

4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Des concentrations en HBCDD allant jusqu'à $0,011 \text{ ng/m}^3$ ont été mesurées dans la phase particulière d'échantillons atmosphériques prélevés en 2002 et en 2003 sur cinq sites allant du lac Michigan au Golfe du Mexique en passant par le Midwest américain (Hoh et Hites, 2005).

Des échantillons de précipitations prélevés dans le bassin des Grands Lacs contenaient jusqu'à 35 ng/L d'HBCDD (Backus *et al.*, 2005 cités par Environnement Canada et Santé Canada, 2010). Les trois principaux diastéréo-isomères ont été décelés, leur répartition moyenne étant de 77 %, 15 % et 8 % respectivement pour les isomères α -HBCDD, β -HBCDD et γ -HBCDD.

Les concentrations européennes ont tendance à être supérieures à celles mesurées en Amérique du Nord. Remberger *et al.*, (2004) ont analysé les concentrations d'HBCDD dans les échantillons d'air et d'eau de pluie prélevés en 2000 et 2001 à divers endroits en Suède. Les concentrations atmosphériques à proximité de sources potentielles (une usine de fabrication de polystyrène extrudé, un site d'enfouissement de déchets provenant d'activités de construction et de démolition et une usine de textile) étaient comprises entre $0,013 \text{ ng/m}^3$ et une valeur inférieure à 1 ng/m^3 , alors qu'à des stations urbaines à Stockholm, elles variaient entre $0,076 \text{ ng/m}^3$ et $0,61 \text{ ng/m}^3$. La plus forte concentration observée par Remberger *et al.*, (2004), soit $1\,070 \text{ ng/m}^3$, constitue une valeur isolée qui a été enregistrée près de l'orifice d'évacuation d'air d'un système de ventilation dans une usine de fabrication de polystyrène extrudé.

Le Tableau 11 ci-après reporte des mesures de concentrations en HBCDD mesurées dans l'atmosphère.

HEXABROMOCYCLODODECANE

Tableau 11. Concentrations mesurées en HBCDD dans l'atmosphère (références bibliographiques listées dans le tableau).

Milieu	Localisation	Concentrations en HBCDD	Références
Air	Arctique (1994-1995)	< 0,0018 ng/m ³	Alaee <i>et al.</i> , 2003
Air	Etats-Unis (2002-2003)	<0,00007 -0,011 ng/m ³	Hoh et Hites, 2005
Air	Pays-Bas (1999)	280 ng/m ³	Waandzioch, 2000 cité par la Commission européenne, 2008- mesure en air ambiant d'une station d'épuration
Air	Suède (2000-2001)	< 0,001- 1070 ng/m ³	Remberger <i>et al.</i> , 2004
Air	Finlande (2000-2001)	0,002-0,003 ng/m ³	
Air	Chine (2006)	0,0012-0,0018 ng/m ³	Yu <i>et al.</i> , 2008
Air	Suède, régions urbaines et rurales	0,00002-0,00061 pg/m ³	Covaci <i>et al.</i> , 2006
Précipitations	Grands lacs	max : 35 ng/L	Backus <i>et al.</i> , 2005 cités dans Environnement Canada et Santé Canada, 2010
Précipitations	Pays-Bas (2003)	1 835 ng/l	Peters, 2003
Précipitations	Suède (2000-2001)	0,2-366 ng/m ² .j	Remberger <i>et al.</i> , 2004
Précipitations	Finlande (2000-2001)	5,1-13 ng/m ² .j	

HEXABROMOCYCLODODECANE

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

Les techniques alternatives et les substituts à l'HBCDD sont présentés pour chacun des trois grands secteurs émetteurs : polystyrène EPS et XPS, polystyrène choc ou HIPS et textile et non par type de rejets dans l'environnement (air, eau, sol). En effet, comme nous l'avons vu précédemment tous les milieux environnementaux sont concernés par l'ensemble des rejets des secteurs utilisateurs de l'HBCDD et durant toute la durée de vie des produits contenant l'HBCDD.

Les différentes applications de l'HBCDD exigent différents niveaux de résistance au feu, ce qui entraîne des alternatives différentes pour chaque application spécifique. Cette fiche présente un éventail de solutions, destiné à donner un aperçu des alternatives possibles et disponibles à l'utilisation de l'HBCDD, mais ne représente pas une liste exhaustive.

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS DU SECTEUR DE L'ISOLATION (polystyrène EPS OU XPS)

○ Substitution des polystyrènes XPS et EPS par des systèmes alternatifs

Il existe un certain nombre de systèmes alternatifs d'isolation qui peuvent être utilisés à la place du polystyrène XPS ou EPS. Ces systèmes d'isolation alternatifs ont des caractéristiques différentes de celles du polystyrène XPS et EPS et peuvent-être plus ou moins appropriés pour certains scénarii d'utilisation spécifiques ou peuvent intégrer différents problèmes environnementaux tels que les coûts de l'énergie ou celui du transport (ECHA, 2008a).

Ces systèmes alternatifs peuvent être :

- les barrières thermiques, qui peuvent être utilisées pour augmenter les performances ignifuges de différents types d'isolation et donc éviter l'utilisation d'HBCDD. Les barrières thermiques les plus couramment utilisées sont les panneaux de gypse, l'enduit de ciment ou de gypse, les panneaux en perlite, en cellulose pulvérisée, en fibres minérales ou avec un revêtement de gypse.
- l'isolation en vrac, qui peut être déversé/appliqué ou être pulvérisé par un équipement spécial (alternative potentielle à l'EPS / XPS dans certaines applications de la construction). Cette technique est particulièrement adaptée pour remplir les cavités des murs existants et pour les zones de forme irrégulière. Les matériaux utilisés pour l'isolation soufflée par pulvérisation ou appliquée comprennent la laine de roche, la fibre de verre, de cellulose ou la mousse de polyuréthane.

HEXABROMOCYCLODODECANE

- Les matelas d'isolation permettant de s'affranchir de l'utilisation d'HBCDD. Ils sont généralement en fibre de verre ou laine de roche et peuvent être placés entre les poteaux, les poutres...

Enfin, une comparaison des différentes alternatives au polystyrène EPS et XPS est présentée dans le Tableau 12 ci-après, données issues du rapport de l'ECHA, 2008a.

Tableau 12. Alternatives à l'HBCDD dans le secteur du polystyrène EPS et XPS (ECHA, 2008a).

Alternative	Environnement / santé humaine	Coût	Commentaires
Mousse phénolique	Faible toxicité en usage Production à partir de matériaux toxiques et cancérigènes (formation par réaction entre phénol et formaldéhyde).	Pas d'informations identifiées concernant le coût. La part du marché relativement faible laisse à penser que les coûts peuvent se révéler élevés.	Disponible dans le commerce mais représente une petite part du marché de l'isolation Très grande efficacité thermique
Produits en polyuréthane et en polyisocyanurate	Peuvent émettre des fumées toxiques s'ils sont brûlés. Faible toxicité en usage. Production impliquant l'utilisation d'isocyanates (irritants pour les voies respiratoires).	Coût susceptibles d'être moins élevés que pour le XPS mais plus élevés que pour l'EPS. (coût relatif : EPS/polyuréthane/XPS : 1/2,8/3)	Disponibles dans le commerce, mais moins largement fabriqués que EPS / XPS en Europe. Largement utilisés dans l'isolation des bâtiments, aussi efficaces que EPS / XPS dans de nombreuses applications. Ces produits utilisent d'autres retardateurs de flamme comme le TCEP (Tris-chlorométhylethyl phosphate).
Les fibres minérales	Risque d'inhalation de poussières lors de l'installation et l'enlèvement du matériel; Faibles émissions lors de l'utilisation.	Coût susceptibles d'être moins élevés que pour le XPS mais plus élevés que pour l'EPS. (coût relatif : EPS/mousse/XPS : 1/1,3/3)	Disponibles dans le commerce et représentant une part substantielle du marché de l'isolation (> 30 %). Largement utilisées comme isolant dans les bâtiments, aussi efficace que EPS / XPS dans de nombreuses applications. leurs coûts de transport, leur résistance à l'humidité et leur différence de densité massique

HEXABROMOCYCLODODECANE

Alternative	Environnement / santé humaine	Coût	Commentaires
			peuvent favoriser l'utilisation de l'XPS / EPS dans certaines circonstances.
Les fibres en cellulose (généralement fabriqués à partir de papier recyclé)	Faible toxicité due l'exposition aux poussières lors de l'installation et l'enlèvement des matériaux. Exposition potentielle à des retardateurs de flamme et des pesticides ²⁹ . Potentiel toxique pour la reproduction et le développement du à l'utilisation de sels de bore.	Plus onéreuses que les méthodes d'isolation classiques.	Disponibles dans le commerce mais peu utilisées. Leur faible résistance à l'humidité est un éventuel problème dans de nombreuses applications d'isolation des bâtiments.

- Substituer l'HBCDD par d'autres retardateurs de flamme dans les polystyrènes XPS ou EPS

À l'heure actuelle, selon les industriels du secteur, aucun retardateur de flamme convenable n'est disponible pour remplacer l'HBCDD dans le polystyrène XPS ou EPS en raison principalement du fait qu'ils nécessiteraient une charge/quantité trop élevée en ces substituts et ne permettraient pas de respecter les propriétés des polystyrènes.

Toutefois, il existe des retardateurs de flamme organiques à base d'azote dont la mélamine est le constituant le plus répandu dans les systèmes intumescents³⁰ et fréquemment associée avec des composés phosphorés (Säll, 2010).

Concernant les systèmes intumescents, très peu de données sont disponibles aussi bien du point de vue de leur comportement dans l'environnement que vis-à-vis de leur effet sur la santé humaine et la faisabilité technique et économique en tant que substitut de l'HBCDD (ECHA, 2008a).

²⁹ Utilisation de retardateur de flamme et de pesticides (tels que les sels de bore) afin de respecter les normes de sécurité et d'empêcher l'action des rongeurs ou insectes nuisibles.

³⁰Le concept de l'intumescence est fondé sur la formation d'une couche charbonnée expansée à la surface du polymère au cours de sa dégradation thermique. Cette couche joue le rôle de barrière vis-à-vis du transfert de chaleur entre la source de chaleur et le polymère. Elle limite aussi le transfert de combustible du polymère vers la flamme ainsi que la diffusion de l'oxygène dans le matériau (<http://www.lne.fr/fr/actualites/pdf/meubles-rembourres-toxicite-ignifugeants-Etat-de-l-art.pdf>)

HEXABROMOCYCLODODECANE

A noter que dans le BREF « fabrication des polymères» (Document de référence sur les Meilleures Techniques Disponibles pour la fabrication des polymères, Commission Européenne, 2007), il n'apparaît pas de section spécifique aux retardateurs de flamme ou aux potentiels substitués de ces composés.

5.2 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DU « POLYSTYRENE CHOC » OU « HIPS »

Il existe actuellement différents substitués à l'HBCDD pouvant être utilisés dans le secteur du polystyrène HIPS. Ces différents substitués sont présentés dans le Tableau 13 ci-après, données issues du rapport de l'ECHA, 2008a.

Tableau 13. Substitués à l'HBCDD dans le secteur du polystyrène choc (ECHA, 2008a).

Alternative	Environnement / santé humaine	Coût	Commentaires
Trioxyde d'antimoine (ATO) CAS : 8452-53-9	Pas facilement biodégradable, potentiel de bioaccumulation faible à moyen. Potentiellement cancérigène pour l'homme et toxique pour la reproduction.	Pas comparable facilement car doit être utilisé en combinaison avec un retardateur de flamme halogéné ou de PVC.	Utilisation comme synergiste en combinaison avec des ignifugeants halogénés.
Decabromodiphenylether (Deca-BDE) /ATO CAS : 1163-19-5	Pas facilement biodégradable, potentiel de bioaccumulation faible à moyen. Neurotoxique.	Comparable ou légèrement inférieur concernant le prix des matières premières. Coûts supplémentaires ponctuels.	Utilisé dans le polystyrène HIPS environ à 10-15% du poids. Concentration 4-6% en ATO. A noter que le déca-BDE est interdit par la directive européenne 2002/95/CE (RoHS ³¹) mais reste autorisé pour certaines

³¹ Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment

HEXABROMOCYCLODODECANE

Alternative	Environnement / santé humaine	Coût	Commentaires
			applications comme dans la fabrication de véhicules.
Decabromodiphenylethane/ ATO CAS : 8452-53-9	Pas facilement biodégradable, Peut être persistant. Peu de données concernant sa potentielle toxicité mais probablement faiblement toxique.	Comparable ou légèrement inférieur concernant le prix des matières premières. Coûts supplémentaires ponctuels.	Utilisé dans le polystyrène HIPS environ à 10-15% du poids. Concentration 4-6% en ATO.
Ethylène bis-tetrabromophthalamide /ATO CAS : 32588-76-4	Non biodégradable et persistant. Non toxique dans l'environnement. Faible toxicité pour l'homme.	Comparable ou légèrement inférieur concernant le prix des matières premières. Coûts supplémentaires ponctuels.	Utilisé dans le polystyrène HIPS environ à 10-15% du poids. Concentration 4-6% en ATO.
Phosphate de diphenyle et de tolyle (Diphenyl cresyl phosphate) CAS : 26444-49-5	Facilement biodégradable. Toxicité chronique avec des effets sur le foie, les reins et le sang. Effets sur la fertilité.	Susceptible d'engendrer des coûts en matière première plus bas. Coûts supplémentaires ponctuels.	-
Phosphate de triphenyle (TPP) CAS : 115-86-6	Facilement biodégradable. Toxique pour les organismes aquatiques. Toxicité chronique avec effet sur le foie.	Susceptible d'engendrer des coûts en matière première plus élevés. Coûts supplémentaires ponctuels.	11-13% en poids.
Résorcinol bis (diphényle phosphate) (RDP) CAS : 57583-54-7	intrinsèquement biodégradable ³² . Peut-être persistant et bioaccumulable dans l'environnement. Toxicité chronique avec effet sur le foie.	Susceptible d'engendrer des coûts en matière première plus élevés. Coûts supplémentaires ponctuels.	Pas encore fréquemment utilisé comme retardateur de flamme.

³² Pour être désignée comme intrinsèquement biodégradable, une substance doit obtenir dans des études de biodégradabilité menées selon la directive 301B de l'OCDE des résultats démontrant que plus de 20 % et moins de 60 % de la substance se dégrade dans les 28 jours. A noter que pour être désignée comme facilement biodégradable, une substance doit se minéraliser

HEXABROMOCYCLODODECANE

Alternative	Environnement / santé humaine	Coût	Commentaires
Bisphenol-A-Bis (Diphenyl Phosphate) CAS : 5945-33-5	Faiblement biodégradable, non toxique et non bioaccumulable. Peu de données concernant sa potentielle toxicité mais probablement faiblement toxique.	Susceptible d'engendrer des coûts en matière première plus élevés. Coûts supplémentaires ponctuels.	Pas d'information concernant son utilisation et sa viabilité technique.

A noter que :

- toutes ces alternatives sont disponibles dans le commerce et techniquement viables ;
- le trioxyde d'antimoine est présenté comme une alternative mais il est traditionnellement utilisé aussi bien avec l'HBCDD qu'avec les substituts de cette substance.

L'utilisation de retardateurs de flamme non halogénés (comme les 3 derniers substituts cités dans le tableau précédant) nécessite de remplacer le polystyrène HIPS par des copolymères tels que le PPE(Polyphénylene ether)/HIPS ou le PC(Polycarbonate)/ABS(Acrylonitrile-butadiène-styrène) (COWI, 2010).

Selon COWI, 2006, les mélanges de copolymères PPE/HIPS ont des propriétés d'écoulement très similaire à celles du HIPS, signifiant ainsi que le copolymère donne des possibilités de conception similaire (moins de changements dans les différents procédés de fabrication...).

Dans le rapport COWI, 2010, des coûts de substitution de l'HBCDD dans le polystyrène choc sont rapportés (cf.

Tableau 14 ci-après).

Tableau 14. Coût de la substitution de l'HBCDD dans le polystyrène choc (COWI, 2010).

Composés	Prix moyen européen (€/kg)
Polystyrène HIPS standard	0,95-1,25
HIPS+déca-BDE	1,50-1,80
HIPS + autres retardateurs de flamme	1,70-2,10
HIPS/PPE ³³ sans retardateur de flamme halogéné	2,30-2,90

rapidement et entièrement et plus de 60 % de la biodégradation du produit doit se produire dans les 28 jours (OCDE 301B ou OCDE 306).

³³ Polyphénylene Ether.

HEXABROMOCYCLODODECANE

De plus, dans ce rapport, les coûts supplémentaires au niveau de l'Union Européenne liés à la substitution de l'HBCDD dans le polystyrène HIPS ont été estimés de l'ordre de 1 à 10 millions d'euros par an si l'HBCDD est remplacé par d'autres retardateurs de flamme bromés et de 5 à 25 millions d'euros par an si le HIPS/HBCDD est remplacé par des copolymères avec des retardateurs de flamme non halogénés dans tous les équipements électroniques et électriques.

Les alternatives présentées ci-dessus sont des alternatives aux retardateurs de flamme. Néanmoins, il est aussi possible d'envisager une alternative au polystyrène choc en le substituant par du polyéthylène contenant de l'hydroxyde de magnésium (ECHA, 2008b). Du point de vue environnemental, les particules de polyéthylène posent actuellement un problème dans le milieu aquatique (ingestion par les animaux...). Concernant la toxicité chez l'homme, les données sont encore insuffisantes mais elles laissent penser que la substance peut être considérée comme relativement inoffensive en petites quantités. Concernant le coût de cette alternative, il est plus bas pour les matières premières avec des coûts supplémentaires ponctuels (essais du nouveau traitement, changement d'équipement...).

A noter que dans le BREF « fabrication des polymères » (Document de référence sur les Meilleures Techniques Disponibles pour la fabrication des polymères, Commission Européenne, 2007), il n'apparaît pas de section spécifique aux retardateurs de flamme ou aux potentiels substituts de ces composés.

5.3 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE SECTEUR DU TEXTILE

Une comparaison des différents substituts à l'HBCDD dans le secteur du textile est présentée dans le Tableau 15 ci-après, données issues du rapport de ECHA, 2008a.

HEXABROMOCYCLODODECANE

Tableau 15. Substituts à l'HBCDD dans le secteur du textile (ECHA, 2008a).

Alternative	Environnement / santé humaine	Coût	Commentaires
Decabromodiphenylether (Deca-BDE) CAS : 1163-19-5	Pas facilement biodégradable, potentiel de bioaccumulation faible à moyen. Neurotoxique.	Comparable ou légèrement inférieur concernant le prix des matières premières. Coûts supplémentaires ponctuels	Concentration : 25% (en poids) + ATO (Trioxyde d'antimoine).
Paraffines chlorées (à longues chaînes) CAS : 85535-86-0	Persistant à très persistant dans l'environnement. Ne répondent pas au critère de toxicité ou bioaccumulabilité. Toxique pour la reproduction, toxicité chronique avec des effets de foie et les reins, potentiellement cancérigène.	Susceptible d'engendrer des coûts en matière première plus bas. Coûts supplémentaires ponctuels.	
Polyphosphate d'ammonium CAS : 68333-79-9	Non toxique pour l'environnement et pour l'homme.	Susceptible d'engendrer des coûts en matière première plus élevés. Coûts supplémentaires ponctuels.	

A noter que toutes ces alternatives sont disponibles dans le commerce et techniquement viables.

Dans le BREF « textile » (Document de référence sur les Meilleures Techniques Disponibles dans l'industrie Textile, Commission Européenne, 2003c), les agents ignifuges sont cités comme produits auxiliaires d'apprêts et identifiés pour certains comme « substances dangereuses prioritaires ». Sans citer explicitement l'HBCDD mais les différentes familles de retardateurs de flamme (halogénés, organophosphorés...), le BREF indique que « Les rejets d'agents ignifuges halogénés dans les eaux usées issus des traitements d'apprêts textile peuvent provenir des déversements de bains excédentaires, des écoulements goutte à goutte de bains en fin de cycle et au rejet des eaux de lavage [...] La conception du procédé et la conduite des opérations devraient éviter le rejet de bains concentrés dans les eaux usées, réduire les pertes et garantir une adsorption efficace sur les boues générées par la station d'épuration ». Il est aussi précisé que l'élimination des boues et déchets solides contenant ces

HEXABROMOCYCLODODECANE

composés halogénés doit être prise avec précautions et en particulier l'incinération de ces déchets : « l'incinération ne doit être réalisée que dans des installations appropriées fonctionnant systématiquement dans des conditions optimales ».

A noter que dans le BREF « tannerie » (Document de référence sur les Meilleures Techniques Disponibles en ce qui concerne le tannage des peaux, Commission Européenne, 2003b), il est proposé quelques substituts aux retardateurs de flamme bromés et antimonisés (utilisés dans les opérations de corroyage³⁴) tels que les agents retardateurs à base de phosphates.

5.4 AUTRES INFORMATIONS SUR LA SUBSTITUTION

Lors de ce travail, nous n'avons pas examiné de manière exhaustive les études traitant de la substitution des retardateurs de flamme halogénés autres que l'HBCDD. Par exemple, l'Agence Danoise de Protection de l'Environnement (COWI, 2006) a étudié les alternatives au déca-BDE. Ces documents sont susceptibles de proposer des substituants à l'ensemble des retardateurs de flamme bromés, donc potentiellement à l'HBCDD.

○ Informations provenant de l'industrie

Malgré les incertitudes et débats sur les risques de l'HBCDD, certains fabricants ont volontairement abandonné l'usage des retardateurs de flamme bromés du fait de l'augmentation des préoccupations vis-à-vis de la sécurité pour l'environnement et pour la santé publique. Par exemple, les fabricants d'ordinateurs et d'équipements électroniques tels qu'Apple, Ericsson, IBM, Intel, Motorola, Panasonic, Phillips et Sony utilisent actuellement des alternatives aux retardateurs de flamme halogénés (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), 2009).

Selon des industriels européens du secteur du plastique rencontrés par l'INERIS en mars 2010, depuis 2003, deux substituts à l'HBCDD sont actuellement testés sur des stations pilote :

- Un retardateur de flamme bromé ;
- Un retardateur de flamme bromé polymérisé.

Les industriels sont confiants dans le fait qu'une solution sera trouvée à partir d'une de ces 2 options. Néanmoins, la date de mise sur le marché (qu'ils estiment distante d'une dizaine d'années) reste encore incertaine en raison des difficultés rencontrées à passer d'un pilote à des installations en taille réelle, du besoin de réaliser des tests de toxicologie...

³⁴ Assouplissement du cuir après tannage.

HEXABROMOCYCLODODECANE

De plus, selon les professionnels de l'industrie du polystyrène rencontrés en mars 2010, les alternatives actuelles à l'HBCDD nécessitent l'emploi d'une plus grande quantité de substance ignifugeante, ce qui implique une perte de performance isolante et des problèmes de coût. La fabrication de polystyrène non ignifugé nécessiterait une protection contre le feu plus importante et donc un surcoût.

Des initiatives telles que le Programme d'Action pour le Contrôle des Emissions Volontaires (VECAP), lancé par l'association de fabricants Forum pour l'Environnement et la Science du Brome (BSEF), ont pour but de faciliter et développer la compréhension des retardateurs de flamme bromés et des émissions dérivées de leur utilisation (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), 2009).

Trois grandes entreprises (Albemarle, Chemtura Corporation et ICI-IP) dont le siège est aux Etats-Unis et Israël, mais dont des installations de production sont localisées en Europe (entre autres), dominent la production de brome ainsi qu'une gamme de composés bromés au niveau mondial. Ils fabriquent également différents retardateurs de flamme sans halogène comme les composés organo-phosphorés et de l'hydroxyde de magnésium. Ces trois sociétés ont créé l'« Européenne Brominated Flame Retardant Industry Panel » (EBFRIP) dont ils représentent les trois principaux membres plus un certain nombre de producteurs de polymère en tant que membres associés (COWI, 2006).

- La Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance de la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe

Dans le cadre de l'ajout potentiel de l'HBCDD au protocole relatif aux polluants organiques persistants, différentes solutions envisageables en matière de gestion de cette substance ont été présentées (UNECE, 2010). Les principales conclusions sont les suivantes :

- actuellement, aucune substance chimique facilement utilisable et susceptible de remplacer l'HBCDD dans les mousses de polystyrène n'est considérée comme écologiquement rationnelle. Néanmoins, des initiatives sont prises dans le secteur industriel en vue de trouver des produits de substitution viables à long terme : selon les industriels rencontrés, ces solutions nécessitent encore quelques années de développement.
- l'impact financier lié à l'arrêt de la production et de l'utilisation de l'HBCDD pour les fabricants seraient modérés à faible selon Säll, (2010) si on se donnait le temps nécessaire pour l'adoption de cette mesure. Néanmoins, ces informations doivent être confirmées par des recherches sur les incidences économiques, entre autres ;
- les retardateurs de flamme ne participent que dans une faible mesure au prix des produits en polystyrène et donc que le recours à d'autres retardateurs de flamme plus onéreux ne serait pas significatif dans le prix de vente des panneaux isolants ;
- les barrières thermiques de substitution sont relativement bon marché ;

HEXABROMOCYCLODODECANE

- aucun surcoût n'était attendu pour les fabricants de revêtement textile, les produits de remplacement étant déjà utilisés ;
- concernant les émissions en HBCDD des panneaux isolants mis au rebut, il serait nécessaire de les collecter et les évacuer vers une décharge ou un incinérateur, actions qui pourraient engendrer des coûts conséquents (à étudier de manière plus approfondie) ;
- l'indication du nombre de suppressions d'emplois, de l'augmentation des prix pour le consommateur et d'autres incidences socioéconomiques doivent être étudiées également de manière exhaustive.

o Le traitement des eaux usées

Il reste également à améliorer le piégeage des matières en suspension dans les stations d'épuration afin d'augmenter la concentration d'HBCDD dans les boues et ainsi diminuer sa concentration dans les rejets directs au milieu aquatique. Ces mesures doivent être accompagnées d'une fermentation anaérobie optimale et/ou une incinération des boues afin de réduire l'ensemble des rejets en HBCDD dans l'environnement (Norden, 2008).

A noter que le BREF (Document de référence sur les Meilleures Techniques Disponibles) pour le traitement la gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique³⁵ (Commission Européenne, 2003a) ne contient pas d'informations spécifiques sur les retardateurs de flamme et en particulier de l'HBCDD.

o Le recyclage du polystyrène expansé

Selon Environnement Magazine (numéro d'octobre 2010) et Plastiques et Caoutchoucs Magazine³⁶, en 2009, le taux de recyclage du polystyrène expansé (PSE) de 29,2 %, a augmenté de 5 % par rapport à 2008, soit 11,5 kilotonnes (kt), sur une consommation totale de 39,3 kt. Les emballages ménagers et industriels représentent respectivement 19 et 20,3 kt. Plus de 55 % des emballages industriels et commerciaux ont été collectés et recyclés en 2009, une croissance de 8,3 % par rapport à 2008. Cette hausse s'explique, en partie, par la multiplication de compacteurs spécifiques installés dans les magasins de la grande distribution.

³⁵ http://aida.ineris.fr/bref/bref_pdf/cww_bref_0203_fr_15042008_RGa.pdf

³⁶ <http://plastiques-caoutchoucs.com/Le-recyclage-du-polystyrene.html>

HEXABROMOCYCLODODECANE

6 CONCLUSION

L'HBCDD est un composé anthropique. Cette substance est un additif de type retardateur de flamme utilisé principalement dans les mousses de polystyrène extrudé (EXS) et expansée (EPS) (à hauteur de 90% des usages). L'HBCDD est également présent dans les textiles et le polystyrène choc (HIPS).

Les rejets d'HBCDD vont se produire durant toute sa « vie » : de sa production jusqu'à l'élimination des produits dans lesquels il est utilisé. De plus, les émissions d'HBCDD vont touchées tous les compartiments environnementaux (air, eau, sol, sédiments) et à grande échelle (concentrations mesurées en arctique).

Afin de réduire les émissions d'HBCDD dans l'environnement, il a été identifié des substituts potentiels (composés phosphatés...) ou techniques alternatives (barrières thermiques, matelas d'isolation...). Néanmoins, actuellement, aucune substance alternative chimique facilement utilisable dans les mousses de polystyrène n'est considérée comme écologiquement convenable.

Actuellement, différents industriels travaillent sur des solutions de remplacement de l'HBCDD, qui pourraient être mises en place dans les dix ans à venir mais sans citer ces alternatives (par souci de confidentialité).

HEXABROMOCYCLODODECANE

7 LISTE DES ABREVIATIONS

BREF	Bat (best available techniques)- REFerence documents
BSEF	Bromine Science and Environment Forum
COWI	Consultancy within Engineering, Environmental Science and Economics
EPA	Environmental Protection Agency
ESIS	European chemical Substances Information System
ICPE	Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
Commission OSPAR	Commission Oslo-Paris
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre
RSDE	Action Nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux
SGH	Système Général Harmonisé Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et étiquetages des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) à été crée. Il est rentré en vigueur en France (et dans tout les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009.
STEP	STation d'EPuration
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe

HEXABROMOCYCLODODECANE

8 BIBLIOGRAPHIE

- Abdallah, M. A.-E. and M. Abou-Elwafa (2009). "Personal exposure to HBCDs and its degradation products via ingestion of indoor dust." *Environment International* **35**: 870-876.
- Abdallah, M. A.-E., S. Harrad, et al. (2008). "Hexabromocyclododecanes and Tetrabromobisphenol-A in Indoor Air and Dust in Birmingham, UK: Implications for Human Exposure." *Environmental Science & Technology* **42**: 6855-6861.
- Alaee, M., D. Muir, et al. (2003). Sources, occurrences, trends and pathways in the physical environment. Canadian Arctic Contaminants Assessment Report II. Ottawa (Ont.) : Affaires indiennes et du Nord Canada - Northern Contaminants Program Indian and Northern Affairs: p116-124.
- Backus, S., S. Batchelor, et al. (2005). Isomer-specific determination of hexabromocyclododecane in abiotic and biotic samples by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry. Symposium Dioxin 2005 (21 au 26 août), Toronto.
- Brenner, K. S. (1993). Polystyrene/- and extruded polystyrene foam (XPS) - hexabromocyclododecane-blends under thermolytic stress PBDF&PBDD determination. BASF AG.
- BSEF. (2010). " Bromide Science and Environmental Forum, About hexabromocyclododecane (HBCD)." from <http://www.bsef.com/our-substances/hbcd/about-hbcd>.
- Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP) (2009). Rapport sur les Retardateurs de Flamme Bromés dans les pays de la Méditerranée: 66p.
- Commission Européenne. (2003a). "BREF-Systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique." from <http://aida.ineris.fr/bref/index.htm>.
- Commission Européenne. (2003b). "BREF-Tannerie." from http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm.
- Commission Européenne. (2003c). "BREF-Textile." from http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm.
- Commission Européenne (2007). BREF-Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers: 314.
- Commission européenne (2008). Risk Assessment Report - Hexabromocyclododecane, R044_0805_env_hh_final_ECB.doc.
- Commission Européenne. (2009b). "ESIS." European chemical Substances Information System from <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.
- Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (2010). Projet descriptif des risques : hexabromocyclododécane (UNEP/POPS/POPRC.6/10).
- Covaci, A., A. C. Gerecke, et al. (2006). "Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review." *Environmental Science & Technology* **40**(12): 3679-3688.
- COWI (2006). Deca-BDE and Alternatives in Electrical and Electronic Equipment. Environmental Project No. 1141 2006. Report for the Danish Ministry of Environment.
- COWI (2010). Inclusion of HBCDD, DEHP, BBP, DBP and additive use of TBBPA in annex IV of the Commission's recast proposal of the RoHS Directive. Report for the Danish Ministry of Environment.
- CRCI (2010). "Réglementation REACH opportunité d'innovation."
- Dames and Moore (2000). Environmental assessment of a HBCD European manufacturing plant. Manchester (Royaume-Uni). Dames et Moore. Report 10531-009-420/PAH-1.

HEXABROMOCYCLODODECANE

- Deuchar, J. (2002). Draft. Environment Agency-National Laboratory Service-Nottingham UK.
- ECHA (2008a). Data on manufacture, import, export, uses and releases of HBCDD as well as information on potential alternatives to its use.
- ECHA. (2008b). "Member state committee support document for identification of hexabromocyclododecane and all major diastereoisomers as a substance of very high concern." from http://echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_table_en.asp.
- Eljarrat, E., A. de la Cal, et al. (2004). "Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain)." *Environmental Science & Technology* **38**: 2603-2608.
- Environnement Canada and Santé Canada. (2010). "Ébauche d'évaluation préalable 1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododécane." Retrieved Décembre 2010, from <http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/challenge-defi/hexabromo-fra.php>.
- Evenset, A., G. N. Christensen, et al. (2007). "Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic " *Environmental Pollution* **146**(1): 169-205.
- Guerra, P., E. Eljarrat, et al. (2008). "Enantiomeric specific determination of hexabromocyclododecane by liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry in sediment samples." *Journal of Chromatography A* **1203**: 81-87.
- Harrad, S., M. A.-E. Abdallah, et al. (2009). "Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediment, and Fish from English Lakes." *Environmental Science & Technology* **43**(24): 9077-9083.
- Hoh, E. and R. A. Hites (2005). "Brominated flame retardants in the atmosphere of the eastcentral United States." *Environmental Science & Technology* **39**: 7794-4802.
- IFREMER (2010). Niveaux de présence de contaminants émergents dans le milieu marin - PCDD/F, PBDE, HBCD dans les mollusques marins. *ONEMA - Partenariat 2009 - Substances polluantes - Action 6*.
- Institut Fresenius (2000). Analysis of hexabromocyclododecane (HBCD) in sludge of the wastewater treatment plant of Broomchemie B.V in Terneuzen Taunusstein (Allemagne). Chemische und Biologische Laboratorien GmbH.
- Kajiwara, N., M. Sueoka, et al. (2009). "Determination of flame-retardant hexabromocyclododecane diastereomers in textiles." *Chemosphere* **74**: 1485-1489.
- KEMI (2009). Proposal for Harmonised Classification and Labelling, Based on the CLP Regulation (EC) No 1272/2008, Annex VI, Part 2 Substance Name: Hexabromocyclododecane. . Dossier soumis à la Commission Européenne.
- Klamer, H. J. C., P. E. G. Leonards, et al. (2005). "A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments." *Chemosphere* **58**: 1579-1587.
- Kohler, M., M. Zennegg, et al. (2008). "Temporal Trends, Congener Patterns, and Sources of Octa-, Nona-, and Decabromodiphenyl Ethers (PBDE) and Hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss Lake Sediments." *Environmental Science & Technology* **42**: 6378-6384.
- Kupper, T., L. F. de Alencastro, et al. (2008). "Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge " *Chemosphere* **71**: 1173-1180.
- Law, K., T. Halldorson, et al. (2006). "Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web." *Environmental Toxicology and Chemistry* **25**(8): 2177-2186.

HEXABROMOCYCLODODECANE

- Law, R., C. R. Allchin, et al. (2006b). "Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment." *Chemosphere* **64**: 187-208.
- Law, R., M. Kohler, et al. (2005). "Hexabromocyclododecane Challenges Scientists and Regulators." 7p.
- Managaki, S., Y. Miyake, et al. (2009). "Emission load of hexabromocyclododecane in Japan based on the substance flow analysis." from http://risk.kan.ynu.ac.jp/publish/managaki/managaki200908_1.pdf.
- Marvin, C. H., G. T. Tomy, et al. (2006). "Distribution of hexabromocyclododecane in Detroit River suspended sediments." *Chemosphere* **64**: 268-275.
- Minh, N. H., T. Isobe, et al. (2007). "Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan " *Environmental Pollution* **148**: 409-417.
- Morf, L. S., A. M. Busera, et al. (2008). "Dynamic Substance Flow Analysis as a Valuable Risk Evaluation Tool - A Case Study for Brominated Flame Retardants as an Example of Potential Endocrine Disrupters." *Chimia* **62**: 424-431.
- Morris, S., C. R. Allchin, et al. (2004). "Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs." *Environmental Science & Technology* **38**: 5497-5504.
- Norden (2008). Hexabromocyclododecane as a possible global POP. *TemaNord 2008:520*,. Nordic Council of Ministers- Copenhagen 2007.
- Peters, R. (2003). Hazardous Chemical in Precipitation. T. Report, TNO Environment, Energy and Process Innovation.
- Plastics Europe (2010a). "A survey of HBCD Potential Emissions in Europe 2008 - 2009."
- Plastics Europe (2010b). Communication personnelle sur l'utilisation de l'HBCD en France.
- Posner, S., S. Roos, et al. (2010). Exploration of management options for HBCDD. Swerea.
- Remberger, M., J. Sternbeck, et al. (2004). "The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden." *Chemosphere* **54**: 9-21.
- Säll, L. (2010). Exploration of management options for Hexabromocyclododecane (HBCD). *8th meeting of the UNECE CLRTAP Task Force on Persistent Organic Pollutants*. Montreal.
- Schlabach, M., E. Mariussen, et al. (2002). Kartlegging av bromerte flammehemmere og klorerte. Oslo (Norvège) : SFT-Statlig program for forurensningsovervåking. NILU-Norsk institutt for luftforskning.
- UNECE (2010). Options envisageables pour ajouter de nouvelles substances au Protocole relatif aux polluants organiques persistants. *ECE/EB.AIR/WG.5/2010/8*. Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance de la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe.
- Verslycke, T. A., A. D. Vethaak, et al. (2005). "Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands)." *Environmental Pollution* **136**: 19-31.
- Waindzioch, A. (2000). Technical report of workplace air-measurements with respect to inhalable dust and hexabromocyclododecane (HBCD) at Broomchemie B.V., Terneuzen. Institut Fresenius. Chemische und Biologische Laboratorien GmbH. Taunusstein. Germany: 100/00443-00, pp 7.
- Wania, F. (2003). Assessing the long-range transport potential of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane using several multimedia transport models. Final Report. WECC Wania Environmental Chemists.

HEXABROMOCYCLODODECANE

- Watanabe, I. and R. Tatsukawa (1990). Anthropogenic brominated aromatics in the Japanese environment. Proceedings of Workshop on Brominated Aromatic Flame Retardants (24-26 oct 1989), Skokloster (SE).
- Yu, Z., P. Peng, et al. (2008). "Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers in air and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1190**: 74-79.