

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Évaluation des effets sensibilisants ou irritants cutanés des substances chimiques présentes dans les articles chaussants et textiles d'habillement

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Avril 2018

Édition scientifique



anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Évaluation des effets sensibilisants ou irritants cutanés des substances chimiques présentes dans les articles chaussants et textiles d'habillement

Avis de l'Anses

Rapport d'expertise collective

Avril 2018

Édition scientifique

Le Directeur général

Maisons-Alfort, le 27 avril 2018

AVIS

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

**relatif à « l'évaluation des effets sensibilisants/irritants cutanés des substances chimiques
présentes dans les articles chaussants et textiles d'habillement »**

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L. 1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont publiés sur son site internet.

L'Anses a été saisie le 6 Novembre 2014 par la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF) du Ministère de l'économie, de l'industrie et du numérique et la Direction générale de la santé (DGS) du Ministère des affaires sociales, de la santé et des droits des femmes, pour la réalisation d'une l'expertise intitulée : « Sécurité des articles chaussants et textiles d'habillement ».

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

De nombreux cas d'allergies et/ou d'irritations cutanées *a priori* en lien avec les textiles d'habillement ou des articles chaussants ont été rapportés ces dernières années¹ par la DGCCRF. Par ailleurs, plusieurs agences nationales de sécurité sanitaire d'autres Etats membres de l'Union européenne ont publié des études afin d'identifier les substances chimiques utilisées dans les textiles² susceptibles d'être à l'origine de cas d'allergies.

Ces cas d'allergie sont imputables à des causes multiples :

- De nombreuses substances chimiques entrent dans la fabrication des articles textiles et chaussants ;
- De nombreuses substances chimiques sont utilisées lors du cycle de vie des articles textiles d'habillement et articles chaussants, en particulier, lors de leur transport, pour leur conservation et pour leur entretien ;

¹ Enquêtes DGCCRF

² Chemicals in Textiles – Risks to human health and the environment. KEMI, 2014

- Au niveau du consommateur, lors d'une utilisation, de nombreux autres facteurs peuvent interférer qu'ils soient mécaniques, physiques, ou liés à des co-expositions.

L'expertise de l'ANSES est requise par la DGS et la DGCCRF aux fins suivantes :

- Identifier des substances chimiques irritantes ou sensibilisantes cutanées susceptibles d'être présentes dans les articles chaussants et textiles. Si d'autres substances chimiques pertinentes sont identifiées, autres qu'irritantes ou sensibilisantes cutanées, celles-ci seront également intégrées à l'état des connaissances ;
- Réaliser un état des lieux des connaissances sur les risques présentés par les substances identifiées à l'étape précédente :
 - ✓ faire un état des lieux de la bibliographie existante en matière de toxicologie humaine pour identifier les voies d'exposition pertinentes et les éventuelles valeurs toxicologiques de référence existantes, pertinentes pour l'exposition des consommateurs,
 - ✓ faire un état des lieux permettant d'évaluer la prévalence des phénomènes allergiques attribués à la présence de ces substances dans les textiles d'habillement et les articles chaussants.
- Formuler des recommandations en matière de fabrication, et le cas échéant, de conservation pendant le transport, en se plaçant du point de vue du consommateur final ;
- Rendre un avis sur l'opportunité de limiter l'utilisation de certaines substances identifiées ;
- Proposer une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée signalés par les médecins spécialistes, permettant d'avancer dans la connaissance des substances en cause.

Par ailleurs, les experts se sont également intéressés aux effets CMR des substances chimiques identifiées dans le cadre de cette expertise.

Les principaux dispositifs réglementaires encadrant les textiles d'habillement et les articles chaussants sont les suivants :

- Le décret n°96-477 du 30 mai 1996 relatif à l'étiquetage des matériaux utilisés dans les principaux éléments des articles chaussants proposés à la vente au consommateur explicite les exigences liées à l'étiquetage des matériaux utilisés dans les principaux éléments des articles chaussants proposés à la vente au consommateur.
- L'annexe XVII du règlement n°1907/2006 Reach qui impose certaines restrictions de substances dangereuses dans les articles vendus au public et notamment les produits textiles et/ou les articles chaussants.
- Le règlement (UE) n° 1007/2011 du Parlement européen et du conseil du 27 septembre 2011 est relatif aux dénominations des fibres textiles et à l'étiquetage et au marquage correspondants des produits textiles au regard de leur composition en fibres.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise relève du domaine de compétences du comité d'experts spécialisés (CES) « Evaluation des risques chimiques liés aux articles et produits de consommation. L'Anses a confié l'expertise à plusieurs rapporteurs, par ailleurs membres du CES cité ci-dessus et groupes de travail (GT « Vigilance des Produits Chimiques ») en fonction de leurs champs de compétences. Les travaux ont été présentés au CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques entre le 22 Janvier 2015 et le 21 Décembre 2017. Ils ont été adoptés par le CES « Evaluation des risques chimiques liés aux articles et produits de consommation » réuni le 21 Décembre 2017.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise. Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

La méthode d'expertise mise en œuvre par l'Agence pour répondre à cette saisine a été la suivante :

■ Collecte des informations nécessaires à la conduite des travaux d'expertise

La collecte des informations a été réalisée comme suit : analyse et synthèse de la littérature scientifique, extractions et exploitations de bases de données, synthèses des données toxicologiques disponibles, réalisation d'études sur des articles textiles d'habillement et chaussants neufs.

- Une **revue des études** publiées entre 2000 et 2016 portant sur les **dermatites de contact** provoquées par des textiles d'habillement ou des articles chaussants a été effectuée. Cette analyse a permis de faire le lien entre la survenue de dermatites de contact et une substance ou une famille de substances présente dans l'article concerné.
- Une **analyse des différents rapports publiés** par des organismes européens et français a été réalisée afin d'identifier les substances présentes dans les textiles d'habillement et articles chaussants potentiellement sensibilisants ou irritants cutanés. Ces rapports ont mis en évidence la présence d'une multitude de substances provenant du procédé de fabrication des articles ou bien pouvant être ajoutées intentionnellement pour des propriétés qu'elles confèrent à l'article.

■ Conventions de recherches et développement

Afin de répondre aux questions de la saisine, relatives à l'identification des substances irritantes et/ou sensibilisantes cutanées présentes dans les textiles d'habillement et articles chaussants, deux conventions de recherches et développement (CRD) ont été mises en place avec l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH) et le Centre Technique du Cuir (CTC).

L'un des objectifs de ces CRD était de réaliser des essais de composition et de migration sur un échantillonnage comprenant des textiles d'habillement neufs prélevés dans plusieurs points de vente et des articles chaussants ayant entraîné des plaintes de clients. Les prélèvements en vue de ces essais ne permettent pas d'assurer une représentativité du marché des textiles d'habillement ni des articles chaussants en France. Ils ont toutefois permis :

- d'évaluer la composition de certains textiles/articles chaussants régulièrement mis en cause dans la survenue de cas d'allergies de contact par des cliniciens,
- d'ajuster les familles de substances chimiques qui avaient été identifiées par la recherche bibliographique.

Dans le cadre du protocole de la CRD avec l'IFTH, des analyses ont été effectuées sur 25 articles textiles d'habillement neuf qui ont été prélevés dans des supermarchés, des discounters textiles et des enseignes textiles grand public dites « mass market » textile.

Les textiles choisis sont ceux :

- ayant un contact prolongé avec la peau ou un contact avec la peau sur une surface importante (sous-vêtements, leggings, jeggings/jeans, treggings),
- dont les conditions d'usage génèrent une transpiration importante (vêtements de sport).

Dans le cadre du protocole de la CRD avec le CTC, 14 articles chaussants ont été obtenus par le CTC. Ces articles chaussants correspondent à des articles pour lesquels des problèmes d'irritation ou d'allergies cutanées ont été rapportés par des clients auprès des enseignes/marques/fournisseurs.

Des **essais de lavage** ont été conduits sur les articles textiles neufs dans lesquels des substances chimiques telles que des colorants ou les nonylphénols éthoxylates ont été quantifiés par le laboratoire IFTH.

En réponse à la demande d'état des lieux bibliographique, pour chacune des substances détectées ou quantifiées par les laboratoires, des données synthétiques ont été rassemblées reprenant les principales caractéristiques physico-chimiques, les données de toxicocinétique, les effets sensibilisants ou irritants cutanés, la toxicité chronique, les effets cancérigènes-mutagènes-reprotoxiques et perturbateurs endocriniens. Seuls les effets observés suite à une exposition cutanée ont été renseignés. En leur absence, des données sur la toxicité par voie respiratoire puis par voie orale ont été recherchées.

■ Etude biomédicale

L'Anses a également mis en œuvre une **étude biomédicale** dont les objectifs étaient les suivants :

- tester la faisabilité d'une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée. Cette méthodologie visait à caractériser l'existence d'une association entre une dermatite allergique et la présence de substances chimiques dans un textile d'habillement ou un article chaussant ;
- identifier des substances chimiques potentiellement responsables de dermatites de contact en lien avec un textile d'habillement ou un article chaussant dont le caractère sensibilisant n'est pas documenté.

Cette étude n'avait pas pour but d'être représentative de l'ensemble des cas de dermatites de contact liés aux articles chaussants ou aux textiles d'habillement, au cours d'une période donnée. Il s'agissait en effet, d'une étude exploratoire visant à identifier des substances allergisantes. Cette étude en 2016-2017 a porté sur :

- 25 cas³ de dermatites de contact liées aux textiles d'habillements,
- 17 cas de dermatites de contact liées aux articles chaussants.

La faisabilité de l'étude a été testée du 1^{er} janvier au 30 septembre 2017. Elle a nécessité la participation d'un échantillon de médecins volontaires spécialisés en dermato-allergologie et en toxicologie et consultant en milieu hospitalier. Les partenaires de l'ANSES étaient :

- 18 médecins dermato-allergologues du réseau Revidal-Gerda,
- 8 centres antipoison (CAP),
- 4 centres de consultations de pathologies professionnelles (CCPP),
- 2 laboratoires d'analyse des textiles et articles chaussants.

La recherche d'imputabilité d'une ou plusieurs substances chimiques responsables de la survenue de la dermatite s'est fondée sur un protocole incluant :

- les résultats du diagnostic médical comportant les explorations allergologiques habituelles ;
- les résultats d'analyses de substances chimiques recherchées dans les textiles d'habillement ou les articles chaussants incriminés ;
- le cas échéant, les résultats de « patch-tests complémentaires » ;
- la confrontation des données précédentes avec les données de l'analyse bibliographique.

L'analyse descriptive du protocole de l'étude biomédicale prévoyait d'intégrer le nombre total de patients reçus en consultation (répartition par sexe et par âge), le nombre de patch-tests et le réseau à l'origine du recrutement des patients (Revidal-Gerda, CCPP ou CAP).

³ Un cas correspond à un article chaussant ou un textile d'habillement susceptible d'être à l'origine d'une dermatite de contact chez un patient ayant consulté soit un médecin dermato-allergologue du réseau Revidal Gerda soit un médecin d'un CCPP ou ayant contacté un CAP, participant à l'étude. Ont été exclus les mineurs, les majeurs protégés par la loi, les femmes enceintes et allaitantes et les personnes sous traitement immunosuppresseur.

Les résultats de la première phase de l'étude biomédicale entre janvier et septembre 2017 sont présentés ci-après.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES « EVALUATION DES RISQUES CHIMIQUES LIES AUX ARTICLES ET PRODUITS DE CONSOMMATION »

■ **Données bibliographiques sur la fréquence des dermatites de contact**

Aucune étude n'a évalué la prévalence des dermatites de contact induites par ces articles dans la population générale. Seule la fréquence de positivité de tests dans les populations explorées a été considérée.

Des données françaises issues du groupe d'études et de recherches en dermato-allergologie (GERDA) indiquent des prévalences de positivité de tests épicutanés pour les textiles d'habillement variant entre 1 et 5%. Pour les chaussures, les données de prévalence au sein des patients explorés par les centres de dermato-allergologie sont de l'ordre de 3 à 11%.

■ **Données bibliographiques pour l'identification des substances présentes dans les textiles d'habillement et articles chaussants**

L'analyse des études réalisées dans des pays de l'Union européenne a permis d'identifier une grande diversité de substances chimiques pouvant être présentes dans les textiles d'habillement ou les articles chaussants et pouvant être mises en cause dans les cas d'allergies/irritations cutanées. En application du règlement Reach, un projet de restriction des substances classées sensibilisantes ou irritantes cutanées selon le règlement (CE) n° 1272/2008 dit règlement CLP⁴ présentes dans des textiles et des articles en cuir est en cours de soumission, conjointement par la France et la Suède.

Par ailleurs, une proposition de restriction est actuellement conduite par la Commission européenne en application du règlement (CE) n° 1907/2006 dit règlement Reach⁵. Celle-ci est relative aux substances cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques de catégorie 1A et 1B présentes dans des textiles et articles chaussants.

■ **Liste des substances chimiques recherchées dans les articles chaussants et textiles d'habillement**

La liste des substances chimiques recherchées dans les textiles d'habillement et articles chaussants est disponible en **annexe 1**. Elle a été établie conjointement par les laboratoires et les experts.

■ **Essais sur les articles textiles et chaussants neufs**

Les résultats des deux études réalisées par l'IFTH et le CTC, dans les articles chaussants et textiles d'habillement sont décrits ci-dessous.

⁴ Règlement n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006

⁵ Règlement n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques

➤ Textiles d'habillement

A l'issue des essais, sur les 25 articles textiles d'habillement neufs testés (cf. supra), les experts du CES notent que :

- La **1,4-paraphénylène diamine (PPD)**, substance sensibilisante cutanée reconnue, est quantifiée dans 20% des articles textiles d'habillement,
- Aucun colorant allergène⁶ ou azoïque⁷ n'a été mis en évidence si ce n'est le **CI Disperse Yellow 23, colorant allergène**.
- Les **métaux lourds** (cobalt, cuivre, antimoine, plomb, cadmium, mercure) ont été quantifiés dans 16% des échantillons.
- Le **chrome** a été quantifié dans 20 % des échantillons et le **nickel** dans 16 % des échantillons.
- Les **nonylphénols (NP)** et **nonylphénols éthoxylates (NPEO)** ont été quantifiés dans 20% des échantillons.
- Deux substances organostanniques (**dichlorure de dibutylétain, trichlorure de monobutylétain**) ont été quantifiées dans un échantillon.
- Le **formaldéhyde** et les **hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)** n'ont jamais été quantifiés.

Concernant les essais après lavage, les experts du CES notent que :

- Les **NP** et **NPEO** ont été éliminés par le lavage, ce qui confirme l'utilité de préconisations d'usage (à savoir le lavage avant le port du vêtement) au moins en ce qui concerne ces substances chimiques.
- Les concentrations avant et après lavage en **PPD** ne diminuent pas, voire augmentent. Le CES émet les hypothèses que les colorants à base de PPD des articles textiles d'habillement testés ne sont pas stables chimiquement et que le lavage peut « casser » le colorant et libérer de la **PPD**. La deuxième hypothèse est liée à la modification de la matrice textile après lavage qui rend l'extraction plus efficace.
- L'évolution des concentrations après lavage, en colorants allergènes ou amines aromatiques, est difficilement interprétable.

➤ Articles chaussants

A l'issue des essais sur les 14 articles chaussants analysés, ayant fait l'objet de plaintes de la part des consommateurs, (cf. supra), les experts du CES notent que, concernant les substances dangereuses (sensibilisantes ou CMR) recherchées, il est à noter que :

- Le **diméthylfumarate (DMFu)**, responsable de cas de sensibilisations en 2011, n'a jamais été mis en évidence ;
- Toutes les parties en cuir testées ont des teneurs en **chrome VI** (cancérogène et sensibilisant cutané) inférieures à 3 mg/kg (limite réglementaire définie dans le règlement Reach) ;
- Aucun colorant allergène n'a été retrouvé parmi ceux testés ;

⁶ Colorants identifiés par l'IFTH et le CTC pour leurs effets allergisants cutanés (cf. annexe 1).

⁷ Colorants qui en se décomposant, libèrent une amine aromatique (annexe XVII entrée 43 du règlement Reach).

De plus les experts du CES notent que :

- Tous les élastiques contiennent du **2-mercaptobenzothiazole** (sensibilisant cutané). A l'heure actuelle, il n'est pas possible de relier de façon certaine sa présence à la dégradation d'une molécule en particulier, ou à une étape du procédé de fabrication de l'article chaussant ;
- La **colophane** (sensibilisant cutané) a été mise en évidence dans 36% des articles ;
- L'**hydroxytoluène butylé (BHT)**, le **formaldéhyde** (cancérogène et sensibilisant cutané), l'**orthophénylphénol (OPP)** (irritant cutané), le **4-chloro-3-méthylphénol** (sensibilisant cutané) ont été retrouvés dans plusieurs échantillons ;
- Le **benzoate de benzyle** (toxicité aigüe) a été quantifié dans 21% des articles,
- L'**acétophénone azine** a été trouvée dans 14% des articles. Le CES indique qu'il serait pertinent de vérifier que lesdits articles chaussants contiennent des mousses en éthylvinylacétate, ce qui permettrait de confirmer les hypothèses émises sur la présence éventuelle d'acétophénone azine comme produit de dégradation lors de fabrication de ces mousses.

■ **Etude biomédicale**

Les résultats issus de cette étude sont encore provisoires, dans l'attente de la finalisation d'essais analytiques sur les articles et de l'évaluation de plusieurs cas par le comité de pilotage.

Entre janvier et septembre 2017, 31 patients dont 21 femmes (entre 24 et 68 ans) et 10 hommes (entre 27 et 64 ans) ont été inclus dans l'étude. Des tests épicutanés ont été réalisés pour tous ces patients. Par ailleurs, un patient n'a pu participer en raison de l'éloignement géographique des médecins dermato-allergologues de l'étude.

Ces 31 patients représentent 42 cas dont ⁸:

- 39 cas de patients ayant consulté un médecin du Revidal Gerda,
- 1 cas d'un patient ayant contacté un CAP,
- 2 cas de patients ayant consulté un médecin d'un CCPP.

Tous les cas ont été présentés et discutés par le comité de pilotage de l'étude biomédicale. Sur ces 42 cas :

- pour 6 cas, une substance suspectée par le médecin comme pouvant être à l'origine de la sensibilisation à l'article, a bien été détectée/quantifiée dans celui-ci. Il s'agit des substances suivantes :
 - **La résine 4-tertbutylphénolformaldéhyde,**
 - **Le nickel,**
 - **Le chrome VI,**
 - **La colophane ;**
- pour 2 cas, il a été conclu que les symptômes n'étaient pas en lien avec l'article suspecté ;

⁸ Un cas représente un article analysé. Plusieurs articles peuvent avoir été analysés pour le même patient.

- pour 8 cas, une substance suspectée par le médecin (suite à un patch test positif chez le patient) n'a pas été détectée/quantifiée dans l'article :
 - o pour 7 cas, aucune substance n'a été détectée/quantifiée dans l'article par le laboratoire ;
 - o pour 1 cas, le laboratoire a identifié et quantifié une autre substance qui n'est pas celle suspectée par le médecin lors de son diagnostic : il s'agit de la **benzidine** ;
- pour 5 cas, il n'a pas été possible de conclure sur l'imputabilité à l'article en raison d'une contamination croisée possible (produits cosmétiques, peintures, traitements multiples appliqués à l'article (lavages et repassages) ou autre article protecteur porté par le patient) ;
- enfin, 21 cas sont actuellement en cours d'évaluation par le comité de pilotage.

A partir de la liste de substances recherchées (annexe 1), l'expertise a permis d'identifier les substances suivantes (détectées ou quantifiées) :

Pour les articles chaussants	Pour les articles textiles d'habillement
formaldéhyde 2-phénoxyéthanol para-tert-butylphénol drométrizole chrome VI certains biocides (orthophénylphénol, 4-chloro-3-méthylphénol) hydroxytoluène butylé (BHT) 2-mercaptobenzothiazole benzoate de benzyle nickel colophane alcool benzylique 1-dodécanthiol phosphate de triphényle Parahydroxybenzoates de méthyle, d'éthyle et de propyle	aniline 1,4-paraphénylène diamine 3,3'-diméthoxybenzidine 4-aminoazobenzène benzidine NP/NPEO/Octylphénols éthoxylés (OPEO) certains colorants (CI Disperse Yellow 23 et CI Disperse Orange 37/76) anthracène nickel chrome VI dérivés du cadmium dibutylétain

Ainsi :

- la présence de plusieurs substances préoccupantes a été confirmée ou identifiée : par exemple, la **1,4-paraphénylène diamine**, l'**aniline**, le **benzoate de benzyle** ont été quantifiés sans que leur origine n'ait été identifiée.
- des substances connues pour leur caractère sensibilisant qui ne sont pas systématiquement recherchées ont été mises en évidence telle que la **1,4-paraphénylène diamine**.
- des substances ont été détectées dans l'article dont l'origine pourrait être liée au conditionnement, au stockage ou au transport.

- l'**acétophénone azine** a été détectée dans différents types d'articles, dont l'origine n'est pas connue. L'absence de connaissance sur la toxicité de cette substance a motivé la réalisation d'essais toxicologiques en cours.
- les patch-tests ne permettent pas d'identifier l'ensemble des substances pouvant induire une allergie de contact, en particulier en ce qui concerne les **amines aromatiques** (colorants) notamment parce que l'ensemble des substances n'est pas disponible sous forme d'allergènes commerciaux.

L'étude biomédicale a permis de mettre en place une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée signalés par les médecins spécialistes permettant :

- d'avancer dans la connaissance des substances en cause,
- de vérifier, dans certains cas, la présence (ou l'absence) de ces substances dans les articles chaussants et/ou textiles d'habillement et de faire le lien avec une possible allergie ou irritation cutanée chez le patient. Par exemple, le **DMFu**, plusieurs **colorants allergènes**, qui ont été spécifiquement cherchés, n'ont jamais été trouvés dans certains articles analysés,
- de mettre en évidence la présence de substances **CMR de catégorie 1A-1B** : formaldéhyde, para-tert-butylphénol, chrome VI, nickel **dans des articles chaussants** ; 3,3'-diméthoxybenzidine, benzidine, 4-amino-azobenzène, HAP, nickel, chrome VI et cadmium **dans des textiles** d'habillement,
- d'identifier des articles présentant des non conformités aux réglementations en vigueur,
- de relever l'absence de méthodes d'analyse des substances pour les thiurams, les thiourées et les dithiocarbamates,
- de confirmer que les seuils réglementaires pour les substances sensibilisantes cutanées ne protègent pas de l'élicitation⁹, notamment dans le cas du chrome VI.

■ **Recommandations du CES**

Sur la base des conclusions précédentes, le CES émet les recommandations suivantes.

Recommandations par substance

- 1,4-paraphénylène diamine : il conviendrait de rechercher systématiquement cette substance quelle que soit son origine et de limiter au maximum sa présence dans les articles textiles et chaussants.
- Benzoate de benzyle : il conviendrait d'évaluer l'implication éventuelle de cette substance dans la survenue des dermatites de contact à un article textile ou chaussant en matériau textile.

⁹ Elicitation : révélation de la réaction allergique chez une personne déjà sensibilisée, suite à une nouvelle exposition au même allergène.

- Chrome VI :
 - o une information sur la présence de ce composé dans les articles faciliterait la prévention secondaire (information du consommateur),
 - o un abaissement du seuil réglementaire dans les articles en cuir limiterait l'apparition de lésions chez les patients déjà sensibilisés.
- Colorants :
 - o il conviendrait d'acquérir des données toxicologiques sur le CI Disperse Orange 37/76 et le CI Disperse Yellow 23.
 - o parmi les trois colorants quantifiés dans l'étude biomédicale (CI Disperse Brown 1, CI Disperse Yellow 14 et CI Disperse Yellow 42), des patch-tests complémentaires sont actuellement en cours afin de vérifier leur rôle dans la survenue de la dermatite de contact chez les patients concernés.
- Alkylphénols et Alkylphénols éthoxylés :
 - o une restriction de l'utilisation des NPEO et NP dans les articles textiles sera effective à partir de février 2021. Elle implique une concentration maximale en NPEO de 0,01%w. Cette restriction, de fait, diminuera l'usage des nonylphénols en amont réduisant l'exposition humaine à ces substances.
 - o il est recommandé de laver tout article textile en contact avec la peau, avant sa première utilisation afin de diminuer la concentration de ces substances.
- Parahydroxybenzoates de méthyle, éthyle et propyle (parabènes) : il conviendrait d'étudier leur origine et leur rôle dans la survenue des pathologies cutanées.
- Hydroxytoluène butylé (BHT) : il conviendrait de suivre l'évolution de la réglementation Reach concernant cette substance.
- 2-Phénoxyéthanol : il conviendrait de restreindre sa présence dans les articles textiles et chaussants.
- Cadmium et ses composés : il conviendrait de restreindre la présence de cadmium et ses dérivés classés cancérigènes dans les articles textiles et chaussants.
- Nickel : il conviendrait de définir une limite réglementaire d'utilisation du nickel dans les articles textiles.
- 2-Mercaptobenzothiazole : compte tenu de la classification de cette substance comme sensibilisant cutané, il conviendrait de restreindre ou signaler sa présence dans les articles chaussants.
- Biocides : il conviendrait de poursuivre la surveillance de l'orthophénylphénol (OPP), le 2-(thiocyanométhylthio)-benzothiazole (TCMTB), le 4-chloro-3-méthylphénol (ou chlorocrésol) et l'octylisothiazolinone (OIT).
- Aniline : il conviendrait de restreindre/interdire sa présence dans les articles textiles et chaussants quelle qu'en soit l'origine (dégradation de colorant ou ajout volontaire).

- Formaldéhyde et para-tert-butylphénol : une restriction menée par la Commission européenne dans le cadre du règlement Reach est actuellement en cours pour le formaldéhyde. Il conviendrait de substituer le para-tert-butylphénol dans les colles ou résines.
- Drométrizole : il conviendrait de surveiller la survenue de réactions allergiques en lien avec la présence de drométrizole dans les articles textiles et chaussants.
- Autres substances : la 3,3'-diméthoxybenzidine, la benzidine, la 4-aminoazobenzène, le dibutylétain, l'alcool benzylique, le 1-dodécanthiol, le triphénylphosphate, la colophane et l'anthracène pourraient être impliquées dans la sensibilisation/irritation cutanée liées aux textiles d'habillement et articles chaussants. Ces substances n'ayant été quantifiées qu'une seule fois ou uniquement détectées, il est recommandé de conduire des investigations afin de confirmer leur présence et de déterminer leur concentration dans les articles chaussants et les textiles d'habillement.

Recommandations pour le milieu médical concernant le protocole de l'étude biomédicale

L'étude biomédicale conduite dans le cadre de cette expertise constitue une première étude exploratoire. Après un premier bilan, il a été décidé de prolonger cette étude (2017-2018). Une deuxième phase de l'étude a ainsi démarré en octobre 2017 et prendra fin en octobre 2018. Des améliorations ont été apportées au protocole de l'étude exploratoire telles que :

- o L'augmentation du nombre de médecins participant à l'étude,
- o L'élargissement du champ de l'étude pour inclure le linge de lit et de toilette,
- o La possibilité d'étudier un plus grand nombre de cas à inclure,
- o L'allongement de la durée de l'étude.

Les experts recommandent par ailleurs la **pérennisation** du dispositif de recherche de l'imputabilité des cas de dermatites aux articles chaussants et textiles d'habillement.

A cette fin, il conviendrait de prévoir :

- une meilleure prise en charge initiale du patient avec un recours aux médecins dermatologues grâce à une optimisation de la couverture territoriale de l'étude biomédicale. L'inclusion des médecins dermatologues hors centres hospitaliers permettra d'atteindre cet objectif.
- en complément de la prise en charge médicale, la mise en place d'un circuit d'acheminement et d'analyse des articles suspectés.
- une diffusion de l'information auprès du milieu médical et scientifique, concernant l'existence de ce protocole d'étude.

Ce protocole devrait par ailleurs être intégré dans les systèmes de vigilance régionaux (Réseau régional de vigilance et d'appui-RREVA) et nationaux (Anses, DGS) et de surveillance (direction départementale de la protection des populations-DDPP, DGCCRF).

Dans le cadre d'analyses de textiles et d'articles chaussants, la recherche de substances ne devrait pas se limiter uniquement aux substances soumises à réglementation, ni à la détection/quantification de substances ayant des seuils réglementairement définis. Pour ce faire, la liste de substances définie en annexe 1 servira de base pour ces analyses.

Recommandations pour les responsables de la mise sur le marché

Les experts du CES recommandent que les responsables de la mise sur le marché s'assurent de l'absence de substances sensibilisantes ou irritantes cutanées à des niveaux susceptibles d'entraîner des effets sur la santé du consommateur (ajoutées volontairement, ou bien issues de la fabrication ou de la contamination lors du stockage et/ou du transport). Pour ce faire, la liste de substances définie en annexe 1 servira de base pour ces analyses. Si l'absence de substances irritantes ou sensibilisantes cutanées ne peut être garantie, il convient de réduire autant que possible leur présence dans les articles et *a minima* les mentionner sur l'étiquetage.

Les experts du CES incitent les responsables de la mise sur le marché à mieux connaître la composition exacte de leurs produits et à fournir les informations aux médecins en cas d'effet indésirable. Dans cet objectif, en lien avec certains cas de l'étude biomédicale (toujours en cours d'investigation), il semblerait pertinent que des analyses complémentaires par extraction thermique soient envisagées afin d'identifier des marqueurs ou des produits de dégradation de substances ajoutées intentionnellement ou issues des procédés de fabrication.

Recommandations à destination des laboratoires d'analyses chimiques

Les normes de mesure actuellement en vigueur permettent de chercher et quantifier certaines substances connues comme étant sensibilisantes ou irritantes cutanées. Cependant, les seuils définis dans ces normes ne permettent pas toujours de protéger de l'élicitation les personnes déjà sensibilisées. Or, dans certains cas, les seuils réglementaires sont fixés en fonction des seuils analytiques disponibles lors de l'élaboration des normes. Aussi, les experts du CES recommandent d'inciter les laboratoires à diminuer les seuils de détection et de quantification existants.

Recommandations à destination des consommateurs

Il conviendrait de rappeler au consommateur l'importance de laver tout article textile d'habillement en contact avec la peau avant de le porter pour la première fois, en suivant les recommandations de lavage formulées par le fabricant. Une campagne d'information pourrait ainsi être menée par les acteurs nationaux.

Recommandations à destination des pouvoirs publics

Les experts du CES soulignent le fait que de nombreuses substances, dont l'usage est restreint ou interdit au titre du règlement Reach, sont présentes dans des articles chaussants ou textiles d'habillement. Ainsi, les experts du CES rappellent l'utilité des contrôles au niveau de la filière des textiles et des articles chaussants afin d'éviter la présence, sur le marché français, d'articles non conformes à la réglementation et recommande de maintenir *a minima* une telle pression de contrôle.

Les experts recommandent la révision des seuils réglementaires déjà existants, au titre du règlement Reach, pour le chrome VI et le nickel. Ils recommandent également la détermination de seuils réglementaires pour les substances suivantes : 1,4-paraphénylène diamine, 2-phénoxyéthanol, cadmium, 2-mercaptobenzothiazole, aniline, drométrizole.

Les experts du CES recommandent qu'une campagne d'information du consommateur sur l'importance du lavage des vêtements avant leur port initial soit mise en place.

Les experts du CES recommandent que la présence de substances sensibilisantes cutanées soit mentionnée systématiquement sur l'emballage et/ou l'étiquette des articles chaussants ou textiles d'habillement.

Les experts du CES incitent à l'adoption, au niveau européen, de la restriction en cours au niveau européen concernant les substances CMR utilisées dans les articles textiles.

Les experts du CES recommandent que l'exigence de la mise à disposition de la composition (incluant les substances ajoutées volontairement, bien issues de la fabrication ou de la contamination lors du stockage et/ou du transport), soit étendue aux articles, de manière semblable à ce qui est prévu pour les mélanges par le dispositif de toxicovigilance.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

La présente expertise s'est attachée à :

- identifier les substances chimiques irritantes ou sensibilisantes cutanées, réglementées ou non, susceptibles d'être présentes dans les articles chaussants et textiles d'habillement.
- réaliser un état des lieux des connaissances sur la toxicité et les différents risques présentés par ces substances,
- formuler des recommandations en matière de fabrication et, le cas échéant, de conservation pendant le transport, en se plaçant du point de vue du consommateur final,
- rendre un avis sur l'opportunité de limiter l'utilisation de certaines substances identifiées,
- proposer une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée signalés par les médecins dermato-allergologues, permettant d'avancer dans la connaissance des substances en cause.

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail endosse les conclusions et recommandations du CES.

Dans le cadre de cette expertise, une liste de substances chimiques d'intérêt a été établie sur la base :

- d'une recherche bibliographique à partir des rapports des instances européennes,
- des substances soumises à réglementation,
- des substances identifiées par l'IFTH et le CTC avec lesquels l'Anses a mis en place des conventions de recherche et développement dans le cadre de cette expertise.

Cette liste ainsi constituée (cf. annexe 1) comporte à la fois des substances connues pour leur toxicité (effet CMR, irritant ou sensibilisant cutané) mais aussi des substances identifiées comme susceptibles de présenter un caractère irritant et/ou sensibilisant cutané. Elle compte une vingtaine de famille de composés pour les articles textiles et une cinquantaine de substances pour les articles chaussants.

Par ailleurs, un protocole impliquant un réseau de dermato-allergologues et 2 laboratoires d'analyses chimiques a été mis en place par l'Anses pour investiguer et examiner les liens entre les articles d'habillement ou chaussants et les substances suspectées d'être à l'origine des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée signalées par ces médecins. Les résultats de la mise en œuvre de la première phase de l'étude a confirmé l'occurrence de cas de dermatites de contact (allergiques ou irritatives) chez des consommateurs associés au port de textiles d'habillement ou d'articles chaussants.

Toutefois, il est à noter que, pour des raisons de faisabilité, cette étude n'est pas exhaustive et n'est pas représentative de l'ensemble des articles chaussants et textiles d'habillement mis sur le marché en France.

Les résultats de la première phase de l'étude biomédicale obtenus montrent que certains des cas de dermatites peuvent être expliqués par une exposition à des substances :

- identifiées dans le règlement CLP comme irritantes ou sensibilisantes cutanées (résine 4-terbutylphénolformaldéhyde, chrome VI – même à des concentrations conformes à la réglementation actuelle, colophane et nickel),
- non classées sensibilisantes ou irritantes cutanées au titre du règlement CLP (par exemple, des colorants se dégradant en amines aromatiques).

L'Anses recommande donc que l'exposition des consommateurs à des substances sensibilisantes ou irritantes cutanées pouvant être présentes dans des textiles d'habillement susceptibles d'entrer en contact avec la peau et dans des articles chaussants soit aussi limitée que possible.

L'Anses soutient les actions engagées au niveau européen dans le cadre du règlement Reach concernant :

- la restriction sur les sensibilisants / irritants cutanés dans les textiles. Une proposition conjointe a été émise par la France et la Suède, pour laquelle l'Agence est mobilisée avec le KEMI suédois ;
- la restriction des substances classées CMR 1A-1B (cancérogènes avérés ou supposés) dans les textiles destinés aux consommateurs, conduite par la Commission européenne. Les substances couvertes par cette restriction sont notamment des HAP, des phtalates, des colorants azoïques et des métaux lourds pour lesquels des seuils réglementaires seront déterminés ;
- la restriction sur le formaldéhyde et les libérateurs de formaldéhyde dans les préparations ou articles conduite par la Commission européenne.

Enfin, l'Anses recommande :

A l'attention des autorités :

- de maintenir une pression de contrôle des articles chaussants et textiles d'habillement mis sur le marché afin d'éviter la présence d'articles non conformes à la réglementation (contenant des substances CMR ou des substances sensibilisantes cutanées, présentes à des concentrations supérieures à celles autorisées),
- de revoir la pertinence du seuil réglementaire du chrome VI dans les textiles sur la base des résultats de l'étude biomédicale,
- de fixer un seuil réglementaire pour le nickel dans les textiles,
- d'adopter une classification dans le cadre du règlement CLP, pour les substances non réglementées et identifiées comme responsables d'allergies cutanées en tant que « sensibilisant et/ou irritant cutané ».

A l'attention des responsables de la mise sur le marché d'articles chaussants ou de textiles d'habillement :

- de s'assurer auprès de leurs fournisseurs l'absence de substances CMR ou sensibilisantes ou irritantes cutanées dans les articles chaussants ou textiles d'habillement mis sur le marché, à des niveaux supérieurs aux seuils réglementaires et susceptibles d'entraîner des effets sur la santé du consommateur (ajoutées volontairement, ou bien issues de la fabrication ou de la contamination lors du stockage et/ou du transport),
- de travailler, au niveau interprofessionnel, à un dispositif d'information approprié (étiquetage, emballage) permettant de signaler, en particulier à destination des populations déjà sensibilisées, la présence potentielle de telles substances dans l'éventualité où cette absence ne peut pas être garantie par les responsables de la mise sur le marché,
- de réaliser des études pour acquérir des données toxicologiques concernant les colorants mis en évidence lors de l'étude biomédicale et pour lesquels aucun test épicutané n'est disponible.

A l'attention des laboratoires d'analyses chimiques :

- de développer des tests épicutanés pour permettre de dépister des cas d'allergies à des substances allergisantes, notamment pour les colorants azoïques.

A l'attention de la population générale :

- de sensibiliser la population à l'importance de laver tout textile d'habillement susceptible d'entrer en contact avec la peau avant de le porter pour la première fois, en suivant les recommandations de lavage préconisées par le fabricant.

L'Anses, à l'issue de la seconde phase biomédicale qui prendra fin en octobre 2018, complètera le présent avis afin de se prononcer sur les résultats et les modalités éventuelles de leur prise en compte dans l'identification des cas de dermatites de contact susceptibles d'être liés à des substances chimiques allergisantes ou sensibilisantes présentes dans des articles chaussants ou des textiles d'habillement.

Dr Roger GENET

MOTS-CLES

Textile, article chaussant, allergie cutanée, élicitation, irritation, sensibilisation, habillement, étude biomédicale.

Textile, footwear, cutaneous allergy, irritation, elicitation, sensitization, garment, biomedical study.

ANNEXE 1 : LISTE DES SUBSTANCES CHERCHEES DANS LES ARTICLES CHAUSSANTS ET TEXTILES D'HABILLEMENT

Liste des substances recherchées par le laboratoire d'analyse chimique sur les textiles d'habillement en extraction solvant ou désorption thermique

Composés analysés	Substances	CAS	Restrictions réglementaires
Substances pour l'extraction solvant			
Amines aromatiques (colorants azoïques)	4-chloro-aniline	106-47-8	Restriction REACH : 0,003% _w (exprimés en amines aromatiques)
	4-méthyl-m-phénylène diamine	95-80-7	
	4,4'-diaminodiphénylméthane	101-77-9	
	o-aminoazotoluène	97-56-3	
	3,3'-dichlorobenzidine	91-94-1	
	4,4'-méthylène di-o-toluidine	838-88-0	
	4,4'-méthylènebis [2-chloroaniline]	101-14-4	
	2,4,5-triméthylaniline	137-17-7	
	o-anisidine	90-04-0	
	2-naphthylamine	91-59-8	
	3,3'-diméthoxybenzidine o-dianisidine	119-90-4	
	4,4'-bi-o-toluidine	119-93-7	
	4,4'-oxydianiline	101-80-4	
	4,4'-thiodianiline	139-65-1	
	4-Aminoazobenzène	60-09-3	
	4-chloro-o-toluidine	95-69-2	
	4-méthoxy-m-phénylène diamine	615-05-4	
	5-nitro-o-toluidine	99-55-8	
	2-méthoxy-5-méthylbenzèneamine	120-71-8	
	Benzidine	92-87-5	
4-aminobiphényl xénylamine	92-67-1		
o-toluidine	95-53-4		
AP/APEO	NP : 4-Nonylphénol ramifié	84852-15-3	Restriction REACH : 0,1% _w
	NPEO : 4-Nonylphénol éthoxylés	26027-38-3	
	OPEO : Octylphénol éthoxylé	9002-93-1	
	4 tert octylphénol	140-66-9	
	4-n-octylphénol	1806-26-4	
Colorants allergènes (liste de colorants connus pour leurs effets allergisants cutanés, définie par l'IFTH)	C.I. Disperse Red 11	2872-48-2	/
	C.I. Disperse Orange 37=76	13301-61-6	/
	C.I. Disperse Yellow 9	6373-73-5	/
	C.I Disperse Blue 1	2475-45-8	/
	C.I Disperse Blue 3	2475-46-9	/
	C.I Disperse Blue 7	3179-90-6	/
	C.I Disperse Blue 26	3860-63-7	/
	C.I Disperse Blue 35	12222-75-2	/
	C.I Disperse Blue 102	12222-97-8	/
	C.I Disperse Blue 106	12223-01-7	/
C.I Disperse Blue 124	61951-51-7	/	

Avis de l'Anses
Saisine n° 2014-SA-0237

	C.I Disperse Brown 1	23355-64-8	/
	C.I Disperse Orange 1	2581-69-3	/
	C.I Disperse Orange 3	730-40-5	/
	C.I Disperse Orange 11	82-28-0	/
	C.I Disperse Orange 37	12223-33-5	/
	C.I Disperse Orange 76	13301-61-6	/
	C.I Disperse Orange 149	85136-74-9	/
	C.I Disperse Red 1	2872-52-8	/
	C.I Disperse Red 17	3719-89-3	/
	C.I Disperse Yellow 1	119-15-3	/
	C.I Disperse Yellow 3	2832-40-8	/
	C.I Disperse Yellow 23	6250-23-2	/
	C.I Disperse Yellow 39	12236-29-2	/
	C.I Disperse Yellow 49	54284-37-2	/
	C.I Basic Red 9	569-61-9	/
	C.I Basic Violet 3	548-62-9	/
	C.I basic Blue 26	2580-56-5	/
	Basic Fuchsin	632-99-5	/
	C.I Basic violet 14	68308-40-7	/
	C.I Direct black 38	1937-37-7	/
	C.I Direct blue 6	2602-46-2	/
	C.I Direct Brown 95	16071-86-6	/
	C.I Direct Red 28	573-58-0	/
	C.I Solvent Yellow 1	60-09-3	/
	C.I Solvent Yellow 3	97-56-3	/
Autre Colorant	1-phénylazo-2-naphthol (Solvent Yellow 14)	842-07-9	/
Formaldéhyde	Formaldéhyde	50-00-0	Substance soumise à autorisation selon le règlement REACH
HAP	Benzo[a]pyrène	50-32-8	Restriction REACH : 0,0001% _w (1mg/kg)
	Acénaphthène	83-32-9	
	Acénaphthylène	208-96-8	
	Anthracène	120-12-7	
	Benzo[a]anthracène	56-55-3	
	Benzo[e]pyrène	192-97-2	
	Benzo[b]fluoranthène	205-99-2	
	Benzo[g,h,i]pérylène	191-24-2	
	Benzo[k]fluoranthène	207-08-9	
	Benzo[j]fluoranthène	205-82-3	
	Chrysène	218-01-9	
	Cyclopenta[c,d]pyrène	27208-37-3	
	Dibenzo[a,h]anthracène	53-70-3	
	Dibenzo[a,e]pyrène	192-65-4	
	Dibenzo[a,h]pyrène	189-64-0	
Dibenzo[a,i]pyrène	189-55-9		

	Dibenzo[a,l]pyrène	191-30-0	
	Fluoranthène	206-44-0	
	Fluorène	86-73-7	
	Indeno [1,2,3-cd]pyrène	193-39-5	
	Naphtalène	91-20-3	
	Phénanthrène	85-01-8	
	Pyrène	129-00-0	
	1-méthylpyrène	2381-21-7	
	Hydroxytoluène butylé (BHT)	128-37-0	
Métaux	Cadmium	7440-43-9	Restriction REACH : 0,01% _w du matériau plastique
	Chrome	7440-47-3	
	Nickel	7440-02-0	Restriction REACH : Libération de Ni < 0,5µg/cm ² /semaine
	Chrome VI	18540-29-9	Restriction REACH : 0,0003% _w (3mg/kg) dans le cuir
	Antimoine	7440-36-0	/
	Arsenic	7440-38-2	
	Plomb	7439-92-1	Restriction REACH : Pb accessible 0,05% _w et si possibilité de mise en bouche par les enfants
	Cobalt	7440-48-4	/
	Cuivre	7440-50-8	/
		Mercure	7439-97-6
Organo étains	Chlorure de tributylétain	1461-22-9	Restriction REACH : 0,1% _w d'étain
	Oxyde de dibutylétain	818-08-6	
Substances pour la désorption thermique			
Acides carboxyliques	Acide acétique	64-19-7	/
	Acide octanoïque	124-07-2	/
	Acide nonaoïque	112-05-0	/
	Méthyl dodécanoate	111-82-0	/
Alcanes	2,6,10,14-tétraméthyl-pentadécane	1921-70-6	/
Alcools	2-éthyl-1-Hexanol	104-76-7	/
	Phénol	108-95-2	/
	Cyclohexanol	108-93-0	/
	2-phénoxy-Ethanol	122-99-6	/
	Ethanol	64-17-5	/
	1-Propanol	71-23-8	/
Aldéhydes	Heptanal	111-71-7	/
	Benzaldéhyde	100-52-7	/
	Nonanal	124-19-6	/
	Heptanal	111-71-7	/
	Octanal	124-13-0	/
	Acétaldéhyde	75-07-0	/

Amides	N-Méthyl-N-phénylformamide	93-61-8	/
Cétones	2,6-bis(1,1-diméthyléthyl)-2,5-Cyclohexadiène-1,4-dione	719-22-2	/
	2-Butanone	78-93-3	/
Esters	Palmitate de méthyle	112-39-0	/
	Tétradécanoate de méthyle	124-10-7	/
	Laurate de méthyle	111-82-0	/
	Benzoate de benzyle	120-51-4	/
	Citrate d'éthyle	77-93-0	/
	Acrylate de méthyle	96-33-3	/
Hydrocarbures benzéniques	Benzène	71-43-2	/
	Toluène	108-88-3	/
	Styrène	100-42-5	/
	2-phénylpropène	98-83-9	/
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	2-méthyl-Naphtalène	91-57-6	Restriction REACH : 0,0001% _w (1mg/kg)
	Biphényle	92-52-4	
Lactames	Caprolactame	105-60-2	/
Phtalates	Phtalate de diéthyle	84-66-2	/
Soufrés	Dioxyde de soufre	7446-09-5	/
Ether	2,5-dihydrofurane	1708-29-8	/
	1,4-Dioxane	123-91-1	/

Liste des substances testées dans les articles chaussants

Substances	N° CAS	Restrictions réglementaires
Chrome VI (uniquement sur les parties en cuir)		Restriction REACH : 0,0003% _w (3mg/kg) dans le cuir
Formaldéhyde	50-00-0	Substance soumise à autorisation selon le règlement REACH
Colorants allergènes ¹⁰	/	/
DMFu	624-49-7	Restriction REACH : 0,1 mg/kg
Nickel (sur les pièces métalliques en contact avec la peau)	7440-02-0	Restriction REACH : Libération de Ni < 0,5µg/cm ² /semaine articles métalliques
Métaux lourds (cobalt, cadmium, chrome total, plomb)		Restriction REACH : Pb accessible 0,05% _w et si possibilité de mise en bouche par les enfants et Restriction REACH Cd : 0,01% _w du matériau plastique

¹⁰ Colorants allergènes : Disperse Blue 1, Disperse Blue 3, Disperse Blue 7, Disperse Blue 26, Disperse Blue 35, Disperse Blue 102, Disperse Blue 106, Disperse Blue 124, Disperse Brown 1, Disperse Orange 1, Disperse Orange 3, Disperse Orange 37/76/59, Disperse Orange 149, Disperse Red 1, Disperse Red 11, Disperse Red 17, Disperse Yellow 1, Disperse Yellow 3, Disperse Yellow 9, Disperse Yellow 23, Disperse Yellow 39, Disperse Yellow 49

Substances	N° CAS	Restrictions réglementaires
Amines aromatiques ¹¹	/	Restriction REACh : 0,003% _w (exprimés en amines aromatiques)
NMP	872-50-4	/
2-Hydroxyméthylméthacrylate ¹²	868-77-9	/
Alcool benzylique	100-51-6	/
2-Méthyl-4-isothiazolin-3-one(MIT)	2682-20-4	/
Para-tert-butylphénol	98-54-4	/
5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one (CMIT)	26172-55-4	/
Résorcinol	108-46-3	/
4-Chloro-3-méthylphénol	59-50-7	/
Ethylène-glycol diméthacrylate ³⁵	97-90-5	/
Anhydride phtalique	85-44-9	/
2,6-Toluène diisocyanate	584-84-9	/
2,4-Toluène diisocyanate	91-08-7	/
2-Phénoxyéthanol	122-99-6	/
4-Terbutylcatéchol	98-29-3	/
Orthophénylphenol (OPP)	90-43-7	/
1-Dodécanthiol	112-55-0	/
1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one(BIT)	2634-33-5	/
Isophorone diisocyanate (*)	4098-71-9	/
Benzoate de benzyle	120-51-4	/
1,3-Dibutyl-2-thiourée	109-46-6	/
2-octylisothiazol-3(2H)-one(OIT)	26530-20-1	/
Hydroquinone monobenzyl éther	103-16-2	/
2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4	/
Drométrizole	2440-22-4	/
4-Aminoazobenzène	60-09-3	/
4,4'-Diisocyanate diphenylméthane (*)	101-68-8	/
2-(thiocyanométhylthio)-benzothiazole (TCMTB)	21564-17-0	/
Bisphénol A	80-05-7	/
Triphénylphosphate	1330-78-5	/
Tricrésyl phosphate	115-86-6	/
Méthyl déhydroabiétate ¹³	1235-74-1	/

¹¹ Amines aromatiques : 4-aminobiphenyl (CAS =92-67-1), Benzidine (CAS =92-87-5), 4-chloro-*o*-toluidine (CAS =95-69-2), 2-naphtylamine (CAS =91-59-8), *o*-aminoazotoluène (CAS =97-56-3), 5-nitro-*o*-toluidine (CAS =99-55-8), 4-chloroaniline (CAS =106-47-8), 4-méthoxy-*m*-phénylène diamine (CAS =615-05-4), 4,4'-diaminobiphénylméthane (CAS =101-77-9), 3,3'-dichlorobenzidine (CAS =91-94-1), *o*-dianisidine (CAS =119-90-4), 3,3'-dimethylbenzidine (CAS =119-93-7), 4,4'-diméthylène di-*o*-toluidine (CAS =838-88-0), *p*-crésidine (CAS =120-71-8), 4,4'-méthylène-bis-(2-chloro-aniline) (CAS =101-14-4), 4,4'-oxydianiline (CAS =101-80-4), 4,4'-thiodianiline (CAS =139-65-1), *o*-toluidine (CAS =95-53-4), 4-méthyl-*m*-phénylène diamine (CAS =95-80-7), 2,4,5-triméthylaniline (CAS =137-17-7), *o*-anisidine (CAS =90-04-0), 4-aminoazobenzène (CAS =60-09-3), 2,4-xylydine (CAS =95-68-1), 2,6-xylydine (CAS =87-62-7).

¹² Marqueur d'utilisation des colles base Acrylates

¹³ Lorsque 3 substances parmi les 5 contenant le sigle † sont détectées, il est considéré que la colophane est présente dans l'échantillon.

(*) S'il y a suspicion de présence d'isocyanates libres après la première analyse issue de l'extraction par ultrasons, une analyse supplémentaire par SPME/GC-MS est effectuée pour confirmer ou infirmer le résultat.

Substances	N° CAS	Restrictions réglementaires
Méthyl abiétate†	127-25-3	/
Acide palustrique†	1945-53-5	/
Acide déhydroabiétique†	1740-19-8	/
Acide abiétique†	514-10-3	/
Glutaraldéhyde	11-30-8	/
Acétophénone azine	729-43-1	/
Paraphénylène diamine	106-50-3	/
Benzothiazole	95-16-9	/
Hydroxytoluène butylé (BHT)	128-37-0	/
Thiurams	/	/
Parabènes (méthyl, éthyl, propyl)	/	/

En complément des substances initialement prévues, le laboratoire a inclus les substances suivantes dans les essais, substances susceptibles d'être allergènes et/ou déjà mises en évidence dans des analyses antérieures :

- 1,4-Butandiol diglycidyl éther (CAS : 2425-79-8) ;
- 3-Iodo-2-propynyl carbamate (IPBC) (CAS : 55406-53-6) ;
- N-N'-Diphénylguanidine (CAS : 102-06-7) ;
- N,N'-Diphényl thiourée (CAS : 102-08-9) ;
- N-Ethyl aniline (CAS : 103-69-5) ;
- Diglycidyléther du bisphénol A (CAS : 1675-54-3) ;
- 1,6-Hexaméthylène diisocyanate (CAS : 822-06-0).

Sécurité des articles chaussants et textiles d'habillement

Saisine 2014-SA-0237 « Textiles »

RAPPORT d'expertise collective

Comité d'experts spécialisé « Produits de Consommation »

Décembre 2017

Mots clés

Textile, chaussure, allergie cutanée, irritation, sensibilisation, habillement, étude biomédicale.
Textile, footwear, cutaneous allergy, irritation, sensitization, garment, biomedical study.

Présentation des intervenants

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

RAPPORTEURS

M. Alain AYMARD – Ingénieur et enquêteur retraité de la DGCCRF – Chimie, Réglementation

M. Damien BOURGEOIS – Chargé de recherche 1ère classe au CNRS – Chimie des matériaux, Chimie analytique

M. Jean François CERTIN – Ingénieur-conseil et responsable retraité de laboratoire à la CARSAT Pays-de-Loire – Chimie, Réglementation, Risques professionnels, Substitution

M. Jean Pierre LEPOITTEVIN – Professeur des universités et Directeur du laboratoire de dermatochimie à l'Université de Strasbourg – Chimie, toxicité et allergies cutanées

M. Jean-Marc SAPORI – Praticien hospitalier, toxicologue. Responsable de la Réponse Téléphonique à l'Urgence au Centre Antipoison et de Toxicovigilance de Lyon – Hospices civils de Lyon – Médecine, Toxicologie clinique, Urgences

Mme Catherine PECQUET – Praticien hospitalier en dermatologie et allergologie à l'hôpital Tenon – Allergologie

M. Christophe YRIEIX – Ingénieur et responsable technique au FCBA – Qualité de l'air, Emissions des matériaux, Normalisation

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

- « Évaluation des risques chimiques liés aux articles et aux produits de consommation 2 » – Dates : 28 septembre, 10 novembre, 21 décembre 2017

Président

M. Luc BELZUNCES – Directeur de Recherche et Directeur du Laboratoire de Toxicologie Environnementale à l'INRA – Toxicologie, chimie analytique, évaluation des risques

Vice-président

M. Damien BOURGEOIS – Chargé de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule – Chimie moléculaire, chimie des métaux (d et f), physico-chimie

Membres

Mme Catherine ARTIGOU – Médecin – Allergologie - Dermatologie

M. Alain AYMARD – Ingénieur et enquêteur retraité de la DGCCRF – Chimie, Réglementation

M. Nicolas BERTRAND – Ingénieur d'assistance conseil à l'INRS – Chimie, Modélisation, Risques professionnels, Réglementation

Mme Céline BOTINEAU – Ingénieur de prévention du risque chimique au CEA

M. François CLINARD – Épidémiologiste à l'Agence Santé Publique France – Pharmacien toxicologue, épidémiologie, évaluation des risques sanitaires

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

M. Jérôme HUSSON – Chimie moléculaire – Physico-chimie – Chimie des matériaux – Université de Franche-Comté

M. Jean-Pierre LEPOITTEVIN – Professeur des universités et Directeur du laboratoire de dermatochimie à l'Université de Strasbourg – Chimie, toxicité et allergies cutanées

M. Jacques MANEL – Médecin toxicologue et chef du service du Centre Antipoison et de Toxicovigilance du CHU de Nancy – Médecine, Toxicologie médicale, Statistiques

Mme Mélanie NICOLAS – Physico-chimie – Émissions – COV – CSTB

Mme Catherine PECQUET – Praticien hospitalier en dermatologie et allergologie à l'hôpital Tenon – Allergologie

Mme Sophie ROBERT – Docteur es sciences et coordinateur des fiches toxicologiques à l'INRS – Toxicologie, Réglementation, Risques professionnels, Études de filières

M. Patrick ROUSSEAU – Recyclage – Évaluation environnementale des procédés – Université de Poitiers

M. Jean-Marc SAPORI – Praticien hospitalier, toxicologue. Responsable de la Réponse Téléphonique à l'Urgence au Centre Antipoison et de Toxicovigilance de Lyon – Hospices civils de Lyon – Médecine, Toxicologie clinique, Urgences

Mme Christine TOURNOUD - Toxicologie médicale – Centre Antipoison de Strasbourg

M. Christophe YRIEIX – Ingénieur et responsable technique au FCBA – Qualité de l'air, Émissions des matériaux, Normalisation

- « Evaluation des risques chimiques liés aux articles et aux produits de consommation » – Date(s) : 26 mars, 3 juillet, 26 novembre 2015 ; 29 janvier, 25 mars, 26 mai, 22 septembre, 24 novembre, 13 décembre 2016 ; 24 mars, 19 mai, 7 juillet 2017.

Président

M. Luc BELZUNCES – Directeur de Recherche et Directeur du Laboratoire de Toxicologie Environnementale à l'INRA – Toxicologie, Chimie analytique, Evaluation des risques

Vice-président

M. Damien BOURGEOIS – Chargé de recherche 1ère classe au CNRS – Chimie des matériaux, Chimie analytique

Membres

M. Alain AYMARD – Ingénieur et enquêteur retraité de la DGCCRF – Chimie, Réglementation

M. Nicolas BERTRAND – Ingénieur d'assistance conseil à l'INRS – Chimie, Modélisation, Risques professionnels, Réglementation

M. Jean-François CERTIN – Ingénieur-conseil et responsable retraité de laboratoire à la CARSAT Pays-de-Loire – Chimie, Réglementation, Risques professionnels, Substitution

Mme Marie-Florence GRENIER-LOUSTALOT – Directeur de recherche émérite au CNRS – Chimie analytique, Chimie des matériaux

Mme Dominique GUENOT – Docteur ès sciences et directeur de recherche au CNRS - Toxicologie, Cancérogenèse, Génotoxicité, Modèles cellulaires et animaux

Mme Saadia Kerdine-Römer – Professeur des universités à l'Université de Paris Sud en toxicologie – Recherche en Immunotoxicologie, Allergologie, Toxicité cutanée, Modèles cellulaires (cellules de l'immunité) et animaux (modèles inflammatoires)

M. Jean-Pierre LEPOITTEVIN – Professeur des universités et Directeur du laboratoire de dermatochimie à l'Université de Strasbourg – Chimie, toxicité et allergies cutanées

M. Jacques MANEL – Médecin toxicologue et chef du service du Centre Antipoison et de Toxicovigilance du CHU de Nancy – Médecine, Toxicologie médicale, Statistiques

Mme Gilberte Marti-Mestres – Docteur ès sciences pharmaceutiques et Professeur à l'UFR de Pharmacie de Montpellier – Pharmacie, Cosmétiques, Toxicologie, Toxicité cutanée

Mme Florence MENETRIER – Pharmacien et responsable d'unité au CEA – Toxicologie, Evaluation des risques

Mme Catherine PECQUET – Praticien hospitalier en dermatologie et allergologie à l'hôpital Tenon – Allergologie

Mme Sophie ROBERT – Docteur ès sciences et coordinateur des fiches toxicologiques à l'INRS – Toxicologie, Réglementation, Risques professionnels, Etudes de filières

M. Alain-Claude ROUDOT – Professeur des universités, directeur du Laboratoire d'Evaluation du Risque Chimique pour le Consommateur à l'Université de Bretagne Occidentale – Modélisation, Statistiques, Expologie

M. Jean-Marc SAPORI – Praticien hospitalier, toxicologue. Responsable de la Réponse Téléphonique à l'Urgence au Centre Antipoison et de Toxicovigilance de Lyon – Hospices civils de Lyon – Médecine, Toxicologie clinique, Urgences

M. Bernard SILLION – Directeur de recherche honoraire au CNRS – Chimie et physicochimie des matériaux polymères, Chimie analytique

M. Christophe YRIEIX – Ingénieur et responsable technique au FCBA – Qualité de l'air, Emissions des matériaux, Normalisation

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Céline DUBOIS – Chef de projets scientifiques

Contribution scientifique

Mme Céline DUBOIS – Chef de projets scientifiques

Mme Isabelle MANIERE – Chargée de projets scientifiques

Mme Cécilia SOLAL – Chef de projets scientifiques

M Christophe ROUSSELLE – Chef de l'Unité d'Evaluation des Substances chimiques

Secrétariat administratif

Mme Séverine BOIX-PETRE

AUDITION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES

Fédération du Commerce et de la Distribution

Mme Emilie TAFournel – Directrice Qualité – Fédération du Commerce et de la Distribution

M. Raynald ANQUET – Directeur Qualité – Chaussure, textile, puériculture – CARREFOUR

Union des Industries Textiles

Mme Emmanuelle BUTAUD - Déléguée Générale – UIT

M. Xavier GUEANT - Responsable des Affaires Juridiques et Environnementales - Fédération de la Maille et de la Lingerie

Mme Karine SFAR - Déléguée Générale - Fédération de la Maille et de la Lingerie

ERAM

M. Christophe NADAL – Directeur qualité et environnement

Mme Céline DELAUNAY - Juriste en droit de la consommation

AUCHAN

M. Gaëtan VERCOUTERE – Responsable qualité textile

M. Franck LEWANDOWSKI – Ingénieur qualité textile

DECATHLON

M. Steve ABELLA GALLARD – Toxicologue, manager sécurité chimique

M. Romain PAPIN– Manager sécurité chimique

SOMMAIRE

Présentation des intervenants.....	3
Sigles et abréviations	11
Liste des tableaux	14
Liste des figures	14
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise.....	15
1.1 Contexte.....	15
1.2 Objet de la saisine.....	15
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	16
1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.	16
2 Réglementation européenne applicable.....	17
2.1 Articles chaussants	17
2.2 Articles textiles d'habillement.....	17
2.3 Vêtements et articles de maroquinerie en cuir	18
2.4 Réglementation portant sur les substances	18
2.5 Règlement biocides n° EU/528/2012	20
2.6 Règlement Polluants organiques persistants n°EU/850/2004.....	20
2.7 Labels.....	21
2.7.1 Label européen écologique des produits textiles et articles chaussants.....	21
2.7.2 Oeko-Tex	22
2.7.3 BlueSign.....	22
2.7.4 Joint Roadmap (ZDHC)	23
2.7.5 Nordic Eco label.....	23
2.7.6 Global Organic Textile Standard.....	23
2.8 Normes.....	24
2.9 Actions européennes en cours	24
2.9.1 Restriction CMR dans les textiles	24
2.9.2 Substances sensibilisantes dans les textiles : Risk Management Option Analysis du KEMI.....	25
2.10 Les réglementations applicables spécifiques.....	26
3 Données bibliographiques sur la fréquence des dermatites de contact ...	28
3.1 Dermatites de contact induites par les textiles	28
3.2 Dermatites de contact induites par les articles chaussants	29
4 Etude des cas d'exposition aux textiles et articles chaussants enregistrés par les centres antipoison	32

5	Données bibliographiques pour l'identification des substances présentes dans les textiles d'habillement et articles chaussants	34
5.1	Identification des substances au niveau européen	34
5.1.1	Rapports du Kemi (Swedish Chemicals Agency)	34
5.1.2	Rapport du Joint Research Centre	36
5.1.3	Rapports du RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu)	36
5.1.4	Rapport de la société RPS (pour la Commission Européenne)	38
5.1.5	Rapports du BfR (Bunderinstitut fur Risikobewertung)	39
5.1.6	Rapports du Danish EPA	39
5.2	Identification des substances au niveau français.....	42
5.2.1	Bases de données de l'Institut Français du textile et de l'habillement (IFTH).....	42
5.2.2	Données du Centre Technique du Cuir (CTC)	43
5.2.3	Etudes de la DGCCRF sur les textiles d'habillement de 2013	43
5.2.4	Etude 2015 de la DGCCRF sur les textiles pour enfants	45
5.2.5	Rapport de l'Anses sur les nanomatériaux	46
5.3	Acétophénone azine	46
5.4	RAPEX.....	47
5.4.1	Pays notifiants.....	47
5.4.2	Les substances chimiques trouvées	48
6	Essais sur les articles textiles et chaussants neufs	49
6.1	Essais sur des articles textiles neufs	49
6.1.1	Substances testées.....	49
6.1.2	Les familles de textiles d'habillement testés	53
6.1.3	Lieux de prélèvement des articles textiles	53
6.1.4	Protocole de prélèvement des textiles	53
6.1.5	Articles textiles testés	54
6.1.6	Analyses réalisées	55
6.1.7	Essais réalisés par textile	56
6.1.8	Résultats des essais	56
6.1.9	Exploitation des résultats	57
6.2	Essais sur les articles chaussants neufs	63
6.2.1	Choix des substances à tester sur les articles chaussants	63
6.2.2	Substances testées.....	64
6.2.3	Chaussures testées	66
6.2.4	Résultats des essais	67
6.2.5	Exploitation des résultats	70
7	Essais sur les articles textiles et chaussants issus des consultations chez les médecins – Etude biomédicale.....	71
7.1	Objectifs.....	71
7.2	Partenaires de l'étude	72
7.3	Population concernée par l'étude/Critères d'inclusion-exclusion de l'étude	72
7.4	Méthode d'observation ou d'investigation retenue	73
7.4.1	Plan d'échantillonnage.....	73

7.4.2	Déroulement de l'étude.....	73
7.4.3	Essais par les laboratoires d'analyses.....	74
7.4.4	Interprétation des résultats des analyses réalisées par les laboratoires.....	75
7.5	Résultats.....	76
7.5.1	La substance suspectée par le médecin est détectée/quantifiée dans l'article.....	78
7.5.2	La substance suspectée par le médecin n'est pas détectée/quantifiée dans l'article.....	80
7.5.3	Autres cas.....	81
8	Synthèse des données toxicologiques.....	87
9	Bilan par substance.....	88
9.1	1,4-Paraphénylène diamine.....	88
9.2	Benzoate de benzyle.....	88
9.3	Chrome VI.....	89
9.4	Colorants.....	90
9.5	Alkylphénols et Alkylphénols éthoxylés.....	90
9.6	Parahydroxybenzoate de méthyle, éthyle et propyle (parabènes).....	91
9.7	Hydroxytoluène butylé.....	92
9.8	2-Phénoxyéthanol.....	92
9.9	Cadmium et ses composés.....	93
9.10	Nickel.....	93
9.11	2-Mercaptobenzothiazole.....	94
9.12	Biocides.....	94
9.13	Aniline.....	95
9.14	Formaldéhyde et para-tert-butylphénol.....	95
9.15	Drométrizole.....	95
9.16	Autres substances.....	96
10	Incertitudes.....	97
11	Conclusions et recommandations du Comité d'Experts Spécialisés « produits de consommation ».....	99
12	Bibliographie.....	105
12.1	Publications.....	105
12.2	Normes.....	108
12.3	Législation et réglementation.....	108
12.4	Sites internet.....	109
Annexe 1	: Lettre de saisine.....	111
Annexe 2	: Commentaires français sur la proposition de restriction REACH (substances CMR dans les textiles).....	113

Annexe 3 : Liste des substances identifiées par le RIVM	116
Annexe 4 : Arbre décisionnel pour la sélection des substances à tester pour les textiles d'habillement	118
Annexe 5 : Normes suivies pour les analyses réalisées en extraction solvant sur les textiles neufs	120
Annexe 6 : Résultats des essais sur les textiles neufs.....	122
Annexe 7: Normes utilisées dans l'analyse de composition des chaussures.	134
Annexe 8 : Synthèse des données toxicologiques	137
Annexe 9 : Protocole de l'étude biomédicale	164

Sigles et abréviations

Anses	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
BIT	1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one
BHT	Butyl Hydroxy Toluène
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung (Institut fédéral d'évaluation des risques allemand)
CAPTV	Centre antipoison et de toxicovigilance
CCPP	Centre de Consultations de Pathologies Professionnelles
CES	Comité d'experts spécialisé
CLP	<i>Classification Labelling and Packaging</i>
CMIT	5-chloro-2-méthyl-4-isothiazol-3-one
CMR	Cancérogène Mutagène Reprotoxique
CO	Coton
COPIL	Comité de Pilotage
COV	Composé Organique Volatil
CRD	Convention de Recherche et Développement
CTC	Centre Technique du Cuir
Danish EPA	Danish Environmental Protection Agency
DBT	Dibutylétain
DBTC	Dichlorure de dibutylétain
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DGCCRF	Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes
DGS	Direction Générale de la Santé
DMAC	Diméthylacétamide
DMF	Diméthylformamide
DMFu	Diméthylfumarate
DMTBS	Diméthylthiocarbamylobenzothiazole sulfide
DNEL/DMEL	Derivative No Effect Level / Derivative Minimum Effet Level
EA	Elasthane
ECHA	European CHemicals Agency
EPA	Environmental Protection Agency
EtFASE	N-Ethylperfluoroalkane sulfon amidoethanol
EVA	Ethyl Vinyl Acetate
FASA	Perfluoroalkane sulfonamides
FCD	Fédération du commerce et de la distribution
FTAC	Fluorotelomer acrylate
FTCA	Fluorotelomer sulfonic acids
FTMAC	Fluorotelomer methacrylate
GOTS	Global Organic Textile Standards

HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HBCD	Héxabromocyclodécane
ICDRG	international Contact Dermatitis Research Group
IFTH	Institut Français du Textile et de l'Habillement
IPCB	3-iodo-2-propynyl carbamate
JOCA	Japan Overseas Cooperative Association
KEMI	Swedish Chemicals Agency
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
MBT	2-Mercaptobenzothiazole
MeFASA	N-Methyl perfluoroalkane sulfonamide
MeFASE	N-Methyl perfluoroalkane sulfonamidoethanol
MIT	Méthylisothiazolinone
MTBC	Monobutylétain trichlorure
NAICS	North American Industry Classification System
NMP	N-méthylpyrrolidone
NP	Nonylphénol
NPEO	Nonylphénol éthoxylate
OIT	2-octylisothiazol-3(2H)-one
OPEO	Octylphénol éthoxylate
OPP	Orthophénylphénol
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
OTA	Organic Trade Association
PA	Polyamide/Nylon
PBB	Polybromobiphényle
PBDE	Polybromodiphényle Ether
PBT	Persistant, Bioaccumulable, Toxique
PCB	Polychlorobiphényle
PCMC	4-chloro-3-méthylphénol
PE	Perturbateur Endocrinien
PES	Polyester Synthétique
PFOS	Acide Perfluorooctanesulfonique
PFSA	Perfluoroalkane sulfonic acid
PFCA	Perfluoroalkyl carboxylic acid
POP	Polluant Organique Persistant
PPD	1,4-Paraphénylène diamine
PTBPF	Résine para-tert-butylphénol formaldéhyde
PU	Polyuréthane
QSAR	Quantitative structure-activity relationship
RAPEX	Rapid Alert System for non-food dangerous products

REACH	Règlement (CE) n° 1907/2006 du 18/12/06 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH)
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
RMOA	Risk Management Option Analysis
RREVA	Réseau régional de vigilance et d'appui
RTU	Réponse Téléphonique d'Urgence
SIDAPA	Società Italiana Di Dermatologica Allergologica Professionale E Ambientale
STOT	Single Target Organ Toxicity - Repeated Exposure
SVHC	Substances of Very High Concern
TCMTB	2-(thiocyanométhylthio)-benzothiazole
TCPP	Tris(2-chloro-1-méthylethyl) phosphate
TDM	Textile Dye Mix
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulable
ZDHC	Zero Discharge of Hazardous Chemicals

Liste des tableaux

Tableau 1: Restrictions de substances dangereuses (Annexe XVII du règlement n°1907/2006)	18
Tableau 2 : Interdictions de substances dangereuses (Annexe XIV règlement n°1907/2006)	20
Tableau 3 : Liste des substances recherchées par le laboratoire d'analyse sur les textiles d'habillement neufs	49
Tableau 4 : Description des textiles neufs testés	54
Tableau 5 : Relation entre fibres et analyses réalisées en extraction solvant	56
Tableau 6 : Résultats des essais textiles neufs par extraction solvant	56
Tableau 7: Familles de substances chimiques testées par échantillon après lavage	60
Tableau 8 : Résultats des essais de lavage sur des textiles neufs	61
Tableau 9 : Substances testées dans les articles chaussants (CRD Anses –CTC)	64
Tableau 10 : Relation entre fibres et analyses réalisées en extraction solvant	67
Tableau 11 : Screening allergènes	67
Tableau 12 : Résultats des essais chaussures	68
Tableau 13 : Conclusions du COPIL pour les cas où la substance suspectée est celle détectée/quantifiée dans l'article chaussant	78
Tableau 14 : Conclusions du COPIL pour les cas où la substance suspectée est celle détectée/quantifiée dans l'article textile	79
Tableau 15 : Conclusions du COPIL pour les cas où aucune substance n'a été détectée/quantifiée dans les articles textiles	80
Tableau 16 : Conclusions du COPIL dans le cas où une substance identifiée par le laboratoire est à l'origine de la manifestation (patch-test non réalisé)	81
Tableau 17 : Conclusions du COPIL sur les cas hors « arbre décisionnel »	81
Tableau 18 : Cas en cours d'instruction	82
Tableau 19 : Substances détectées/quantifiées dans les articles chaussants qui feront l'objet de recommandations	85
Tableau 20 : Substances détectées/quantifiées dans les articles textiles qui feront l'objet de recommandations	86
Tableau 21 : Liste des incertitudes de l'expertise	97

Liste des figures

Figure 1 : Alertes émises par pays notifiant	48
Figure 2 : Substances notifiées entre 2004 et octobre 2017 (RAPEX)	48
Figure 3 : Etude biomédicale : arbre décisionnel utilisé par le COPIL pour le traitement des cas	77

1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise

1.1 Contexte

L'Anses a été saisie le 6 Novembre 2014 par la Direction Générale de la Santé (DGS) et la Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF) afin d'évaluer la sécurité des articles chaussants et textiles d'habillement.

Plusieurs cas d'allergies et/ou d'irritations cutanées a priori en lien avec les textiles d'habillement ou des articles chaussants ont été rapportés ces dernières années¹ par la DGCCRF. Par ailleurs, plusieurs agences nationales de sécurité sanitaire d'autres Etats membres de l'Union européenne ont publié des études afin d'identifier les substances chimiques utilisées dans les textiles² susceptibles d'être à l'origine de cas d'allergies.

Ces cas sont imputables à des causes multifactorielles :

- De nombreuses substances chimiques entrent dans la fabrication des articles textiles et chaussants
- De nombreuses substances chimiques sont utilisées lors du cycle de vie des articles textiles et chaussants, en particulier, lors de leur transport, pour leur conservation et pour leur entretien.
- Au niveau du consommateur, lors de l'utilisation, de nombreux autres facteurs peuvent interférer (mécaniques, physiques, co-exposition à divers autres produits).

La problématique des textiles d'habillement est par ailleurs abordée dans le cadre du groupe de travail sur les produits chimiques animé par l'Anses en lien avec le comité de coordination de toxicovigilance

1.2 Objet de la saisine

L'expertise de l'ANSES est requise aux fins suivantes :

- Identifier des substances chimiques irritantes ou sensibilisantes cutanées susceptibles d'être présentes dans les articles chaussants et textiles. Si d'autres substances chimiques pertinentes sont identifiées, autres qu'irritantes ou sensibilisantes, cutanées, celles-ci seront également intégrées à l'état des connaissances ;
- Réaliser un état des lieux des connaissances sur les risques présentés par les substances identifiées à l'étape précédente :

¹ Enquêtes DGCCRF

² Chemicals in Textiles – Risks to human health and the environment. KEMI, 2014
Study on the Link between allergic reactions and chemicals in textile products. RPS,2013
Hazardous substances in textile products – RIVM,2014

- ✓ faire un état des lieux de la bibliographie existante en matière de toxicologie humaine pour identifier les voies d'exposition pertinentes et les éventuelles valeurs toxicologiques de référence existantes, pertinentes pour l'exposition des consommateurs,
- ✓ faire un état des lieux permettant d'évaluer la prévalence des phénomènes allergiques attribués à la présence de ces substances.
- Formuler des recommandations en matière de fabrication, et le cas échéant, de conservation pendant le transport, en se plaçant du point de vue du consommateur final ;
- Rendre un avis sur l'opportunité de limiter l'utilisation de certaines substances identifiées ;
- Proposer une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée signalés par les médecins spécialistes, permettant d'avancer dans la connaissance des substances en cause.

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « Evaluation des risques chimiques liés aux articles et aux produits de consommation » l'instruction de cette saisine.

Les travaux d'expertise des rapporteurs ont été soumis régulièrement au CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport produit par les rapporteurs tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) »

1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'agence (www.anses.fr).

2 Réglementation européenne applicable

2.1 Articles chaussants

Le décret n°96-477 du 30 mai 1996 relatif à l'étiquetage des matériaux utilisés dans les principaux éléments des articles chaussants proposés à la vente au consommateur explicite les exigences liées à l'étiquetage des matériaux utilisés dans les principaux éléments des articles chaussants proposés à la vente au consommateur.

Ce décret définit également la notion d'article chaussant qui sert de base pour cette saisine. Est entendu qu'un article chaussant correspond à tout produit doté de semelle destiné à protéger ou à couvrir le pied, y compris les parties de chaussures commercialisées séparément (exemples : sandales, bottes, chaussures de sport, chaussures de ski, chaussons de danse, pantoufles, chaussons pour bébé...).

Sont exclues de ce décret les chaussures de sécurité, les chaussures d'occasion, les chaussures ayant un caractère de jouet.

2.2 Articles textiles d'habillement

Le règlement (UE) n° 1007/2011 du Parlement européen et du conseil du 27 septembre 2011 est relatif aux dénominations des fibres textiles et à l'étiquetage et au marquage correspondants des produits textiles au regard de leur composition en fibres. Ce règlement abroge les directives 73/44/CE, 96/73/CE et 2008/121/CE.

Ce règlement vise à garantir la bonne information des consommateurs européens et assurer le bon fonctionnement du marché de l'habillement et du textile de l'UE.

A cette fin, il établit les règles relatives à l'utilisation des dénominations de fibres textiles et à l'étiquetage et au marquage correspondants des produits textiles au regard de leur composition en fibres. De même ce règlement établit les règles relatives à l'étiquetage ou au marquage des produits textiles qui comportent des parties non textiles d'origine animale et les règles relatives à la détermination de la composition en fibres des produits textiles au moyen de l'analyse quantitative des mélanges binaires et ternaires de fibres textiles, dans le but d'améliorer le fonctionnement du marché intérieur et de fournir des informations précises aux consommateurs.

Il fixe également les méthodes d'analyses pour vérifier les informations indiquées sur les étiquettes ou marquages.

Sont considérés comme devant respecter le règlement, les produits constitués d'au moins 80% de leur poids en fibres.

Ce règlement liste l'ensemble des fibres concernées.

2.3 Vêtements et articles de maroquinerie en cuir

Le décret n° 2010-29 du 08/01/2010 a abrogé le décret du 18/02/1986 portant application au commerce des produits en cuir et similaires du cuir de la loi du 1^{er} août 1905. Une nouvelle architecture réglementaire a également été adoptée, puisque le décret donne les définitions principales et renvoie à l'arrêté du 8 février 2010 pour ce qui concerne notamment les définitions des matières premières et les types de finition.

Au sens du décret, est considéré comme :

- du cuir, le produit obtenu de la peau animale au moyen d'un tannage ou d'une imprégnation conservant la structure naturelle des fibres de la peau et ayant conservé tout ou partie de sa fleur ;
- de la croûte ou de la refente de cuir, la partie interne d'un cuir obtenue par division du cuir dans son épaisseur ou par toute autre opération ayant entraîné l'élimination complète de la couche externe et sur laquelle l'ensemble des points d'implantation des poils, plumes ou écailles est détruit. Dans le cas de la croûte de cuir de porc, l'implantation des follicules pileux peut rester apparente.

De nouvelles règles ont ainsi été instaurées notamment en matière d'étiquetage afin d'améliorer l'information délivrée au consommateur et la loyauté des pratiques commerciales.

2.4 Réglementation portant sur les substances

L'annexe XVII du règlement n°1907/2006 appelé, "règlement REACH", impose certaines restrictions de substances dangereuses dans les articles vendus au public et notamment les produits textiles et/ou les articles chaussants :

Tableau 1: Restrictions de substances dangereuses (Annexe XVII du règlement n°1907/2006)

Entrée	Substances	Teneurs limites/restriction d'utilisation	Remarque
Entrée 4	Phosphate de tri (2,3 dibromopropyle)	Ne doit pas être utilisé	
Entrée 7	Oxyde de triaziridinylphosphine	Ne doit pas être utilisé	
Entrée 8	Polybromobiphényle (PBB)	Ne doit pas être utilisé	Ne doit pas être utilisé dans les articles textiles tels que les vêtements, sous-vêtements, linge de lit, pouvant entrer en contact avec la peau.
Entrée 20	Composés organiques de l'étain tri-substitués (tributyl et triphénylétain) Dibutylétain Diocylétain	0,1% _w d'étain 0,1% _w d'étain 0,1% _w d'étain	Tout type d'article ou mélange
Entrée 23	Cadmium et ses composés	0,01% _w du matériau plastique	Ne peut être utilisé dans les mélanges ou articles issus des polymères synthétiques
Entrée 24	Mono-méthyl-tétrachlorodiphénylméthane	Ne doit pas être utilisé	Tout type d'article ou mélange
Entrée 25	Mono-méthyl-dichlorodiphénylméthane	Ne doit pas être utilisé	Tout type d'article ou mélange

Entrée 26	Mono-méthyl-dibromodiphénylméthane bromobenzylbromotoluène, mélange d'isomères	Ne doit pas être utilisé	Tout type d'article ou mélange
Entrée 27	Nickel et ses dérivés	Libération de Ni < 0,5µg/cm ² /semaine	Articles métalliques (boutons, boucles, rivets etc) en contact direct et prolongé avec la peau
Entrée 43	Colorants azoïques	0,003% _w (exprimés en amines aromatiques)	<p>Les colorants azoïques pouvant libérer, par coupure réductrice d'un ou de plusieurs groupements azoïques, une ou plusieurs des amines aromatiques énumérées dans l'appendice 8, en concentrations détectables, c'est-à-dire supérieures à 30 mg/kg (0,003 % en poids) dans les articles finis ou dans les parties teintées de ceux-ci, selon les méthodes d'essai énumérées dans l'appendice 10, ne peuvent être utilisés dans les articles en tissu et en cuir susceptibles d'entrer en contact direct et prolongé avec la peau humaine ou la cavité buccale, tels que :</p> <ul style="list-style-type: none"> — vêtements, literie, serviettes de toilette, postiches, perruques, chapeaux, couches et autres articles d'hygiène, sacs de couchage, — chaussures, gants, bracelets de montre, sacs à main, porte-monnaie/portefeuilles, porte-documents, dessus de chaises, porte-monnaie portés autour du cou, — jouets en tissu ou en cuir et jouets comportant des accessoires en tissu ou en cuir, — fil et étoffes destinés au consommateur final. <p>2. En outre, les articles en tissu ou en cuir visés au paragraphe 1 ne peuvent être mis sur le marché que s'ils sont conformes aux exigences qui y sont énoncées.</p> <p>3. Les colorants azoïques énumérés sur la «liste des colorants azoïques» figurant à l'appendice 9 ne peuvent être mis sur le marché, ni utilisés en tant que substances ou dans des mélanges à des concentrations supérieures à 0,1 % en poids, si les substances ou les mélanges sont destinés à être utilisés pour teindre des articles en tissu ou en cuir</p>
Entrée 45	Diphényléther, dérivé octabromé	0,1% _w	
Entrée 46	Nonylphénol et nonylphénol éthoxylés	0,1% _w	Pour traitement des textiles ou du cuir sauf s'il n'y a pas de rejet dans les eaux usées
Entrée 47	Composés du Chrome VI	0,0003% _w (3mg/kg)	Articles en cuir (environ 90 % du cuir dans le monde est tanné aux sels de Cr(III), qui peuvent être métabolisés en Cr(VI) sous certaines conditions)
Entrée 50	Hydrocarbures polycycliques aromatiques	0,0001% _w (1mg/kg)	Pour tout article avec une partie plastique ou caoutchouc qui entre contact prolongé ou de façon répété avec la peau.
Entrée 61	Fumarate de diméthyle	0,1 mg/kg	Tout type d'article
Entrée 63	Plomb et ses dérivés	Pb accessible 0,05% _w et si possibilité de mise en bouche par les enfants	

L'annexe XIV du règlement n°1907/2006 appelé "règlement REACh" impose des interdictions d'utilisations de substances dangereuses dans les articles vendus au public et notamment les produits textiles et/ou les articles chaussants :

Tableau 2 : Interdictions de substances dangereuses (Annexe XIV règlement n°1907/2006)

Entrée	Substances – n° CAS	Usages exemptés d'interdiction
5	Phtalate de benzyle et de butyle - 85-68-7	Utilisations dans les conditionnements primaires des médicaments couverts par le règlement (CE) n° 726/2004, la directive 2001/82/CE et/ou la directive 2001/83/CE
4	Phtalate de bis(2-éthylhexyle - 117-81-7	
6	Phtalate de dibutyle - 84-74-2	
7	Phtalate de diisobutyle - 84-69-5	-
23	Formaldehyde, oligomeric reaction products with aniline - 25214-70-4	-

Les substances SVHC (Substances of Very High Concern) sont inscrites sur la liste candidate à l'autorisation. Pour ces substances, il n'y a pas d'interdiction/restriction d'usage si ce n'est une obligation pour les professionnels de notifier et transmettre l'information à l'ECHA pour tout article contenant une des substances à la liste candidate à plus de 0,1%.

2.5 Règlement biocides n° EU/528/2012

Les biocides peuvent être appliqués sur les textiles avec une intention spécifique comme par exemple une fonction antibactérienne. Le règlement « biocides » requiert une autorisation, incluant une évaluation du risque indiquant une utilisation sûre et un contrôle des potentiels risques pour le consommateur. Un article traité selon le règlement biocides est toute substance, tout mélange ou tout article qui a été traité avec un plusieurs produits biocides ou dans lequel un ou plusieurs produits biocides ont été délibérément incorporés.

2.6 Règlement Polluants organiques persistants n°EU/850/2004

Le terme POP (Polluants Organiques Persistants) recouvre un ensemble de substances organiques qui possèdent 4 propriétés. Elles sont :

- persistantes : la substance se dégrade « lentement »,
- bioaccumulables : la substance « s'accumule » au sein des êtres vivants,
- toxiques : l'exposition à la substance est susceptible de provoquer des effets nocifs,
- mobiles sur de grandes distances : mesure de concentrations élevées loin des points de rejet (en Arctique par exemple).

Le règlement POP a pour objectif de protéger la santé humaine et l'environnement en prohibant ou en restreignant la production ou l'introduction sur le marché de ces substances. Certaines substances réglementées par le règlement POP peuvent être trouvées, en tant que contaminants,

dans la production de textiles (insecticides, hexachlorobenzène, PCB, dioxines, dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), hexabromocyclododécane, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polybromodiphényl éthers, acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) et dérivés).

2.7 Labels

Plusieurs initiatives volontaires existent sous la forme de différents labels. Ces labels textiles sont des guides pour les consommateurs et les industriels.

Dans le domaine du textile, plusieurs éco-labels existent, impliquant une certification de l'industriel qui répond aux critères de ces labels : Global Organic Textile Standard (GOTS), Nordic Eco Label, EU eco-label, Oeko-Tex, Blue Sign.

2.7.1 Label européen écologique des produits textiles et articles chaussants

Les décisions n° 2009/567/CE et n°2009/563/CE précisent les critères permettant l'attribution du label européen écologique aux produits textiles et aux articles chaussants.

Concernant la finalité des critères visant les produits textiles :

- réduire la pollution de l'eau associée aux principaux procédés mis en œuvre dans la chaîne de fabrication textile, à savoir la production des fibres, la filature, le tissage, le tricotage, le blanchiment, la teinture et le finissage.

Concernant la finalité des critères visant les articles chaussants :

- limiter les concentrations de résidus toxiques³,
- limiter les émissions de composés organiques volatils⁴,
- encourager la fabrication de produits plus durables.

³ Arsenic, chrome VI, plomb, cadmium, formaldéhyde, le pentachlorophénol (PCP) et le tétrachlorophénol (TCP), Aucun colorant azoïque susceptible de donner par coupure l'une des amines aromatiques suivantes ne doit être utilisé : 4-aminodiphényle (92-67-1) ; benzidine (92-87-5) ; 4-chloro-o-toluidine (95-69-2) ; 2-naphthylamine (91-59-8) ; o-amino-azotoluène (97-56-3) ; 2-amino-4-nitrotoluène (99-55-8) ; p-chloroaniline (106-47-8) ; 2,4- diaminoanisole (615-05-4) ; 4,4'-diaminodiphénylméthane (101-77-9) ; 3,3'-dichlorobenzidine (91-94-1).; Les N-nitrosamines suivantes ne doivent pas être détectées dans le caoutchouc : N-nitrosodiméthylamine, N-nitrosodiéthylamine, N-nitrosodipropylamine, N-nitrosodibutylamine, N-nitrosopipéridine, N-nitrosopyrrolidine, N-nitrosomorpholine, N-nitroso N-méthyl N-phénylamine, N-nitroso N-éthyl N-phénylamine, chloralacanes, alkylphénols, sulfonates de perfluorooctane, les colorants répondant aux critères de classification en tant qu'agents sensibilisants cutanés, phtalates, biocides

⁴ On entend par COV tout composé organique dont la pression de vapeur saturante à 293,15 K est supérieure ou égale à 0,01 kPa, ou dont la volatilité est équivalente dans les conditions particulières d'utilisation. La consommation totale de COV, lors de la production finale de l'article chaussant, ne doit pas dépasser 20 grammes de COV par paire, en moyenne.(sic)

2.7.2 Oeko-Tex

Oeko-Tex est une association internationale pour la recherche et les essais dans le domaine du Textile Ecologique. Selon le site internet d'Oeko-Tex, *le Standard 100 by OEKO-TEX® est un système d'essais et de certification uniformisé à l'échelle mondiale pour tous les produits textiles bruts, semi-finis et finis à toutes les étapes de traitement ainsi que pour tous les matériaux accessoires. Ce label est très utilisé en Europe et au Japon.*

L'exigence principale du Standard 100 by OEKO-TEX® est le développement de critères d'essai, de valeurs limites et de procédés d'essai sur une base scientifique. Le Standard 100 by OEKO-TEX® tient compte :

- *Des réglementations légales telles que celles sur les produits colorants azoïques, le formaldéhyde, le pentachlorophénol, le cadmium, le nickel, etc...*
- *De nombreux produits chimiques nocifs pour la santé, même s'ils ne sont pas encore réglementés par la loi.*
- *Des exigences des annexes XVII et XIV du règlement REACH ainsi que de la liste des candidats ECHA-SVHC dans la mesure où, selon l'estimation des groupes d'experts de la communauté OEKO-TEX®, elles s'appliquent aux structures plates, textiles, vêtements ou accessoires. Lors des mises à jour du Standard 100 by OEKO-TEX®, les exigences sont prises en compte aussi efficacement et rapidement que possible.*
- *Des exigences du Consumer Product Safety Improvement Acts (CPSIA) américain relatives au plomb.*
- *De nombreuses classes de substances également relatives à leurs impacts sur l'environnement*

2.7.3 BlueSign

Blue sign est un label international pour le textile fondé en Suisse en 2000. Il indique qu'aucune substance nocive n'a été utilisée dans le processus de production et comprend des critères contraignants pour la consommation d'énergie et d'eau.

Le label est géré par Bluesign technologies, qui effectue également le contrôle. Bluesign technologies est une organisation internationale privée composée de représentants du secteur textile qui veulent réduire l'impact social et environnemental du textile.

Des listes de substances chimiques ne doivent pas être utilisées pendant le process ou dans les articles finis⁵. L'environnement, la santé, la sécurité sont prises en compte dans ce label.

⁵ <https://www.bluesign.com/industry/infocenter/downloads>

2.7.4 Joint Roadmap (ZDHC)

Plusieurs leaders du marché textile mondial se sont regroupés, depuis 2011, afin de rédiger une liste de substances (Zero Discharge of Hazardous Chemicals) qui ne pourront être relarguées de leurs chaînes de production après 2020. Ces listes de substances incluent notamment des substances avec des propriétés CMR, PBT, vPvB ou perturbatrices endocriniennes.

Les substances ou groupes de substances de cette liste font partie :

- Alkylphénols ou alkylphénols éthoxylés,
- Chlorobenzènes, chlorotoluènes,
- Chlorophénols,
- Colorants (azoïques ou dispersés),
- Retardateurs de flammes,
- Glycols,
- Solvants halogénés,
- Composés organo-étain,
- HAP,
- Perfluorés ou polyfluorés,
- Phtalates,
- Métaux lourds,
- Composés organiques volatils.

2.7.5 Nordic Eco label

Le Nordic Eco Label est l'écolabel, créé en 1989 et ⁶ promu par les pays nordiques (Danemark, Finlande, Suède, Norvège, Islande). C'est un outil volontaire pour les consommateurs afin de les guider dans le choix de produits plus respectueux de l'environnement. Les substances ne devant pas être utilisées sont décrites dans le document « Nordic Ecolabelling of Textiles, hides/skins and leather ». ⁷

2.7.6 Global Organic Textile Standard

Le référentiel GOTS est un référentiel sur les textiles fabriqués à partir de fibres biologiques. Le Global Organic Textile Standard est un groupe de travail international privé regroupant des organisations telles que l'OTA (Etats Unis), l'IVN (Allemagne), la Soil Association (Grande Bretagne), le JOCA (Japon). Le site internet de ce label *définit des critères environnementaux de haut niveau tout au long de la chaîne d'approvisionnement des textiles biologiques et requiert également le respect de critères sociaux. Seuls les produits textiles contenant un minimum de 70%*

⁶ Cet Eco Label a été établi en 1989 par le « Nordic Council of Ministers ».

⁷ <http://www.nordic-ecolabel.org/criteria/product-groups/?p=3>

de fibres biologiques peuvent être certifiés GOTS. Le référentiel GOTS interdit notamment la présence de :

- solvants aromatiques et/ou halogénés,
- formaldéhyde et toutes les substances qui contiennent ou génèrent du formaldéhyde ou des aldéhydes à courte chaîne,
- retardateurs de flammes bromés et chlorés,
- chlorophénols,
- perturbateurs endocriniens,
- métaux lourds (des exceptions sont faites pour les colorants et pigments),
- organo-étains,
- HAP,
- plastifiants,
- substances relarguant des arylamines cancérigènes,
- substances contenant des nanoparticules fonctionnelles (avec une taille inférieure à 100nm)

2.8 Normes

La norme ISO/TR 16178 : 2012 établit une liste de substances chimiques critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants de chaussures. Cette norme décrit les substances chimiques critiques, leurs risques potentiels, les matériaux dans lesquelles elles peuvent être retrouvées, ainsi que les méthodes d'essai permettant de les quantifier.

La norme FD CEN/TR 16741 établit des recommandations environnementales et sanitaires applicables aux produits textiles en contact direct avec la peau et présents au voisinage du corps humain. Cette norme décrit les substances chimiques prévues pour être utilisées dans les produits textiles destinés à l'habillement, aux textiles d'intérieurs et à l'ameublement, leurs risques potentiels, les matériaux dans lesquelles elles peuvent être retrouvées, ainsi que les méthodes d'essai permettant de les quantifier.

2.9 Actions européennes en cours

2.9.1 Restriction CMR dans les textiles

L'article b 68(2) du règlement REACH permet une procédure simplifiée pour restreindre les substances classées Cancérigènes, Mutagènes ou toxiques pour la Reproduction (CMR) de catégories 1A ou 1B et pouvant être utilisées par les consommateurs.

De ce fait, la Commission Européenne souhaite utiliser cet article afin de restreindre les substances CMR présentes dans les textiles.

Une première liste de substances CMR a été choisie par la Commission Européenne comme devant être couvertes par la restriction et donc ajoutée à l'Annexe XVII du règlement REACH.

Deux cent quatre vingt onze substances seraient potentiellement visées par les restrictions (seuils maximum).

Après analyse des commentaires suite à la mise en consultation publique de la proposition de restriction, commentaires émanant de divers organismes et instances (industriels, laboratoires d'analyses, Etats Membres....), y compris l'Anses (Annexe 3), la Commission a décidé :

- De limiter le champ de la restriction aux articles étant en contact direct avec la peau.
- D'inclure les substances entrant dans la composition de ces articles et ayant la plus forte probabilité de contact direct avec la peau.

Les articles concernés sont les vêtements, articles chaussants, textiles d'intérieurs (par exemple les draps de lit), tout textile pouvant être en contact direct et prolongé avec la peau. Les accessoires tels que les boutons, les zips, les textiles d'intérieurs entraînant un contact avec la peau peu fréquent ainsi que les articles chaussants faits de cuir véritables sont exclus.

Les substances concernées par la restriction seront :

- Le formaldéhyde (n° CAS : 50-00-0),
- Des HAP,
- Les colorants azoïques,
- Les phtalates,
- Les solvants aprotiques (DMAC, NMP et DMF)
- Des métaux lourds.

2.9.2 Substances sensibilisantes dans les textiles : Risk Management Option Analysis du KEMI

Dans le cadre du règlement REACH, l'Agence des Produits Chimiques Suédoise (KEMI) a rédigé un document nommé « Analyse de Meilleure Option de Gestion des Risques (Best-RMOA) », relatif aux substances sensibilisantes cutanées dans les textiles.

Les Best RMOA peuvent être rédigés par les Etats Membres lorsqu'ils estiment qu'une substance (ou une famille de substances) méritent un focus particulier afin de déterminer s'il y a lieu ou non, d'engager des mesures de gestion réglementaire (par REACH ou bien par une réglementation sectorielle) sur cette substance.

Dans le cas présent, le KEMI a étudié les substances sensibilisantes dans les textiles. Même si le RMOA fait mention des résines à base de formaldéhyde et des colorants azoïques comme sensibilisants et irritants cutanés connus, il est également fait mention d'autres allergènes présents dans les textiles tels que les colorants (basiques, directs...), les adoucissants, les parfums, les biocides.

Le RMOA permet également de faire un bref focus sur les fréquences des dermatites de contact allergiques aux textiles en Europe.

Le RMOA conclut sur le fait qu'une restriction des substances sensibilisantes classées skin sens 1/1A/1B dans les articles textiles ayant un contact direct avec la peau (vêtements, serviettes, linge de lit et certains textiles d'intérieur, articles chaussants) serait la meilleure option pour gérer le risque liés à ces substances. Le KEMI exclurait du champ de la restriction les articles en cuir, en fourrure ou en plume.

L'Anses s'est associé au KEMI afin de pouvoir déposer le dossier de restriction auprès de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA).

2.10 Les réglementations applicables spécifiques

Aucune réglementation spécifique française n'est applicable en dehors des réglementations citées ci-dessus.

En plus de la réglementation européenne, les Pays-Bas ont adopté deux restrictions spécifiques sur l'utilisation/présence de formaldéhyde et de pentachlorophénol dans les textiles.

Le formaldéhyde est limité à une teneur maximale de 120 ppm dans les vêtements après le premier lavage. Le pentachlorophénol dans les produits commerciaux, dont les textiles, est restreint à une teneur maximale de 5 mg/kg (Législation Néerlandaise – Warenwet Octobre 2014).

Le Danemark a une réglementation spécifique concernant 3 métaux lourds : le plomb, le mercure et le cadmium. Ces réglementations, décrites dans les Ordres Exécutifs n° 856 (2009), 858 (2009) et 627 (2003), impliquent que l'import, la vente ou l'export de produits, dont les textiles, contenant ces trois métaux (sous leur forme métallique ou sous la forme de composés) à des concentrations supérieures à celles mentionnées ci-dessous sont interdites :

- Plomb : 100 mg/kg (0,01%) ;
- Cadmium : 75 mg/kg (0.0075%) ;
- Mercure : 100 mg/kg (0,01%) ;

Aux Etats Unis, les textiles sont réglementés par plusieurs textes du point de vue de la sécurité chimique et environnementale. Les organisations gouvernementales en charge de ces réglementations sont l'Occupational Safety & Health Administration (OSHA) et l'Environmental Protection Agency (EPA). L'OSHA s'intéresse aux produits chimiques et à la santé humaine tandis que l'EPA s'occupe des émissions de produits chimiques dans l'environnement pendant la fabrication des textiles.

L'EPA réglemente le secteur de la manufacture textile par l'intermédiaire de son document NAICS 313.

En Chine, plusieurs normes sont utilisées en lien avec les textiles via le National General Safety Technical Code for Textile Products (GB 18401-2010). Cette norme divise les produits textiles en

trois catégories : produits pour enfant, produits en contact avec la peau et produits n'étant pas en contact avec la peau. Des seuils à ne pas dépasser sont inclus dans ce code technique pour le formaldéhyde, les pH des matériaux textiles... Les colorants produisant une des 24 amines aromatiques⁸ (indiquée en note de bas de page) sont interdits dans les trois classes de produits.

⁸aminobiphényle (92-67-1), benzidine (92-87-5), 4-chloro-o-toluidine (95-69-2), 2-naphtylamine (91-59-8), o-aminoazotoluène (97-56-3), 5-nitro-o-toluidine (99-55-8), 4-chloroaniline (106-47-8), 4-méthoxy-m-phénylène diamine (615-05-4), 4,4'-diaminobiphénylméthane (101-77-9), 3,3'-dichlorobenzidine (91-94-1), o-dianisidine (119-90-4, 3,3')-diméthylbenzidine (119-93-7), 4,4'-diméthylènedi-o-toluidine (838-88-0), p-crésidine (120-71-8), 4,4'-méthylène-bis-(2-chloro-aniline) (101-14-4), 4,4'-oxydianiline (101-80-4), 4,4'-thiodianiline (139-65-1), o-toluidine (95-53-4), 4-méthyl-m-phénylène diamine (95-80-7), 2,4,5-triméthylaniline (137-17-7), o-anisidine (90-04-0), 4-aminoazobenzène (60-09-3), 2,4-xylidine (95-68-1), 2,6-xylidine (87-62-7)

3 Données bibliographiques sur la fréquence des dermatites de contact

Une revue des études explorant les dermatites de contact induites par des textiles d'habillement ou des articles chaussants a été effectuée entre 2000 et 2016. Cette analyse a permis de faire le lien entre la survenue de dermatites et une substance ou une famille de substances présente dans l'article concerné. Aucune étude n'a toutefois évalué la prévalence des dermatites de contact induites par ces articles dans la population générale. Seule la fréquence de positivité de tests dans les populations explorées a été considérée dans ce chapitre.

Des données françaises issues du groupe d'études et de recherches en dermato-allergologie (GERDA) indiquent des prévalences de positivité de tests épicutanés pour les textiles d'habillement variant entre 1 et 5%. Pour les chaussures, les données de prévalence au sein des patients explorés par les centres de dermato-allergologie sont de l'ordre de 3 à 11% (Bourrain, 2016).

3.1 Dermatites de contact induites par les textiles

L'étude de *Lisi et al.* (2014) a été conduite chez 277 patients explorés pour suspicion de dermatite de contact à des textiles d'habillement. Les tests épicutanés réalisés comprenaient 22 allergènes dont des colorants dispersés⁹, des colorants basiques, des amines aromatiques, des résines formolées, le thiuram mix, ainsi que d'autres substances telles que le DMFu, le mélange chlorométhylisothiazolinone/méthylisothiazolinone et le 2-mercaptobenzothiazole (MBT). Les résultats montrent que 154 patients étaient sensibilisés à au moins 1 allergène de la batterie utilisée. Les colorants dispersés et basiques représentaient 81,8% des réactions positives. Les colorants textiles sont suspectés d'être la cause des problèmes de peau observés pour 46,3% des patients. Les autres agents responsables sont les résines formolées employées comme apprêts textiles, avec une fréquence de 2,3%. Cette étude montre, dans les cas de suspicion de dermatites de contact à un textile, une fréquence élevée de tests épicutanés positifs aux colorants textiles.

Une revue a évalué la fréquence de positivité des tests épicutanés avec les colorants dispersés suivants : Disperse Blue 35, 106, 124 ; Disperse Yellow 3, 37 ; Disperse Red 1, 17 ; Disperse Orange 3 ; Disperse Black 1 (*Malinauskiene et al.*, 2013). Les résultats montrent que la fréquence varie entre 0,4% et 4,7% en fonction des études et du type de colorant testé. Une étude menée chez l'enfant montre que la fréquence est de 4,6% (*Giusti et al.*, 2003). D'après les auteurs, les colorants dispersés généralement incriminés dans les dermatites de contact ne semblent pas être retrouvés actuellement dans les articles textiles analysés. Il serait important d'adapter les

⁹ Colorant dispersé : substance de faible poids moléculaire, de structure azoïque, anthraquinonique ou diphénylaminiq, utilisée pour teindre les fibres synthétiques telles que le polyester (*Mahapatra*, 2016).

allergènes commerciaux disponibles aux substances actuellement utilisées dans l'industrie textile (Malinauskiene *et al.*, 2013).

Une revue a porté sur l'évaluation d'un mélange de 8 colorants dispersés appelé « Textile Dye Mix » (TDM) inclus dans une batterie standard européenne afin de détecter les allergies aux colorants dispersés lors d'exploration en routine chez des patients d'âge variant de 8 à 94 ans (Isaksson *et al.*, 2015 ; Ryberg *et al.*, 2011-2014-2015). Le TDM est composé de 8 colorants : Disperse orange 1, 3 ; Disperse Red 1, 17 ; Disperse Yellow 3 ; Disperse Blue 35, 106, 124. De nombreuses réactions croisées sont observées entre le Disperse Orange 3 et la 1,4-paraphénylène diamine. La pertinence clinique est jugée comme incertaine dans plus de 30% des cas positifs (Isaksson *et al.*, 2015).

Les résultats ont montré une fréquence de positivité du test TDM entre 2,5% et 3,7%. Cette revue a permis de rendre compte des limites de ce test telles que la coloration rouge de la peau après application rendant la lecture du test difficile, le risque de sensibilisation par les allergènes contenus dans le TDM chez des patients testés et non sensibilisés au préalable et les réactions croisées entre le TDM et la paraphénylène diamine du fait de la présence de Disperse Orange 3 (Isaksson *et al.*, 2015).

Hors Europe

Enfin, hors Europe, une étude clinique australienne a été conduite chez 2069 patients pour lesquels une dermatite allergique de contact par un vêtement était fortement suspectée. Les auteurs ont montré que 157 patients (7,6%) ont réagi à au moins un allergène d'une batterie « Textiles ». L'allergène le plus incriminé est le Basic Red 46 représentant 20,6% des réactions positives. Il était le plus souvent présent dans des chaussettes acryliques foncées pour hommes. Les allergènes les plus incriminés sont ensuite le Disperse Blue 124 et le Disperse Blue 106. Le formaldéhyde et les libérateurs de formaldéhyde testés ont été responsables de plus de 30% de réactions positives (Slodownik *et al.*, 2011).

3.2 Dermatites de contact induites par les articles chaussants

La fréquence de dermatites de contact causées par des allergènes présents dans les chaussures est de l'ordre de 1,5 à 24,2% des patients soumis à des tests épicutanés (Matthys *et al.*, 2014 ; Giménez-Arnau, 2016). Cette variabilité est notamment due à la transpiration qui peut favoriser le relargage d'allergènes et ainsi qu'à la saisonnalité et aux procédés de fabrication des chaussures.

Un des allergènes les plus fréquemment identifiés est le dichromate de potassium (composé du chrome VI). Dans une étude rétrospective suédoise sur une période de 10 ans incluant 6494 patients d'âge moyen 48 ans présentant une dermatite allergique de contact, le chrome était retrouvé avec une fréquence de positivité d'environ 3,6% (Lejding *et al.*, 2016).

Des études ont montré des niveaux élevés de sensibilisation au cobalt dont les sels sont utilisés comme colorants métallifères, en teinture des cuirs et comme catalyseurs de certaines colles (Ineris, 2003). Le cuir constitue la source principale d'exposition au cobalt (Hamann *et al.*, 2014).

L'allergie au cobalt est souvent associée à la dermatite de contact induite par le chrome (Geier *et al.*, 2000).

Les additifs du caoutchouc, tels que les thiurames, les dithiocarbamates et/ou les mercaptobenzothiazoles et les thiourées peuvent provoquer des dermatites de contact. Certaines études rapportent des tests positifs pour la diphénylthiourée, présente dans le caoutchouc synthétique et les matières plastiques en raison de son utilisation comme stabilisateur dans la fabrication du PVC et comme accélérateur dans la production de néoprène (Samuelsson *et al.*, 2011). Les réactions entre ces additifs durant la vulcanisation peuvent être à l'origine de nouveaux composés comme le sulfure de diméthylthiocarbamylbenzothiazole (DMTBS). Des tests épicutanés au DMTBS se sont révélés positifs chez des patients belges et hollandais, induits par des chaussures de tennis souples en toile (Schuttelaar *et al.*, 2014).

La résine de para-tert-butylphénol-formaldéhyde (PTBPF), utilisée comme additif dans les colles de caoutchouc, est présente dans des combinaisons en néoprène et des équipements de sport comme les protège-tibias. Les tests épicutanés positifs à cette substance chez l'adulte comme chez l'enfant ont montré son utilisation ubiquitaire (Herro et Jacob, 2012). Le rôle du 2-monométhylol phénol ou 2-(hydroxyméthyl)phénol, issu de la condensation de la résine PTBPF dans les protège-tibias reste inexpliqué. Un rare cas de sensibilité de contact a été retrouvé avec ce composé (Ali *et al.*, 2009).

Nardelli *et al.* (2005) ont mené une étude rétrospective en Belgique chez 1168 patients suspectés de dermatite de contact induite par les articles chaussants. Les allergènes détectés étaient le dichromate de potassium et le chlorure de cobalt (concomitant au chrome), la p-phénylène diamine, la colophane et la résine PTBPF. La 2-(thiocyanométhylthio)-benzothiazole (TCMTB), inclus dans les allergènes testés, s'est révélée dans les 10 allergènes les plus fréquents. Les personnes sensibilisées aux dérivés du MBT réagissent également avec ce composé.

Hunasehally *et al.*, en 2010, ont mené une étude rétrospective afin de mettre en évidence une corrélation entre le site spécifique de la dermatite du pied et l'allergène responsable. Les allergènes les plus communément retrouvés sont la résine PTBPF (19%), des sels de chrome VI (19%), le MBT (18%) et la colophane (16%). Quatre patients étaient positifs à leur propre chaussure sans aucun autre allergène identifié en cause. Parmi les patients, les sites anatomiques les plus touchés étaient la face dorsale du pied (37%) et la plante du pied (32%). La seule prédiction possible était que 72% des patients présentant une dermatite de contact au niveau de la plante du pied étaient allergiques aux accélérateurs de caoutchouc.

Hors Europe

Lazzarini *et al.* (2004) ont montré que 70% des patients brésiliens explorés pour une suspicion de dermatite de contact du pied réagissaient aux allergènes du caoutchouc et aux métaux.

Dans une étude rétrospective menée en Argentine, la résine PTBPF est la plus communément détectée, suivie des métaux (dichromate de potassium, nickel) et des additifs du caoutchouc (thiurams et MBT) (Cannavo, 2010).

Dans une étude menée en Israël, 24 des 58 patients suspectés de dermatites de contact induites par des articles chaussants avaient des tests épicutanés positifs pour le chrome (27 %), le nickel (12%), le mélange CMIT/MIT (11%) et la résine PTBPF (9%) (Trattner *et al.*, 2003).

Dans l'étude rétrospective de Warshaw *et al.* 2007 en Amérique du Nord, les tests étaient le plus souvent positifs pour la résine PTBPF, le dichromate de potassium, les thiurames, la colophane, le MBT, les thiourées, la p-phénylène diamine et le mélange de caoutchouc noir.

L'étude prospective de Febriana *et al.* (2015) en Indonésie a indiqué que 32 patients (66,7%) présentaient une réaction positive au 2-mercaptobenzothiazole et à la 1,3-diphénylguanidine, suivis de la 4,4'-dithiodimorpholine, de la N-isopropyl-N'-o-phényl-p-phénylène diamine et de l'éther monobenzyle d'hydroquinone.

4 Etude des cas d'exposition aux textiles et articles chaussants enregistrés par les centres antipoison

En 2008, le diméthylfumarate (DMFu) a été reconnu comme responsable de dermatites de contact allergiques et irritatives dans plusieurs pays de l'Union européenne. En France, trois études successives, en 2009, 2011 puis 2013, ont dressé un bilan des cas enregistrés par les centres antipoison (CAP) et le réseau de vigilance en dermato-allergologie (Revidal-Gerda). Suite à la restriction en mai 2012 du DMFu dans le cadre du règlement Reach, interdisant son utilisation et sa mise sur le marché dans des articles à des concentrations supérieures à 0,1 mg/kg, une extraction hebdomadaire a permis la surveillance des cas symptomatiques par les CAP. L'Agence nationale de sécurité sanitaire (Anses) a souhaité disposer d'une nouvelle étude rétrospective des cas enregistrés par les CAP sur l'année 2015.

Une extraction des cas enregistrés entre le 1^{er} janvier et le 31 décembre 2015 a été réalisée à partir des agents de la BNPC suivants : diméthylfumarate, fumarate de diméthyle, article d'habillement, article chaussant et article de sport. Les CAP ont revu chacun leurs dossiers et ont assuré un suivi par rappel de l'intoxiqué. Au total, 25 cas correspondaient à une exposition à un textile ou article chaussant à l'origine d'une manifestation cutanée, avec une prédominance chez des femmes. Pour 20 cas, les agents en cause étaient des articles chaussants, le plus souvent achetés dans des magasins grand public. Tous les cas étaient symptomatiques, avec des manifestations cutanées localisées (érythèmes, prurits, œdèmes localisés), et d'évolution toujours favorable quand elle était connue. L'imputabilité a été déterminée vis-à-vis de l'article (chaussures ou vêtements) et vis-à-vis de la substance (DMFu ou autre irritant/allergisant). L'imputabilité à l'article était douteuse dans 3 cas, possible dans 21 et probable dans 1. L'imputabilité à la substance était en revanche indéterminable dans la majorité des cas.

L'analyse de l'article n'a été réalisée que 3 fois indiquant l'absence de DMFu et dans un cas, la présence d'isopropylaniline. Toutefois, la liste des substances chimiques recherchées n'était pas connue. En parallèle, des tests épicutanés n'ont été réalisés que chez 4 patients, la plupart renonçant après guérison. Les tests chez un patient sans antécédents allergiques se sont révélés positifs au DMFu. Chez une patiente allergique connue au DMFu, les tests ont été également positifs au chrome, au nickel et à la résine paratertiaire butylphénolformaldéhyde. Là encore, les substances recherchées n'étaient pas indiquées avec précision dans les dossiers.

Même si le nombre de cas déclarés aux CAP a diminué avec les années, ce recueil met en évidence la persistance de cas d'allergies ou d'irritations cutanées consécutifs au port d'un article textile ou chaussant. L'imputabilité à une substance n'a pu être confirmée en raison du manque d'analyses sur les articles, malgré leur importance. D'autre part, la réalisation de tests épicutanés a été rarement effectuée par les patients, en raison de la guérison de leurs lésions mais aussi en raison des coûts et des limites de ces tests par les médecins de ville pratiquant des explorations dermato-allergologiques. Toutefois, dans ce recueil, la symptomatologie, la chronologie et la topographie des lésions semblaient pouvoir être en relation avec l'article porté dans tous les cas, sans qu'une substance particulière ait pu être incriminée dans la survenue de ces lésions. La prise en charge des patients pourrait être améliorée par une meilleure collaboration entre les CAP et le Revidal-Gerda, couplée à une analyse de l'article suspecté, dans le cadre d'une étude prospective, améliorant les connaissances sur les substances chimiques allergisantes et irritantes contenues dans les articles textiles et chaussants.

5 Données bibliographiques pour l'identification des substances présentes dans les textiles d'habillement et articles chaussants

5.1 Identification des substances au niveau européen

Une analyse des différents rapports publiés par les organismes européens a été réalisée afin d'identifier les substances présentes dans les textiles d'habillement et articles chaussants potentiellement sensibilisants ou irritants cutanés.

5.1.1 Rapports du Kemi (Swedish Chemicals Agency)

5.1.1.1 "Hazardous chemicals in textiles" (2013)

Cette étude¹⁰ avait pour objectif d'identifier les substances dangereuses (CMR 1A/1B, substances sensibilisantes cutanées et/ou respiratoires 1A/1B, les perturbateurs endocriniens) utilisées dans la production de textiles et quelles substances chimiques dangereuses pouvaient être trouvées dans le produit textile fini (hors produits biocides). Une liste non exhaustive de substances dangereuses a été créée qui, selon le KEMI, devraient être réglementées dans le cadre de leur utilisation dans des textiles (par exemple : amines, formaldéhyde, alcane, organo-étains, composés du chrome, etc..).

Le KEMI proposait d'amender le règlement 1007/2011 notamment en tenant compte des propriétés intrinsèques des substances chimiques utilisées dans les textiles en se fondant sur la classification harmonisée des substances et en proposant des concentrations limites d'utilisation. Les 3 axes d'amélioration suggérés, en partant de substances ayant une classification harmonisée, sont :

- Restriction sans concentration limite pour les substances CMR 1A/1B (H340, H350, H360) ou pour les substances ayant une classification harmonisée Toxicité aquatique chronique 1 (H410) et pour les substances étant sur la liste candidate.
- Restriction avec concentration limite pour les substances présentes dans les textiles et ayant comme classification harmonisée sensibilisation cutanée et/ou respiratoire (H334, H317) (notamment en lien avec l'article 2.2(b) du règlement 1007/2011)
- Procédure pour inclure une substance (ou un groupe de substances) en abaissant sa concentration au maximum, notamment pour les substances PE, SVHC, CMR 2, auto-classées.

¹⁰ <http://www3.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/Rapporter/Rapport-3-13-textiles.pdf>

5.1.1.2 “Chemicals in textiles – risks to human health and the environment” (2014)

L'objectif de cette étude¹¹ était d'identifier les substances chimiques dangereuses présentes dans les articles textiles (vêtements et textiles ménagers – hors textiles techniques) et celles qui présentent un risque pour la santé humaine et l'environnement.

Cette étude n'a pas pris en compte les substances utilisées lors des procédés de fabrication des articles textiles ni les substances utilisées comme intermédiaires. De même, les substances présentes dans les articles tels que les boutons, zips ou autres détails, ne sont pas incluses dans cette étude.

Pour établir la liste de substances, le KEMI a réalisé une étude bibliographique, puis a mis en place une méthode de priorisation en utilisant notamment les données de classification harmonisée (et auto-classification), la probabilité de trouver cette substance dans le produit fini, sa probabilité de relargage dans l'environnement... Ainsi, la liste de substances établie comprend principalement des retardateurs de flammes, des plastifiants, des colorants azoïques, des fragrances. L'étude indique également que les substances CMR et allergènes devraient être interdites dans les articles en contact direct et prolongé avec la peau¹². D'autre part, l'étude a conclu que les colorants textiles et les résines de finitions textiles pouvaient induire des réactions allergiques cutanées. Cependant, il est également indiqué que les concentrations des substances irritantes et sensibilisantes cutanées présentes ou restantes dans les textiles sont souvent des données manquantes, d'où la difficulté à faire le lien entre substances dangereuses présentes et dermatites de contact.

5.1.1.3 “Hazardous chemical substances in textiles” (2016)

Ce rapport¹³ (KEMI, 2016) présente plusieurs mesures potentielles qui pourraient être mises en place afin de diminuer les risques liés à la présence de substances chimiques dangereuses dans les textiles. Les différentes mesures présentées dans ce rapport sont :

- La mise en place d'une législation spécifique concernant les textiles en Europe qui imposerait des requis nécessaires concernant les substances chimiques présentes dans les textiles. Cette législation devrait couvrir les substances CMR, perturbatrices endocriniennes, allergisantes et dangereuses pour l'environnement.
- Soutenir la possibilité d'introduire des restrictions supplémentaires concernant les colorants azoïques non couverts actuellement par la législation européenne.
- La mise en place d'une étude sur la possibilité d'établir une taxe sur les textiles d'habillement et les textiles d'intérieur.

¹¹ <https://www.kemi.se/files/8040fb7a4f2547b7bad522c399c0b649/report6-14-chemicals-in-textiles.pdf>

¹² La définition d'un « contact prolongé et direct avec la peau » n'est pas explicitée dans le rapport.

¹³ <http://www.kemi.se/en/global/rapporter/2016/report-8-16-hazardous-chemical-substances-in-textiles.pdf>

5.1.2 Rapport du Joint Research Centre

En 2007, la Commission européenne a mené une étude¹⁴ « European survey on the release of formaldehyde from textiles ». Cette étude avait pour objectifs de :

- Réaliser une étude des niveaux de formaldéhyde « relarguable » présents dans les textiles manufacturés vendus sur le marché européen quel que soit le pays de fabrication ;
- Evaluer l'exposition par voie cutanée pour les enfants et les adultes.

221 articles ont été achetés dans 21 pays d'Europe (exemple : T-shirt, sous-vêtements, chaussettes, vêtements imprimés...). Les résultats ont été comparés aux limites de concentrations proposées par deux labels : Oeko-Tex et l'Ecolabel. Les limites de concentration du formaldéhyde pour les textiles en contact direct avec la peau sont respectivement de 75 mg/kg (ou 20 mg/kg pour les enfants) pour Oeko-Tex et 30 mg/kg pour l'Ecolabel. Onze pourcent des articles dépassaient la limite préconisée par l'Ecolabel et 3% dépassaient la limite préconisée par Oeko-Tex pour les adultes.

Aucune différence de concentration de relargage n'a été mise en évidence selon le pays de fabrication du vêtement.

Le rapport conclut que les chemises apparaissent comme la catégorie de vêtement présentant la plus forte probabilité de relargage de formaldéhyde à des concentrations supérieures à 30 mg/kg. De même les textiles en pur coton ou laine mélangée relarguent plus de formaldéhyde que les textiles faits de coton et d'autres fibres.

5.1.3 Rapports du RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu)

5.1.3.1 *“Hazardous substances in textile products”*

Les substances classées selon le règlement CLP (CMR, toxicité spécifique pour certains organes cibles (STOT-RE), sensibilisants cutanés, toxicité aiguë cutanée) utilisées ou présentes dans les articles textiles sont nombreuses. Du fait de la durée et de la grande surface de contact entre la peau et les textiles, le RIVM a identifié et développé une méthode de priorisation pour les substances, classées sous REACH et présentes dans les textiles pouvant être à l'origine d'un effet adverse chez les consommateurs et qui ne sont pas déjà réglementées.

Le rapport¹⁵ du RIVM de 2014 sur les substances dangereuses dans les produits textiles (RIVM, 2014) explicite la méthode de priorisation des substances, enregistrées dans le règlement REACH et présentes dans les textiles en fonction de leurs dangers.

La méthode de priorisation tient compte également des usages des substances (c'est-à-dire substance utilisée lors du process de fabrication ou intégrée dans l'article textile), de la classification des substances (CMR, toxicité aiguë cutanée, sensibilisants cutanés, STOT-RE) et

¹⁴http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC36150/6150%20-%20HCHO_survey_final_report.pdf

¹⁵ <http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=b0cca878-45cd-432c-85aa-e39755c4da95&type=org&disposition=inline>

de leur « puissance » (en fonction de leur classification, de leurs usages, des DNEL/DMEL disponibles).

Sept cent quatre vingt huit substances ont été identifiées par la méthode, 32 ont le score le plus élevé, principalement des colorants ou des retardateurs de flammes (cf annexe 4).

5.1.3.2 “Nanomaterials in consumer products”

En 2011, le RIVM a publié un rapport¹⁶ dont l'objectif était de détecter, caractériser et interpréter si possible, la présence de nanomatériaux dans des produits de consommation courante. Vingt cinq produits ont été analysés principalement sur la base des revendications des industriels indiquant que leur produit contenait des nanomatériaux. Le rôle de ces nanomatériaux dans les différents produits n'était pas systématiquement indiqué. Pour les produits revendiquant l'action d'un nanomatériau, la propriété de celui-ci pouvait être soit antimicrobienne, anti-moisissure ou anti-odeur.

Parmi ces 25 produits, 2 articles textiles ont été investigués : une paire de chaussette et un T-shirt. Pour la paire de chaussette, l'industriel indiquait que son produit pouvait contenir 7% de nanoargent NODOR. Le RIVM a mis en avant, à travers ses analyses, la présence d'une nanocouche d'argent de 100-200 nm présente à l'extrémité de la chaussette

En ce qui concerne le T-shirt, l'industriel indiquait la présence de nanoargent dont l'objectif était de prévenir le développement de bactéries et la génération de mauvaises odeurs. Le RIVM n'a pas été en mesure de mettre en évidence de nanoargent ou d'autres nanomatériaux dans ce T-shirt.

5.1.3.3 “Consumer exposure to chemicals in indoor environment”

En 2010, le RIVM¹⁷ a dressé un inventaire des substances potentiellement dangereuses dans l'environnement intérieur avec une focalisation sur les produits textiles d'intérieur (tapis, rideaux, vêtements ...). Les textiles utilisés dans les jouets sont exclus de l'étude. L'objectif de cette étude était de mettre en avant la présence de nouvelles substances dans les textiles d'intérieur qui nécessiteraient une réglementation spécifique. Les substances recherchées sont celles qui peuvent être incluses lors du procédé de fabrication du textile et non pas celles pouvant être ajoutées pendant le transport.

Les familles de substances potentiellement présentes dans les textiles et investiguées dans ce rapport sont :

- Les détergents et auxiliaires de détergence tels que les nonylphénols polyéthoxylates et les substances fluorées (PFOS, FTOH...), le formaldéhyde et les résines formolées,

¹⁶http://www.rivm.nl/en/Topics/C/Consumer_exposure_to_chemical_substances/Nanomaterials_in_consumer_products

¹⁷http://www.rivm.nl/en/Documents_and_publications/Scientific/Reports/2010/december/Consumer_exposure_to_chemicals_in_indoor_environment_A_specific_focus_on_chemicals_from_textile_products

- Les retardateurs de flammes tels que les composés polybromés (PBDE), les biphenyls polychlorés – (PCB), hexabromocyclodécane –(HBCD) et les composés organophosphorés (TCPP),
- Les composés plastifiants tels que les phtalates ;
- Les agents antibactériens, pesticides (composés hydantoïnes, les composés à base d'argent, les ammoniums quaternaires, les polymères phosphonés, le DMFu, le triclosan, les organo-étains, la perméthrine et les poly(diméthylaminométhyl)styrène ;
- Les colorants ;
- Les composés organiques volatils ;
- Les nanomatériaux.

Le RIVM a conclu qu'il n'était pas urgent de mettre en place une action réglementaire. En effet, les textiles peuvent contenir un certain nombre de substances chimiques dangereuses mais la grande majorité de ces substances fait déjà l'objet d'une réglementation. Le faible nombre d'études d'exposition ou d'émission disponibles n'a pas permis au RIVM de réaliser une évaluation du risque sur ces substances chimiques. Cependant, le RIVM conclut que la contribution des substances chimiques présentes dans les textiles d'intérieur à la concentration totale dans l'air intérieur est faible.

5.1.4 Rapport de la société RPS (pour la Commission Européenne)

L'article 25 du règlement (UE) n° 1007/2011 prévoyait que la Commission européenne évalue les substances chimiques dangereuses présentes dans les textiles et en particulier le lien de cause à effet entre les réactions allergiques et les substances chimiques utilisées dans les textiles. Enfin, si nécessaire, il était demandé de proposer des mesures législatives dans le contexte européen.

En 2013, la société RPS a donc réalisé cette évaluation en définissant en premier lieu, ce qui était entendu par réaction allergique en lien avec le textile. A été listé l'ensemble des substances et mélanges présents dans les textiles pouvant être à l'origine de réactions allergiques.

Pour établir sa liste de substances, RPS a effectué une revue de la littérature mais a également envoyé un questionnaire aux industriels dans le but d'obtenir une liste de substances pouvant être présentes dans les textiles et potentiellement allergisantes. Les familles de substances mises en évidence sont : les colorants dispersés, les retardateurs de flamme, les conservateurs et antimicrobiens, les adoucissants, les agents fixateurs, le formaldéhyde, les parfums, les résines permettant un entretien facile, les antistatiques et les antidérapants.

Afin d'établir une priorisation de ces substances, RPS les a classées en trois catégories :

- catégorie 1 : substances sensibilisantes avec une classification harmonisée incluses dans les produits textiles ;
- catégorie 2 : substances sensibilisantes avec une classification harmonisée qui ne doivent pas être présentes dans le produit final mais qui le sont et qui peuvent induire des allergies textiles (ex : impuretés) ;

- catégorie 3 : substances irritantes avec une classification harmonisée incluses dans les produits textiles.

RPS a proposé plusieurs actions :

- Proposer de nouveaux guides d'information pour le consommateur ;
- Proposer de combiner les actions volontaires (normes, labels) avec les procédures de contrôle de la présence de sensibilisants ;
- Mettre en place d'autres mesures telles que dériver et harmoniser les valeurs limites pour les substances fortement sensibilisantes en se fondant sur une évaluation quantitative du risque, réaliser des investigations sur l'évaluation du risque et des expositions, promouvoir les actions volontaires...

5.1.5 Rapports du BfR (Bunderinstitut fur Risikobewertung)

Dans son opinion de 2012¹⁸, le BfR a fait un résumé des différentes substances présentes dans les textiles d'habillement pouvant induire des problèmes pour le consommateur principalement du point de vue de la sensibilisation cutanée. Cette opinion fournit également des recommandations et des évaluations pour certaines substances/familles de substances.

Le BfR a notamment fait un point concernant le formaldéhyde, le glyoxal, les retardateurs de flamme. Cette opinion détaille aussi les composés à base d'antimoine utilisés comme catalyseurs dans les fibres polyester et qui a, par ailleurs, mené une étude sur le relargage de ces composés dans des simulants de sueur.

Les vecteurs de colorants, les composés organo stanniques, les biocides et les colorants sont également abordés dans ce document.

D'autre part, ce document fait le point sur les réactions allergiques dues aux textiles. Enfin la migration des substances présentes dans les textiles et l'exposition à ces substances sont abordées dans cette opinion de 2012.

En conclusion, le BfR émet notamment des recommandations sur l'arrêt de l'utilisation de certains colorants dans les textiles à savoir le Disperse Blue 1, Disperse Blue 35, Disperse Blue 106, Disperse Blue 124, Disperse Yellow 3, Disperse Orange 3, Disperse Orange 37/76, Disperse Red 1. De même, il indique que l'utilisation du 1,2,4-trichlorobenzène comme vecteur de colorant dans les textiles est dangereux. Enfin, le BfR recommande de ne plus utiliser le triclosan comme substance antimicrobienne dans les textiles.

5.1.6 Rapports du Danish EPA

5.1.6.1 "Survey of selected allergenic, disperse dyes in clothes"

¹⁸ <http://www.bfr.bund.de/cm/349/introduction-to-the-problems-surrounding-garment-textiles.pdf>

Cette étude¹⁹ menée en 2014 avait pour objectif de faire un focus sur la présence d'un certain nombre de colorants dispersés allergisants dans les textiles synthétiques au Danemark.

Les textiles étudiés concernaient tant des adultes que des enfants. Ils étaient principalement en polyester, fabriqués en dehors de l'Europe, de couleurs foncées ou lumineuses. L'utilisation normale des textiles d'habillement devaient impliquer un contact prolongé²⁰ avec la peau.

Les colorants dans le cuir ou le simili cuir n'ont pas été pris en compte dans cette étude.

Les colorants testés ont été : Disperse Blue 1, Disperse Blue 3, Disperse Blue 7, Disperse Blue 26, Disperse Blue 35, Disperse Blue 102, Disperse Blue 106, Disperse Blue 124, Disperse Brown 1, Disperse Orange 1, Disperse Orange 3, Disperse Orange 37, Disperse Orange 76, Disperse Red 1, Disperse Red 11, Disperse Red 17, Disperse Yellow 1, Disperse Yellow 3, Disperse Yellow 39, Disperse Yellow 49, Disperse Orange 13, Disperse Yellow 54. Ils ont été choisis sur la base d'une revue bibliographique²¹. Aucun des colorants analysés n'a été trouvé dans les textiles testés.

5.1.6.2 "Survey and environmental and health assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in textiles"

Cette étude²², publiée en 2013, avait pour objectif de contribuer à l'évaluation de l'étendue et de l'occurrence des nonylphénols polyéthoxylates (NPEO) et de leurs produits de dégradation (nonylphénol (NP)) dans les textiles afin de statuer sur la possibilité d'un risque pour la population danoise.

Les NPEO sont notamment utilisés dans les procédés de fabrication des textiles comme auxiliaires pour le nettoyage et le rinçage, notamment pour les textiles en laine mais également en coton. Les NPEO sont également utilisés pour teindre et blanchir les textiles. Ils peuvent aussi servir d'agent mouillant ou d'émulsifiant des huiles pour les fibres textiles.

Quinze textiles pour enfants (dont les pays de provenance étaient : la Chine, le Bangladesh, l'Inde, le Pakistan, la Turquie et le Cambodge) ont été analysés. Dans 33% des textiles analysés, il a été mis en évidence la présence de NPEO ou NP à plus de 100 mg/kg et dans 20% des textiles, à plus de 250 mg/kg. Aucun lien n'a pu être établi entre la fibre textile et la concentration en NP ou NPEO. Cependant, le Danish EPA note que les textiles provenant de Chine sont majoritairement ceux qui ont des concentrations en NP ou NPEO les plus élevées.

Le Danish EPA a également étudié l'effet du lavage sur la variation de concentration en lavant les textiles pour lesquels des NP ou NPEO avaient été mis en évidence. Les résultats ont montré une baisse des concentrations en NP ou NPEO allant de 25 à 99,9%. Ces analyses ont également montré la présence de métabolites des NPEO.

¹⁹ <http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2014/maj/survey-of-selected-allergenic,-disperse-dyes-in-clothes/>

²⁰ L'expression « contact prolongé avec la peau » n'est pas expliquée dans le rapport.

²¹ La période couverte par la recherche bibliographique n'est pas précisée dans le rapport.

²² <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2013/02/978-87-92903-94-5.pdf>

Enfin le Danish EPA a investigué la migration de NPEO du textile via la salive dans des mitaines (contenant de forts taux de NPEO). Les analyses ont montré que la migration de NPEO dans la salive était de 2%.²³

Pour conclure, le Danish EPA a réalisé une évaluation pire cas, d'un enfant portant des vêtements non lavés (jeans, sous-vêtement, gants, T-shirt et linge de lit contenant des fortes concentrations en NPEO) une fois toutes les 2 semaines. Le ratio de caractérisation du risque (RCR) obtenu est de 1,40. En réalisant un scénario pire cas mais avec des vêtements lavés, le RCR obtenu est de 0,41. Le Danish EPA conclut en indiquant les incertitudes sur ces évaluations mais également sur le fait que les concentrations trouvées dans les articles analysés sont moindres que celles relevées dans la littérature.

5.1.6.3 “Survey and environmental and health assessment of biocidal active substances in clothing”

Cette étude²⁴ de 2014 avait pour objectif d'identifier et d'évaluer l'étendue et l'occurrence d'un risque potentiel présenté par des substances biocides actives utilisées dans les vêtements mis sur le marché danois et particulièrement les substances biocides présentes dans les textiles utilisés lors du transport en provenance des pays hors Europe.

Trente quatre textiles en contact avec la peau, majoritairement en coton ou en laine, ont été analysés. Deux substances biocides ont été retrouvées : le formaldéhyde (dans 7 échantillons à des concentrations entre 3 et 23 mg/kg de vêtement) et la perméthrine (dans 2 échantillons en laine à des concentrations entre 367 et 407 mg/kg de vêtement). Lorsque la perméthrine a été détectée, le formaldéhyde était également détecté. Des essais de migration dans la sueur artificielle ont été réalisés avec les textiles pour lesquels des biocides ont été retrouvés. Le formaldéhyde a été détecté à des concentrations entre 0,20 et 1,42 mg/kg de sueur et la perméthrine à 1,94 mg/kg.

Des essais de lavage ont également été effectués, mettant en avant le fait que le relargage du formaldéhyde était supérieur à 50% alors que celui de la perméthrine était de 30%. Le Danish EPA attendait un taux de relargage du formaldéhyde supérieur aux résultats des essais effectués.

Des évaluations de risques ont été réalisées pour ces deux biocides en prenant en compte les concentrations mesurées dans les vêtements ainsi que les concentrations dans la sueur artificielle.

La dose journalière cutanée du formaldéhyde associée à l'utilisation de vêtements est de 35 µg/kg de poids corporel/jour pour un T-shirt homme et de 5,7 µg/kg de poids corporel/jour pour un maillot de corps enfant.

Pour la perméthrine, la dose journalière cutanée est de 0,14 mg/kg pc/jour pour un maillot de corps enfant pendant 24 heures.

²³ Le protocole de l'essai, le temps d'action, les quantités utilisées sont décrites dans le rapport.

²⁴ [http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2014/apr/survey-and-health-and-environmental-assessments-of-biocidal-active-substances-in-clothing-\(2\)/](http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2014/apr/survey-and-health-and-environmental-assessments-of-biocidal-active-substances-in-clothing-(2)/)

Enfin le Danish EPA a calculé la concentration maximale de formaldéhyde ayant migré d'un textile dans de la sueur artificielle, à savoir 1,42 mg/kg.

5.1.6.4 “Antibacterial compounds in clothing articles”

L'étude²⁵ menée en 2003 par le Danish EPA avait pour objectif d'acquérir des informations sur les substances antibactériennes (anti-odeur) présentes dans les textiles d'habillement mis sur le marché danois, de réaliser des analyses sur un échantillon de 17 textiles afin de déterminer les concentrations des substances antibactériennes sélectionnées et enfin, éventuellement, d'évaluer l'émission dans l'air des substances dans ces produits une fois lavés. Les substances recherchées étaient : le triclosan, le dichlorophène, le Kathon 893²⁶, l'hexachlorophène, le trichlocarban, le Kathon CG²⁷. Cinq textiles contenaient entre 0,0007% et 0,0195% de triclosan. Seule cette substance ayant été retrouvée et à des concentrations très faibles, les essais d'émission n'ont pas été réalisés.

5.1.6.5 “Polyfluoroalkyl substances (PFAs) in textiles for children”

Le Danish EPA a publié en 2015 une étude²⁸ sur les PFA dans les textiles. Cette étude avait pour objectifs notamment de déterminer les textiles pour enfants contenant des PFA, d'analyser ces composés et d'investiguer ceux qui étaient relargués pendant le port des textiles ou pendant le lavage. Les PFA identifiées sont : PFSA, PFCA, FASA, MeFASA, MeFASE, EtFASE, FTCA, FTAC, FTMAC. Ces substances sont utilisées dans les textiles pour leurs propriétés hydrofuges. Les textiles identifiés ont été les vêtements de pluie, vêtements de ski, gants, mitaines.

5.2 Identification des substances au niveau français

5.2.1 Bases de données de l'Institut Français du textile et de l'habillement (IFTH)

La Convention de Recherche et Développement entre l'Anses et l'IFTH prévoyait de réaliser une synthèse des résultats positifs recensés par l'IFTH sur une période de deux ans.

Cette synthèse, sous forme de base de données, a permis de regrouper les informations suivantes :

- La nature des détections par typologie de textile d'habillement, (identification des substances)
- Le pourcentage de cas de détection, soit la proportion de cas positifs et leurs natures sur l'ensemble des textiles d'habillement analysés par IFTH sur une période de deux ans ;
- Le niveau de détection (concentration, selon les limites de détection / quantification) ;

²⁵ <http://eng.mst.dk/media/mst/69106/24.pdf>

²⁶ 2-N-octylisothiazoline-3-one

²⁷ Chloromethylisothiazolinone/Methylisothiazolinone

²⁸ <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/04/978-87-93352-12-4.pdf>

Cette synthèse a pour objectif, en croisant les données avec les données de la bibliographie, d'établir un plan d'échantillonnage pour les substances à tester lors des futurs essais sur des textiles d'habillement.

5.2.2 Données du Centre Technique du Cuir (CTC)

La Convention de Recherche et Développement entre l'Anses et le CTC prévoit de réaliser une synthèse des résultats positifs recensés par le CTC sur une période de deux ans.

Cette synthèse doit regrouper les informations suivantes :

- La nature des détections par typologie d'articles chaussants (identification des substances) ;
- Le pourcentage de cas de détection soit la proportion de cas positifs et leurs natures, sur l'ensemble des articles chaussants analysés par le CTC sur une période de deux ans ;
- Le niveau de détection (concentration, selon les limites de détection / quantification) ;

Cette synthèse a pour objectif, en croisant les données avec celles de la bibliographie, d'établir un plan d'échantillonnage pour les substances à tester lors des futurs essais sur des articles chaussants.

5.2.3 Etudes de la DGCCRF sur les textiles d'habillement de 2013

En 2013, la DGCCRF a réalisé une enquête sur la loyauté de certains articles textiles d'habillement.

Cette enquête avait 3 objectifs :

- Rechercher, en plus des substances interdites ou limitées (colorants azoïques, DMFu) d'autres substances susceptibles de provoquer des réactions cutanées allergiques dans des textiles en contact direct avec la peau (sous-vêtements, vêtements de sport ajustés...)
- Contrôler la bonne application du règlement (UE) n°1007/2011 du 27 septembre 2011 relatif aux fibres textiles, en vigueur depuis le 8 mai 2012, et notamment la nouvelle disposition concernant l'étiquetage des parties non textiles d'origine animale.
- Contrôler les allégations valorisantes de type textile technique (« imperméable », « anti-UV », « antibactérien », « anti-acariens » ...) présentées par certains articles.

Quatre vingt dix huit prélèvements ont été réalisés. Parmi eux, 33% des textiles testés étaient non conformes pour les analyses de composition (soit par rapport au règlement CLP, soit par rapport à la restriction Nickel du règlement REACH). Pour le premier objectif de l'enquête, la DGCCRF a mis en avant le fait que :

- De nombreuses amines aromatiques allergisantes étaient présentes dans de nombreux polyesters et polyamides foncés (les amines les plus souvent détectées sont les 2,6-dichloro-4-nitro benzèneamine, 2-bromo-4,6-dinitrobenzèneamine, 2-chloro-4,6-dinitroaniline).
- Des composés dérivés des diisocyanates, monomères des polyuréthanes, étaient présents dans une proportion importante des élasthannes (4,4'-TDI, toluène de 2,4-diisocyanate, diisocyanate d'isophorone, hexane 1,6-diisocyanate).

- La présence de biocides allergisants a été observée dans certains textiles.
- Aucune non-conformité liée au DMFu n'a été constatée.
- Des colorants anthraquinoniques ont été trouvés (Disperse blue 14, Solvent Red 146) particulièrement dans les fibres cellulosiques.
- Plusieurs composés anti-UV de la famille des benzotriazoles phénoliques ont été détectés (2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol, drométrizole).

A noter que dans cette famille, 4 benzotriazoles phénoliques (UV-350, UV-327, UV-328 et UV-320) ont été proposées pour être classées SVHC en raison de leurs propriétés très persistantes, PBT (persistant, bioaccumulable, toxique) et vPvB (très persistant, très bioaccumulable).

Concernant les deux autres objectifs de la saisine, la DGCCRF a noté que la nouvelle disposition concernant l'étiquetage des parties non textiles d'origine animale semble mal respectée et que les allégations « antibactérien » étaient mal respectées.

En 2014, le Service Commun des laboratoires (SCL) a réalisé des analyses suite à des plaintes portant sur des textiles, des articles chaussants et des protections de sport. Les plaintes liées à ces articles sont en majorité liées à des réactions allergiques développées par des consommateurs.

- Dans 25% des analyses, le formaldéhyde a été détecté à des teneurs supérieures à la limite fixée pour les textiles en contact direct avec la peau par le label écologique européen concernant les produits textiles (décision de la Commission du 5/06/2014) soit 16 mg/kg. Le formaldéhyde a été détecté dans plusieurs types de matériaux (coton, viscose, laine, cuir, matériaux polymériques).
- Quatre articles contenant des parties en cuir en contact avec la peau avaient des teneurs en chrome VI supérieures à la valeur maximale de la restriction REACh (3 mg/kg). A contrario, trois articles contenant des parties en cuir en contact avec la peau contenaient du chrome VI mais à des teneurs inférieures à la valeur maximale de la restriction.
- Dans 20% des articles testés, des amines aromatiques ont été trouvées : 2-bromo-4,6-dinitro-aniline (CAS 1817-73-8) ; 2-chloro-4,6-dinitroaniline (CAS 3531-19-9) ; 2-bromo-6-chloro-4-nitroaniline (CAS 99-29-6) ; 2,6-dichloro-4-nitroaniline (CAS 99-30-9) ; 2,6-dibromo-4-nitro-aniline (CAS 827-94-1),
- Dans 15% des articles, des diisocyanates ont été détectés (diisocyanate d'isophorone (CAS 4098-71-9) ; 4,4'- MDI (CAS 101-68-8) ; 2,4-toluène diisocyanate (CAS 584-84-9).
- La colophane, utilisée dans les colles, a été trouvée dans 40% des articles chaussants.
- Le benzoate de benzyle a été détecté dans 15% des analyses. Cette substance est utilisée comme plastifiant de certains polymères.
- Plusieurs autres substances ont été trouvées :
 - ✓ Des plastifiants dans les articles chaussants : diéthylmaléate (CAS 141-05-9), dibutylfumarate (CAS 105-75-9), le bis(2-éthylhexyl)fumarate (CAS 141-02-6).

- ✓ Des diacrylates et diméthacrylates, venant a priori des colles (1,4-butylène glycol diméthacrylate (CAS 2082-81-7), diacrylate de tri(propylène glycol) (CAS 42978-66-5).
- ✓ Des agents anti-UV (oxybenzone, drométrizole).
- ✓ Des biocides (mercaptobenzothiazole, parachlorométacrésol, OPP).
- ✓ Des monomères utilisés dans la synthèse du polyamide (caprolactame).

5.2.4 Etude 2015 de la DGCCRF sur les textiles pour enfants

En 2015, la DGCCRF a réalisé une enquête sur 96 textiles pour enfants en France avec comme objectifs :

- d'une part, vérifier la loyauté de l'étiquetage, appréciée notamment au regard du règlement (UE) n°1007/2011 du 27/09/2011 et la pertinence des allégations affichées, le cas échéant, sur les vêtements,
- et d'autre part, s'assurer de la sécurité tant mécanique que chimique des vêtements destinés aux enfants en s'intéressant, principalement, au respect de la norme NF EN 14682 relative à la sécurité des cordons et cordons coulissants pour les vêtements pour enfants, mais également au respect du règlement REACH (colorants azoïques, nickel et DMFu, notamment).

Dans le présent chapitre ne seront décrits que les aspects liés à la partie sécurité chimique de la campagne réalisée par la DGCCRF. Sur les 96 échantillons analysés, un seul prélèvement a été déclaré non conforme et dangereux par le laboratoire au regard des substances proscrites par le règlement REACH (à savoir, présence de benzidine et de diméthoxybenzidine).

Cependant, même si les textiles étaient conformes à la réglementation REACH pour la grande majorité d'entre eux, la DGCCRF a également recherché d'autres substances chimiques dans ces textiles : formaldéhyde, phénol, amines libres, colorants anthraquinoniques.

Il est apparu que plusieurs substances ont pu être quantifiées à des concentrations plus ou moins élevées, à savoir :

- Amines libres :
 - ✓ la chlorodinitroaniline,
 - ✓ la bromodinitroaniline,
 - ✓ la bromodinitrobenzèneamine,
 - ✓ chlorodinitrobenzèneamine,
 - ✓ dinitrobenzèneamine,
 - ✓ bromodinitrobenzène.

Les amines halogénées et nitrées libres sont régulièrement trouvées dans les textiles en polyester foncés. Ces substances, actuellement non réglementées, sont en plein essor, puisque la DGCCRF les a mises en évidence dans 70% des échantillons en polyester analysés. Dans 40% des cas des concentrations supérieures à 100 mg/kg ont été estimées.

- Colorants :

Plusieurs colorants anthraquinoniques ont été quantifiés dans les échantillons et notamment :

- ✓ solvant red 146 (CAS 17418-58-5),
- ✓ solvant violet 13 (CAS 81-48-1),
- ✓ solvant red 146.

Ces colorants peuvent être retrouvés à des concentrations élevées (pouvant dépasser des teneurs de l'ordre du gramme par kg) dans des textiles aussi bien en fibres synthétiques (polyester) qu'en fibres naturelles (coton) et pour des couleurs différentes mais généralement vives.

5.2.5 Rapport de l'Anses sur les nanomatériaux

En 2010, l'Afsset a publié un rapport²⁹ dans lequel un recensement des produits de consommation courante contenant des nanomatériaux a été réalisé ainsi qu'une évaluation des risques pour la population générale et l'environnement liés à la présence de ces nanomatériaux.

Dans son étude, l'Afsset a mis en évidence la présence de nanomatériaux dans les textiles (32 articles sur 246 produits recensés contenant des nanomatériaux). Elle a notamment conduit une évaluation des risques sur des chaussettes antibactériennes contenant des nanoparticules d'argent. L'Afsset est arrivée à la conclusion que l'exposition cutanée lors du port de ces chaussettes était non négligeable.

5.3 Acétophénone azine

En 2016 et 2017, Raison Peyron *et al.* ont reporté trois cas dans deux articles relatifs à un nouvel allergène : l'acétophénone azine responsable de sévères dermatites de contact dans les protèges tibia chez l'enfant. En 2017, un quatrième cas a été publié concernant un joueur de hockey adulte. (De Fré *et al.* 2017).

Cette substance est présente dans les mousses en EVA (Ethyl Vinyl Acétate) des protèges tibia.

Le Service Commun des Laboratoires (SCL) a confirmé la présence de cette substance dans les protèges tibia.

Dans le cadre de cette saisine et compte tenu du peu de données bibliographiques disponibles sur cette substance, une modélisation par QSAR, réalisée par l'Anses, a permis de prédire des potentiels effets sensibilisant cutané et génotoxique. Ainsi, l'Anses a financé des études sur l'acétophénone azine afin de confirmer ces alertes. Les résultats de ces essais feront l'objet d'un rapport d'étude distinct.

²⁹ <https://www.anses.fr/fr/system/files/AP2008et0005Ra.pdf>

5.4 RAPEX

La Commission Européenne a mis en place un système, The Rapid Alert System for non-food dangerous products facilitates (RAPEX) permettant de faciliter les échanges entre les autorités nationales des 31 pays européens et la Commission Européenne sur les produits/articles dangereux mis sur le marché.

La Commission publie, de façon hebdomadaire, les alertes rapportées par les autorités nationales. Ces alertes incluent :

- Les informations sur les produits dangereux trouvés ;
- Les risques identifiés ;
- Les mesures prises par le pays notifiant, dans l'objectif de prévenir ou restreindre leur utilisation. Les mesures peuvent être ordonnées par les autorités nationales (mesures obligatoires) ou prises directement par les producteurs/distributeurs (mesures volontaires).
- L'ensemble des pays où les mêmes produits peuvent être trouvés.

Le système RAPEX existe depuis 2004. Un recensement a été réalisé de 2004 à 2016 sur la catégorie de produits « vêtements, textiles et articles fashion », pour le risque chimique et pour tous pays confondus.

De cette extraction, les informations ci-dessous peuvent être mises en avant.

5.4.1 Pays notifiants

De 2004 à 2016, les alertes émises par les pays européens se répartissent comme suit :

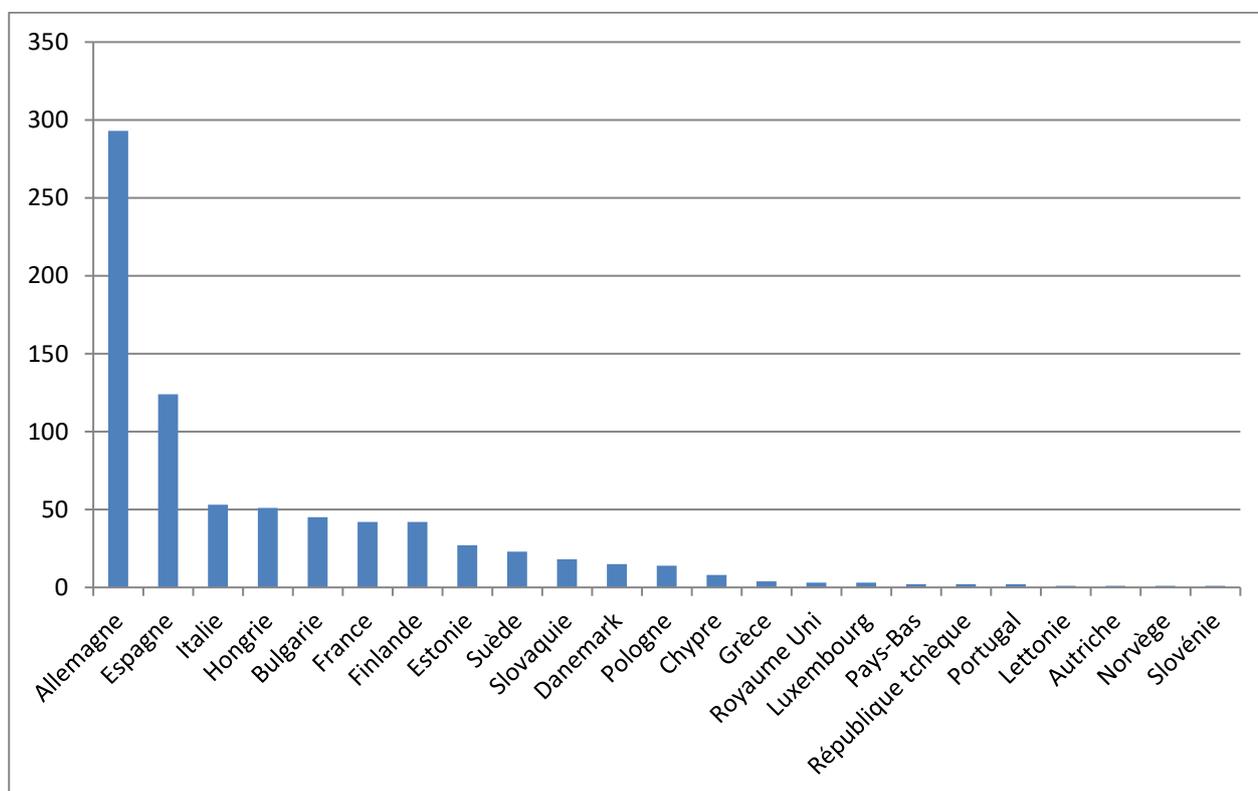


Figure 1 : Alertes émises par pays notifiant

A la lecture de cette figure, l'Allemagne est le pays notifiant le plus d'alertes (293) en Europe depuis 2004. La France a, quant à elle, notifié 42 alertes.

5.4.2 Les substances chimiques trouvées

Tous pays notifiants confondus, les substances chimiques retrouvées et mises en cause dans des textiles/vêtements/articles fashion, sont regroupées dans la figure ci-dessous.

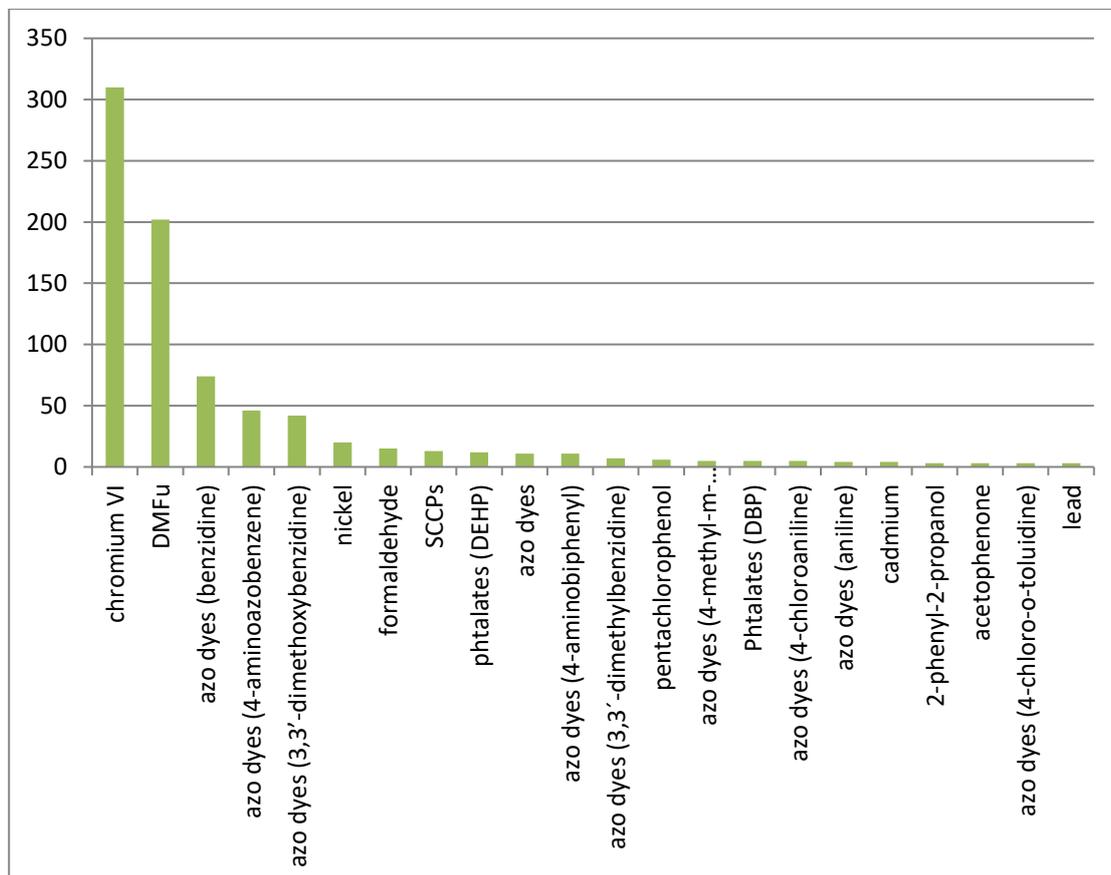


Figure 2 : Substances notifiées entre 2004 et octobre 2017 (RAPEX)

Sur ce graphique, seules sont indiquées les substances pour lesquelles le plus de notifications ont été faites.

Le chrome VI (310 notifications) est donc la substance la plus souvent notifiée, suivie par le DMFu (202 notifications).

6 Essais sur les articles textiles et chaussants neufs

6.1 Essais sur des articles textiles neufs

Afin de répondre aux questions de la saisine, relatives à l'identification des substances irritantes et/ou sensibilisantes cutanées présentes dans les textiles d'habillement, une convention de recherches et développement (CRD) a été mise en place avec l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH).

L'un des objectifs de cette CRD était de réaliser des essais de composition et de migration sur un échantillon comprenant des textiles d'habillement neufs prélevés dans plusieurs points de vente.

Ces essais ne sont pas représentatifs du marché du textile d'habillement français mais ont permis :

- D'évaluer la composition de certains textiles régulièrement mis en cause dans le cadre d'allergies de contact,
- D'ajuster les familles de substances qui avaient été identifiées par la recherche bibliographique (chapitre 4),

Dans le cadre de cette CRD, 25 textiles d'habillement neufs ont été analysés.

En croisant les données issues des rapports des organismes européens ainsi que les informations de la base de données de l'IFTH, et en appliquant l'arbre de décisions en annexe 5, les plans d'échantillonnage ont pu être définis. Deux types d'analyses ont été réalisés : une extraction par solvant et une extraction thermique pour les substances dites COV.

6.1.1 Substances testées

Les substances recherchées par extraction solvant ou désorption thermique dans les textiles d'habillement sont listées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Liste des substances recherchées par le laboratoire d'analyse sur les textiles d'habillement neufs

Composés analysés	Substances	CAS
Amines aromatiques (colorants azoïques)	4-chloro-aniline	106-47-8
	4-méthyl-m-phénylène diamine	95-80-7
	4,4'-diaminodiphénylméthane	101-77-9
	o-aminoazotoluène	97-56-3
	3,3'-dichlorobenzidine	91-94-1
	4,4'-méthylènedi-o-toluidine	838-88-0
	4,4'-méthylènebis [2-chloroaniline]	101-14-4
	2,4,5-triméthylaniline	137-17-7
	o-anisidine	90-04-0
	2-naphthylamine	91-59-8
	3,3'-diméthoxybenzidine o-dianisidine	119-90-4
	4,4'-bi-o-toluidine	119-93-7

	4,4'-oxydianiline	101-80-4
	4,4'-thiodianiline	139-65-1
	4-Aminoazobenzène	60-09-3
	4-chloro-o-toluidine	95-69-2
	4-méthoxy-m-phénylène diamine	615-05-4
	5-nitro-o-toluidine	99-55-8
	2-méthoxy-5-méthylbenzèneamine	120-71-8
	Benzidine	92-87-5
	4-aminobiphényl xénylamine	92-67-1
	o-toluidine	95-53-4
AP/APEO	NP : 4- Nonylphénol ramifié	84852-15-3
	NPEO : 4-Nonylphénol éthoxylés	26027-38-3
	OPEO : Octylphénol éthoxylé	9002-93-1
	4 tert octylphénol	140-66-9
	4-n-octylphénol	1806-26-4
Colorants allergènes (liste de colorants connus pour leurs effets allergisants cutanés, définie par l'IFTH)	C.I. Disperse Red 11	2872-48-2
	C.I. Disperse Orange 37=76	13301-61-6
	C.I. Disperse Yellow 9	6373-73-5
	C.I Disperse Blue 1	2475-45-8
	C.I Disperse Blue 3	2475-46-9
	C.I Disperse Blue 7	3179-90-6
	C.I Disperse Blue 26	3860-63-7
	C.I Disperse Blue 35	12222-75-2
	C.I Disperse Blue 102	12222-97-8
	C.I Disperse Blue 106	12223-01-7
	C.I Disperse Blue 124	61951-51-7
	C.I Disperse Brown 1	23355-64-8
	C.I Disperse Orange 1	2581-69-3
	C.I Disperse Orange 3	730-40-5
	C.I Disperse Orange 11	82-28-0
	C.I Disperse Orange 37	12223-33-5
	C.I Disperse Orange 76	13301-61-6
	C.I Disperse Orange 149	85136-74-9
	C.I Disperse Red 1	2872-52-8
	C.I Disperse Red 17	3719-89-3
	C.I Disperse Yellow 1	119-15-3
	C.I Disperse Yellow 3	2832-40-8
	C.I Disperse Yellow 23	6250-23-2
	C.I Disperse Yellow 39	12236-29-2
	C.I Disperse Yellow 49	54284-37-2
	C.I Basic Red 9	569-61-9
	C.I Basic Violet 3	548-62-9
	C.I Basic blue 26	2580-56-5
	Basic Fuchsin	632-99-5
	C.I Basic violet 14	68308-40-7
	C.I Direct black 38	1937-37-7

	C.I Direct blue 6	2602-46-2
	C.I Direct Brown 95	16071-86-6
	C.I Direct Red 28	573-58-0
	C.I Solvent Yellow 1	60-09-3
	C.I Solvent Yellow 3	97-56-3
Autre Colorant	1-phénylazo-2-naphthol (Solvent Yellow 14)	842-07-9
Formaldéhyde	Formaldéhyde	50-00-0
HAP	Benzo[a]pyrène	50-32-8
	Acénaphthène	83-32-9
	Acénaphthylène	208-96-8
	Anthracène	120-12-7
	Benzo[a]anthracène	56-55-3
	Benzo[e]pyrène	192-97-2
	Benzo[b]fluoranthène	205-99-2
	Benzo[g,h,i]pérylène	191-24-2
	Benzo[k]fluoranthène	207-08-9
	Benzo[j]fluoranthène	205-82-3
	Chrysène	218-01-9
	Cyclopenta[c,d]pyrène	27208-37-3
	Dibenzo[a,h]anthracène	53-70-3
	Dibenzo[a,e]pyrène	192-65-4
	Dibenzo[a,h]pyrène	189-64-0
	Dibenzo[a,i]pyrène	189-55-9
	Dibenzo[a,l]pyrène	191-30-0
	Fluoranthène	206-44-0
	Fluorène	86-73-7
	Indeno [1,2,3-cd]pyrène	193-39-5
Naphtalène	91-20-3	
Phénanthrène	85-01-8	
Pyrène	129-00-0	
1-méthylpyrène	2381-21-7	
	Hydroxytoluène butylé (BHT)	128-37-0
Métaux	Cadmium	7440-43-9
	Chrome	7440-47-3
	Nickel	7440-02-0
	Chrome VI	18540-29-9
	Antimoine	7440-36-0
	Arsenic	7440-38-2
	Plomb	7439-92-1
	Cobalt	7440-48-4
	Cuivre	7440-50-8

	Mercuré	7439-97-6
Organo étains	Chlorure de tributylétain	1461-22-9
	Oxyde de dibutylétain	818-08-6
Substances pour la désorption thermique		
Acides carboxyliques	Acide acétique	64-19-7
	Acide octanoïque	124-07-2
	Acide nonaoïque	112-05-0
	Méthyl dodécanoate	111-82-0
Alcanes	2,6,10,14-tétraméthyl-pentadécane	1921-70-6
Alcools	2-éthyl-1-Hexanol	104-76-7
	Phénol	108-95-2
	Cyclohexanol	108-93-0
	2-phénoxy-Ethanol	122-99-6
	Ethanol	64-17-5
	1-Propanol	71-23-8
Aldéhydes	Heptanal	111-71-7
	Benzaldéhyde	100-52-7
	Nonanal	124-19-6
	Heptanal	111-71-7
	Octanal	124-13-0
	Acétaldéhyde	75-07-0
Amides	N-Méthyl-N-phénylformamide	93-61-8
Cétones	2,6-bis(1,1-diméthyléthyl)-2,5-Cyclohexadiène-1,4-dione	719-22-2
	2-Butanone	78-93-3
Esters	Palmitate de méthyle	112-39-0
	Tétradécanoate de méthyle	124-10-7
	Laurate de méthyle	111-82-0
	Benzoate de benzyle	120-51-4
	Citrate d'éthyle	77-93-0
	Acrylate de méthyle	96-33-3
Hydrocarbures benzéniques	Benzène	71-43-2
	Toluène	108-88-3
	Styrène	100-42-5
	2-phénylpropène	98-83-9
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	2-méthyl-Naphthalène	91-57-6
	Biphényle	92-52-4
Lactames	Caprolactame	105-60-2
Phtalates	Phtalate de diéthyle	84-66-2
Soufrés	Dioxyde de soufre	7446-09-5
Ether	2,5-dihydrofurane	1708-29-8
	1,4-Dioxane	123-91-1

6.1.2 Les familles de textiles d'habillement testés

Comme indiqué précédemment, les familles de textiles choisies sont celles régulièrement mises en cause par la presse ou les médecins dermato-allergologues comme étant à l'origine de dermatites de contact.

Afin de réaliser le choix de textiles, ont été retenus par les experts :

- Les textiles d'habillement ayant un contact prolongé avec la peau ou un contact avec la peau sur une surface importante :
 - o les sous-vêtements (culottes, slips, caleçons, soutiens gorge, collants) ;
 - o et les bas spécifiques (est entendu par « bas spécifiques », les textiles d'habillement tels que les leggings, jeggings/jeans, treggings).
- Les textiles d'habillement utilisés dans des conditions où le phénomène de transpiration est majeur (ex activité sportive) :
 - o vêtement de sport (T-shirt de course, maillot de bain, cycliste, sous-vêtements sportifs).

6.1.3 Lieux de prélèvement des articles textiles

Plusieurs enseignes et lieux de prélèvement ont été ciblés.

Le marché du luxe a été exclu de l'étude car, même si des substances d'intérêt peuvent être retrouvées, il ne concerne qu'une partie limitée de la population française alors que la population ciblée par la saisine est la population générale, y compris les populations sensibles (enfants, femmes enceintes...). De même, les achats sur internet ont été exclus de cette étude car il est difficile de connaître la provenance des articles.

Ainsi les lieux de prélèvements choisis pour cette étude sont :

- Les enseignes textiles grand public dites « mass market » ;
- Les discounters textiles ;
- Les supermarchés.

Dans chaque catégorie de prélèvement, plusieurs enseignes ont été choisies. Ces enseignes ont des représentations sur l'ensemble du territoire français et pour certaines européenne/internationale.

6.1.4 Protocole de prélèvement des textiles

A partir des familles d'articles textiles ciblées et des catégories de prélèvements, et compte tenu des nombre de textiles à analyser dans cette CRD, l'achat des articles textiles a été réalisé directement dans les enseignes. Après achat, les textiles ont été conservés au laboratoire, dans des sacs en plastiques en polyéthylène, puis dans des sacs étanches à l'abri de la lumière.

Pour les analyses de migration, les échantillons ont été conservés dans des sacs spécifiques aluminisés et placés au congélateur à -18°C.

Il est à noter, que l'acheteur (expert à l'IFTH) qui a effectué les achats des articles textiles d'habillement, a pris en compte l'aspect général du textile, son toucher, son odeur, l'étiquette de l'article indiquant sa composition ainsi que les points de contact avec la peau.

6.1.5 Articles textiles testés

Compte tenu de ce qui est écrit ci-dessus, ont été soumis à analyse les textiles suivants :

Tableau 4 : Description des textiles neufs testés

Catégorie de textile	Textiles	Lieu de prélèvement	Descriptif	Composition (étiquette)
Vêtement de sport	1	Discounteur textile A	Bas de running imprimé bleu noir violet pour femme	92% PES 8% EA
	2	Discounteur textile A	Haut noir jaune fluo H	100% PES
	6	Supermarché C	Haut vert bleu F	100% PES, empiècement 90% PES et 10% EA
	9	Massmarket textile D	Maillot de bain bleu H	85%PES 15% EA gousset PES
	11	Massmarket textile E	Bas short cycliste intégré noir	Tissu principal 86% PES14% EA Doublure 88% PES 12% EA Bande élastiquée 88% PA 12% EA
	12	Massmarket textile E	Haut noir et bas silicone H	67% PA 33% EA
	16	Discounteur textile H	Bas de jogging bleu avec bandes grises et blanches H	100% PES
	19	Discounteur textile I	Maillot de bain imprimé F	82% PA 18% EA doublure PES
	20	Discounteur textile I	Haut imprimé F	100% PES
Sous-vêtement (hors sport)	3	Discounteur textile A	Shorty leopard rose imprimé dream rose F	95% CO 5% EA
	4	Discounteur textile A	Caleçon imprimé H	95% CO 5% EA
	7	Supermarché C	Soutien-gorge violet satin	85% PA 16% EA doublure PES
	14	Mass market textile G	Soutien-gorge bordeaux	Dentelle 100% PA, maille extérieure dos 83% PA 17% EA et doublure bonnet : 100% PES
	17	Discounteur textile H	Ensemble soutien-gorge/culotte imprimé F	Culotte : maille imprimée 92% PES 8% EA ; dentelle 90% PA et 10% EA (fond coton) Soutien-gorge : maille imprimée 92% PES 8% EA, dentelle 90% PA et 10% EA
	21	Discounteur textile I	Collant F	90% PA 10% EA
Bas spécifiques	22	Discounteur textile I	Caleçon imprimé H	54% CO 41% PES 5% EA
	5	Discounteur textile B	Legging noir zébré sérigraphié doré F	90% PES 0% EA
	8	Supermarché C	Bas imprimé stretch	76% viscose 21% PA et 3% EA
	10	Massmarket textile D	Legging avec dentelle noire	95% viscose 5% EA

	13	Massmarket textile F	Legging enduit type motard noir F	Tissu principal devant 100% PES enduit 10% PU Tissu principal dos 64% PES 34% viscose 2% EA
	15	MassMarket textile G	Jean enduit noir F	67% Lyocell 23% CO 8% PES 2% EA
	18	Discounter textile H	Legging enduit noir F	95% PES 5% EA
	23	Discounter textile I	Jegging noir F	65% CO 18% PES 2% EA
	24	Supermarché J	Jegging noir F	75% CO 24% PES 1%EA
	25	Supermarché J	Bas imprimé F	95% CO 5% EA

PES : Polyester synthétique

EA : Elasthanne

CO : Coton

PA : Polyamide/Nylon

PU : Polyuréthane

6.1.6 Analyses réalisées

Deux types d'analyse ont été réalisés : des extractions par solvants, et des extractions thermiques pour les substances dites COV (Composés Organiques Volatils).

6.1.6.1 Extraction par solvant

Le tableau en annexe 6 reprend les différentes méthodes utilisées pour extraire les familles chimiques recherchées dans les textiles.

6.1.6.2 Extraction par désorption thermique

Cette méthode d'extraction thermique est utilisée pour identifier et quantifier les composés organiques dits volatils ou semi-volatils (comprenant entre 6 à 20 atomes de carbone). Cependant, des composés dont le nombre de carbones est inférieur à C6 ou supérieur à C20 peuvent être détectés, mais les résultats de quantification ou parfois même la nature de l'identification sont moins précis.

Une éprouvette (30 mg) est placée dans un tube inox vide. L'échantillon est chauffé pendant 30 minutes à 90°C afin de favoriser l'émission des substances volatiles contenues dans l'échantillon (matrice). Les composés émis lors du chauffage sont concentrés à -15°C, puis désorbés thermiquement afin d'en déterminer leur nature et leur quantité. Leur analyse s'effectue après une séparation préalable par chromatographie en phase gazeuse (GC). La détection est réalisée par spectrométrie de masse (MS), qui permet de les identifier^{*30} et de les quantifier^{** 31} (semi-quantification).

³⁰ L'identification se fait par comparaison de la réponse du détecteur (spectres de masse) avec des bibliothèques de spectres commerciales pré-enregistrées. La réponse après traitement des données se fait sous la forme de propositions de substances classées par priorité de ressemblance par rapport aux spectres issus des bibliothèques. Les identifications ont été réalisées en prenant en compte le pourcentage d'identification (match factor) :

- > 80% : l'identification permet de fournir un nom précis de substance.

- De 60 à 80% : l'identification ne permet pas de fournir un nom précis de substance. Dans ce cas la substance est identifiée, lorsque cela est possible, par sa famille chimique (ex. : « Alcane », « Composé aromatique ») ou par l'identification d'une fonction chimique présente dans la molécule (ex. : « siloxane derivatée », « ester derivatée »)

6.1.7 Essais réalisés par textile

En fonction de la composition indiquée sur l'étiquette de l'article textile, certaines analyses par solvant n'ont pas été réalisées. En effet, en fonction des familles de substances choisies, celles-ci sont majoritairement présentes sur certaines fibres. Le Tableau 5, indique les fibres ou textiles susceptibles de contenir les substances choisies.

Tableau 5 : Relation entre fibres et analyses réalisées en extraction solvant

Famille de substances	Types de matières susceptibles de contenir ces substances
Amines aromatiques (colorants azoïques)	Tous les textiles teints en contact avec la peau (toute fibre)
Alkylphénols/Alkylphénols éthoxylés	Tous les textiles (toute fibre) enduits ou non
Colorants allergènes	Fibres polyester (seules ou en mélange)
Formaldéhyde	Textiles imprimés pigmentaires, sérigraphiés
HAP	Fibre polyester (seules ou en mélange)
Métaux extractibles	Fibres polyamides (seules ou en mélange)
Métaux après minéralisation	Accessoires plastiques
Organo étains	Enductions, mousses, fibres élasthanes

6.1.8 Résultats des essais

Sur 25 articles textiles neufs testés, sont regroupées dans le Tableau 6, les substances quantifiées :

Tableau 6 : Résultats des essais textiles neufs par extraction solvant

Echantillon	Substances quantifiées	Partie du textile où la substance a été quantifiée
1	NPEOs (26027-38-3) = 59,77 mg/kg CI Disperse Yellow 23 (6250-23-3) = 31 mg/kg	Maille noire et le col noir Ceinture fil violet
2	1,4-phénylène diamine (106-50-3) = 13 mg/kg NPEOs (26027-38-3) = 79,17mg/kg Cobalt = 10 mg/kg Cuivre = 2,47 mg/kg Antimoine = 0,41 mg/kg	Maille, col noir et bande de propreté Maille noire et le col noir Bouton noir Bouton noir Bouton noir
3	NPEOs (26027-38-3) = 71,33 mg/kg	Imprimé 3 coloris
5	NPEOs (26027-38-3) = 68,67 mg/kg	Maille noire et la sérigraphie dorée
7	Chrome = 178 mg/kg Nickel = 82,34 mg/kg Cobalt = 28,32 mg/kg Cuivre = 54,58 mg/kg	Accroche plastique de réglage

- < 60% : Pas d'identification possible. La substance est identifiée « n.d. ». Ces substances n'ont pas été reportées dans le présent rapport.

³¹ La quantification se fait par calibration externe au moyen d'une substance de référence (toluène). Il s'agit d'une semi-quantification, la concentration des substances s'exprimant en µg/g équivalent toluène et non une quantification de chaque substance individuellement avec injection préalable du standard.

	Arsenic = 84,18mg/kg Plomb = 0,27mg/kg	
10	Chrome = 1,06 mg/kg Nickel = 0,1 mg/kg	Dentelle noire Dentelle noire
11	Chrome = 0,36mg/kg	Ceinture noire
13	1,4-phénylène diamine (106-50-3) = 38mg/kg 1,4-phénylène diamine (106-50-3) = 18mg/kg	Maille enduite noire Maille arrière fibre PES
14	Cadmium = 0,05mg/kg Chrome = 351,86mg/kg Nickel = 87,74mg/kg Cobalt = 46,76mg/kg Cuivre = 56,94mg/kg Arsenic = 36,50mg/kg Plomb = 0,52mg/kg	Accroche de réglage réglable
16	NPEOs (26027-38-3) = 236,56mg/kg	Maille bleue et grise
18	1,4-phénylène diamine (106-50-3) = 56mg/kg Dichlorure de dibutylétain (683-18-1) = 0,96mg/kg Trichlorure de monobutylétain (1118-46-3) = 1,26mg/kg	Surface non enduite noire Maille enduite noire Maille enduite noire
19	Nickel = 0,1mg/kg Cuivre = 3,04mg/kg Mercure = 0,09mg/kg	Attache de la bretelle
20	1,4-phénylène diamine (106-50-3) = 36mg/kg	Maille filet noire
22	NPEOs(26027-38-3) = 24,06mg/kg Chrome = 3,41mg/kg	Maille sérigraphiée Ceinture noire

Il est à noter que le colorant Disperse Yellow 23 est un colorant azoïque obtenu à partir de 1,4-paraphénylène diamine.

Les résultats des essais sur les textiles neufs par désorption thermique sont disponibles en annexe 7.

6.1.9 Exploitation des résultats

6.1.9.1 Essais par extraction solvant

A la lecture des résultats des extractions par solvant sur l'ensemble des 25 textiles, il est observé que :

- Même si les textiles choisis l'ont été car leur composition/couleur laissait à penser que des colorants allergènes et/ou azoïques pourraient être retrouvés, il s'est avéré qu'aucun des colorants de la liste de substances testées n'a été quantifié. Le seul colorant allergène mis en évidence est le Disperse Yellow 23 dans un textile en polyester à une teneur de 31 mg/kg sur un élastique violet.

Sans pouvoir extrapoler les résultats du fait d'un faible nombre d'échantillons de textiles testés, il peut cependant être admis/supposé que la liste des colorants allergènes et/ou azoïques établie en amont et régulièrement testée par les industriels dans le cadre du contrôle de leur produit, n'est peut-être pas suffisante et que :

✓ d'autres colorants sont utilisés pour continuer à obtenir la teinte souhaitée sans utiliser les substances ayant une limite de concentration préconisée (notamment par les différents labels) ;

✓ de nouvelles formulations sont mises sur le marché pour lesquelles aucune méthode analytique à l'heure actuelle, ne permet de séparer et identifier précisément les molécules utilisées. Cela implique alors que les molécules qui peuvent être sensibilisantes/irritantes par contact cutané, ne sont pas réglementées ou ne sont pas sur des listes de substances « à investiguer ».

- Parmi les matières premières des colorants, la 1,4-paraphénylène diamine est une substance détectée dans 4 échantillons en polyester foncé entre 18 et 36 mg/kg. Cette substance n'est pas régulièrement retrouvée dans les rapports européens ou les bases de données des laboratoires.

Les experts ont alors unanimement décidé d'inclure cette substance au plan d'échantillonnage pour les futurs essais puisque :

✓ cette substance est connue pour être sensibilisante cutanée,

✓ de nombreux articles mis sur le marché sont en polyester

✓ cette substance est notamment issue de la dégradation de colorants azoïques non retenus dans le plan d'échantillonnage. La paraphénylène diamine pourrait donc indiquer la présence d'autres colorants azoïques non recherchés, et qui sont de plus en plus souvent utilisés pour teindre les fibres de polyester. La 1,4-paraphénylène diamine peut également être utilisée dans les polymères comme antioxydant.

- En ce qui concerne la famille des APEO/NPEO, ils ont été retrouvés dans 6 échantillons dont 5 en polyester et un en coton/élasthane. Parmi ces 6 échantillons, 2 ne respectent pas la réglementation REACH puisque la somme des APEO et NPEO dépasse 100 mg/kg. Les APEO/NPEO sont utilisés tout au long du processus de fabrication des textiles d'habillement et il est donc impossible de déterminer à quelle étape ces substances sont libérées.

- Deux échantillons contenaient des organo-étains à des concentrations inférieures à 2 mg/kg.

- Enfin pour les métaux, plusieurs substances ont été trouvées dans les parties plastiques des textiles testés (accroches de soutien-gorges, boutons en matière plastique) : cobalt, chrome, cuivre, antimoine, nickel, plomb, cadmium, arsenic. Cependant, les résultats sont à interpréter au regard des méthodes analytiques employées. En effet, la méthode par minéralisation totale indique la présence de métaux dans l'article, mais seule la méthode dite 'métaux extractibles' permet d'évaluer la part réelle de la migration des métaux dans l'échantillon testé.

6.1.9.2 Essais par désorption thermique

Les résultats des essais par désorption thermique montrent que peu des substances ciblées initialement ont été trouvées, si ce n'est 3 phtalates trouvés notamment dans des mousses de soutien-gorge :

- Phtalate de dibutyle (CAS 84-74-2) ;
- Phtalate de diisobutyle (CAS 84-69-5) ;
- Phtalate de diéthyle (CAS 84-66-2).

A ce jour il n'est pas possible de relier de façon certaine la présence de ces phtalates au processus de fabrication de la mousse.

De même, d'autres substances de la liste initiale ont été trouvées telles que le benzoate de benzyle, le BHT, le phénol, l'acide hexadécanoïque et un ester de méthyle.

D'autres substances ont pu être extraites notamment des alcanes tels que l'heptadécane et l'octadécane.

L'objet de ces essais n'était pas de relier l'odeur à l'émission de substances semi-volatiles.

Par ailleurs, certains textiles sont très émissifs (COV totaux supérieurs à 200 µg/g) sans qu'aucune substance chimique n'ait pu être quantifiée après extraction par solvant.

6.1.9.3 Conclusion générale

Cette première série d'essais, non représentatif du marché français avaient pour objectifs :

- D'évaluer la composition de certains textiles régulièrement mis en cause dans le cadre d'allergies de contact ;
- D'ajuster les familles de substances à rechercher par rapport à celles qui avaient été identifiées par la recherche bibliographique.

Dans 56% des 25 textiles analysés, des substances chimiques ont été quantifiées. Parmi ces textiles, le CES note que :

- Dans 35% d'entre eux (4 articles textiles) a été mise en évidence de la 1,4-paraphénylène diamine, substance non identifiée dans le plan d'échantillonnage. Le règlement CLP classe cette substance de façon harmonisée en tant que Irritant oculaire 2 et Sensibilisant cutané 1.
- Dans 43% d'entre eux (6 articles textiles), des alkylphénols ou alkylphénols polyéthoxylés ont été quantifiés. Parmi ces 6 articles, deux sont non conformes à la réglementation REACH puisque les concentrations sont supérieures à 100 mg/kg.
- Dans 7 % d'entre eux (1 article), un colorant allergène a été quantifié (C.I Disperse Yellow 23 = 31 mg/kg). Cette substance n'a pas de classification harmonisée mais le label Oeko-Tex® recommande que la concentration en C.I Disperse Yellow ne dépasse pas 50 mg/kg.

- Dans 21% d'entre eux (3 articles), des métaux extractibles ont été quantifiés, et ce uniquement dans des accessoires en matières plastiques. Les concentrations trouvées ne dépassent jamais les concentrations limites préconisées par le label Oeko-Tex®.

En conclusion générale de cette première série d'essais, le CES indique qu'il semble pertinent de rajouter à la liste des substances à rechercher dans les prochains essais textiles la 1,4-paraphénylène diamine (CAS 106-50-3).

Enfin un focus toxicologique en lien avec les effets recherchés dans la saisine, sera réalisé notamment sur les substances suivantes :

- La 1,4-paraphénylène diamine (CAS 106-50-3) ;
- Le colorant Disperse Yellow 23 (CAS 6250-23-3) ;
- Le benzoate de benzyle (CAS 120-51-4) ;
- Le BHT (CAS 128-37-0).

Au final, les experts se sont interrogés sur l'effet du lavage sur les textiles. En effet, les textiles testés ci-dessus ont été analysés sans lavage préalable. Or, les préconisations d'emploi, inscrites sur les étiquettes, indiquent qu'il est nécessaire de laver un textile avant de le porter.

Ainsi, sur les textiles pour lesquels des substances ont pu être retrouvées, un essai de lavage a été réalisé.

Les lavages ont été réalisés selon la norme NF EN ISO 6330. Le type de machine (chargement frontal ou par le haut), ainsi que les paramètres de lavage (dont la température) ont été définis avec l'Anses. Les lavages ont été effectués sur des éprouvettes d'au moins 25 cm².

Les températures de lavage des échantillons sont celles préconisées sur l'étiquette de chaque échantillon.

Suite à ces essais de lavage, les échantillons sont à nouveau été analysés par extraction solvant.

Tableau 7: Familles de substances chimiques testées par échantillon après lavage

Essais réalisés*	Numéros des échantillons concernés
Colorants azoïques (Amines aromatiques)	2, 13 (2 analyses), 18, 20
APEOS (Alkylphénols /Alkylphénols éthoxylés)	1, 2, 3, 5, 16, 22
Colorants allergènes	1
Organo-Etains (ou organostanniques)	18

Les parties de textiles prélevées pour l'échantillonnage n'ont pas été toujours proches des prélèvements faits pour les analyses avant lavage. Ceci s'explique notamment par le fait que la quantité de textile restante n'était pas toujours suffisante pour permettre un deuxième prélèvement à proximité du premier.

Les résultats des essais sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Résultats des essais de lavage sur des textiles neufs

N°Echantillon : 2	Descriptif de l'échantillon Legging enduit type motard noir F - Avant 100% PES enduit PU ; Arrière 64%PES 34%viscose 2%EA		
	Résultats avant lavage normé	Résultats après lavage normé	Hypothèse du laboratoire d'analyse
Amines aromatiques (colorants azoïques) : Amines recherchées sur maille noire, le col noir et la bande de propreté jaune fluo (tout PES) – LQ = à 5 mg/kg par amine	PPD =13 mg/kg	PPD = 18 mg/kg	Teintures non homogènes
Alkylphénols /Alkylphénols Ethoxylés Substances recherchées sur maille noire et le col noir LQ= 20 mg/kg	NPEOs =79,17 mg/kg	< LQ	Les APEOs sont hydrophiles et les taux baissent toujours après une étape « au mouillé »
N°Echantillon : 13	Descriptif de l'échantillon Haut noir jaune fluo H 100% PES		
	Résultats avant lavage normé	Résultats après lavage normé	Hypothèse du laboratoire d'analyse
Amines aromatiques (colorants azoïques) : Amines recherchées sur maille noire, le col noir et la bande de propreté jaune fluo (tout PES) LQ = à 5 mg/kg par amine	PPD = 38 mg/kg sur envers de la maille enduite noire (PES) PPD = 18 mg/kg sur maille arrière fibre PES	PPD = 89mg/kg sur envers de la maille enduite noire (PES) PPD = 13 mg/kg sur maille arrière fibre PES	Teintures non homogènes
N°Echantillon : 18	Descriptif de l'échantillon Legging enduit noir Femme - 95%PES 5%EA enduction non précisée		
	Résultats avant lavage normé	Résultats après lavage normé	Hypothèse du laboratoire d'analyse
Amines aromatiques (colorants azoïques) : Amines recherchées sur maille noire, le col noir et la bande de propreté jaune fluo (tout PES) – LQ = 5 mg/kg par amine	PPD = 56 mg/kg sur face non enduite noire contact peau (PES/EA)	PPD = 62 mg/kg sur face non enduite noire contact peau (PES/EA)	Teintures non homogènes
Organo Etains Substances recherchées sur maille enduite noire LQ = 0,1 mg Sn/kg et 0,2mg/Kg	DBTC = 0,49 mgSn/kg (0,96 mg/kg) MBTC =0,85 mgSn/kg (1,26 mg/kg)	DBTC = 0,38 mgSn/kg (0,74 mg/kg) MBTC = 0,61 mgSn/kg (0,90 mg/kg)	Tendance à la baisse mais possibilité que cela provienne également d'une enduction PU non homogène plus ou moins chargée en organo étains
N°Echantillon : 20	Descriptif de l'échantillon Haut imprimé Femme – 100% PES		
	Résultats avant lavage normé	Résultats après lavage normé	Hypothèse du laboratoire d'analyse
Amines aromatiques (colorants azoïques) :	PPD = 36 mg/kg	PPD = 33 mg/kg	Teintures non homogènes

Amines recherchées sur maille noire, le col noir et la bande de propreté jaune fluo (tout PES) LQ = 5 mg/kg par amine			
N°Echantillon : 1	Descriptif de l'échantillon Bas running imprimé violet bleu noir F- 92% PES 8% EA		
	Résultats avant lavage normé	Résultats après lavage normé	Hypothèse du laboratoire d'analyse
Alkylphénols /Alkylphénols Ethoxylés Substances recherchées sur la ceinture et la maille imprimée LQ = 20 mg/kg	NPEOs = 59,77 mg/kg	NPEOs = 26 ,32 mg/kg	Les APEOs sont hydrophiles et les taux baissent toujours après une étape au mouillé
Colorants allergènes Colorants recherchés sur la maille imprimée 3 coloris PES et sur la ceinture violette PES LQ = 5mg/kg	C.I. Disperse Yellow 23 = 31 mg/kg sur ceinture (fil violet)	C.I. Disperse Yellow 23 =19,93 mg/kg sur ceinture (fil violet)	Tendance à la baisse mais pas concluante : les colorants allergènes comme les colorants azoïques peuvent être appliqués de façon non homogène lors de procédés de teinture
N°Echantillon : 3	Descriptif de l'échantillon Shorty léopard rose imprimé dream rose F- 95% CO 5% EA		
	Résultats avant lavage normé	Résultats après lavage normé	Hypothèse du laboratoire d'analyse
Alkylphénols /Alkylphénols Ethoxylés Substances recherchées sur l'imprimé 3 coloris LQ = 20 mg/kg	NPEOs = 71,33 mg/kg OPEOs = 35,90 mg/kg	< LQ	Les APEOs sont hydrophiles et les taux baissent toujours après une étape au mouillé
N°Echantillon : 5	Descriptif de l'échantillon Leggings noir zébré sérigraphié doré F - 90%PES 10%EA		
	Résultats avant lavage normé	Résultats après lavage normé	Hypothèse du laboratoire d'analyse
Alkylphénols /Alkylphénols Ethoxylés Substances recherchées sur maille noire et sérigraphie dorée LQ = 20 mg/kg	NPEOs = 68,67 mg/kg	< LQ	Les APEOs sont hydrophiles et les taux baissent toujours après une étape au mouillé
N°Echantillon : 16	Descriptif de l'échantillon Bas de jogging bleu bandes grises et blanche Homme – 100% PES		
	Résultats avant lavage normé	Résultats après lavage normé	Hypothèse du laboratoire d'analyse
Alkylphénols /Alkylphénols Ethoxylés Substances recherchées sur mailles bleues et grises LQ = 20 mg/kg	NPEOs = 236,56 mg/kg	< LQ	Les APEOs sont hydrophiles et les taux baissent toujours après une étape au mouillé
N°Echantillon : 22	Descriptif de l'échantillon Caleçon simpsons Homme - 54% CO 41% PES 5%EA		
	Résultats avant lavage normé	Résultats après lavage normé	Hypothèse du laboratoire d'analyse
Alkylphénols /Alkylphénols Ethoxylés Substances recherchées sur la maille sérigraphiée LQ = 20 mg/kg	NPEOs = 24,06 mg/kg	< LQ	Les APEOs sont hydrophiles et les taux baissent toujours après une étape au mouillé

A la lecture de ces résultats, le CES note que :

- Les concentrations avant et après lavage en 1,4-paraphénylène diamine ne diminuent pas, voire augmentent. Le CES émet les hypothèses que les colorants à base de 1,4-paraphénylène diamine des articles textiles testés ne sont pas stables chimiquement et que le lavage peut « casser » le colorant et libérer de la 1,4-paraphénylène diamine. La deuxième hypothèse est liée à la modification de la matrice textile après lavage qui rend l'extraction plus efficace.
- Les concentrations en colorants allergènes ou amines aromatiques sont difficilement interprétables, que ce soit avant ou après lavage.
- Les nonylphénols et nonylphénols éthoxylates sont bien éliminés avec le lavage, ce qui confirme donc l'utilité des préconisations d'usage (à savoir le lavage avant le port du vêtement) au moins en ce qui concerne ces substances. Ces résultats sont en corrélation avec ceux présentés par le Danish EPA dans leur étude de 2013 qui montrait une baisse des concentrations en NP ou NPEO allant de 25 à 99,9%.

Les experts ne peuvent pas émettre de conclusion sur un lien entre l'impact du lavage et les concentrations en amines aromatiques et 1,4-paraphénylène diamine avant et après lavage puisque :

- Les sites de prélèvements sur les textiles n'étant pas forcément proches avant et après lavage, des incertitudes demeurent sur l'interprétation des concentrations avant et après lavage pour les amines aromatiques. Le laboratoire avance l'hypothèse d'une hétérogénéité des matériaux constitutifs du textile ; hypothèse à laquelle le CES ne peut adhérer.
- La publication d'études sur l'impact du lavage sur les concentrations en paraphénylène diamine n'a pas été vérifiée.

6.2 Essais sur les articles chaussants neufs

Comme pour les articles textiles d'habillement neufs, une convention de recherches et développement (CRD) a été mise en place avec le CTC. Des essais ont été réalisés sur un échantillon d'articles chaussants.

Ces essais ne sont pas représentatifs du marché des articles chaussants français mais permettent :

- D'évaluer la composition de certaines chaussures mises en cause dans le cadre d'allergies de contact ;
- D'ajuster les familles de substances à analyser qui ont été identifiées par la recherche bibliographique.

Dans le cadre de cette CRD, 14 articles chaussants ont été analysés.

6.2.1 Choix des substances à tester sur les articles chaussants

A partir des essais conduits depuis 2014, le CTC a effectué un état de l'art en réalisant une synthèse des résultats de leurs essais sur une période de deux ans (2013-2014) concernant :

- Le taux de conformité réglementaire par produit et par matériau ;
- Le niveau de détection (limites de détection / quantification / concentration) ;
- L'identification des substances détectées par type d'article chaussant ;
- Le pourcentage de cas de détection (sur l'ensemble des articles analysés sur une période de 2 ans : proportion de cas positifs et nature des cas) ;
- Le niveau de détection (concentration), sur les résultats positifs à au moins une famille de substances trouvées dans les essais effectués par le CTC sur une période de deux ans (2013-2014).

Les substances qui sont concernées sont : amines aromatiques, formaldéhyde et résines, chlorophénols, phtalates, diméthylfumarate, chrome VI (interdit que depuis 05/2015), hydrocarbures aromatiques polycycliques, chloroalcanes C10-C13, diméthylformamide, colorants allergènes et cancérigènes, métaux (plomb, cadmium,...), alkylphénols et leurs éthoxylates, perfluorés (PFOS et PFOA).

A la lecture des résultats du CTC pour les substances détectées plus de 1 000 fois par an, il est possible de mettre en exergue les points suivants :

- Entre 2009 et 2014, leurs cas de détection au chrome VI ont quasiment diminué de moitié dans les analyses effectuées ;
- Le DMFu n'est presque plus retrouvé en 2014 (environ 1% de détection sur les analyses effectuées) ;
- Les détections d'amines aromatiques dans le cuir sont constantes depuis 2009, contrairement aux détections d'amines aromatiques dans les textiles qui sont en nette baisse.

6.2.2 Substances testées

En fonction des substances testées dans les articles chaussants par le CTC, les résultats des études de la DGCCRF en 2013 et les rapports des organismes européens, le plan d'échantillonnage suivant a été établi.

Tableau 9 : Substances testées dans les articles chaussants (CRD Anses –CTC)

Substances	N° CAS
Chrome VI (uniquement sur les parties en cuir)	
Formaldéhyde	50-00-0
Colorants allergènes ³²	/
DMFu	624-49-7
Nickel (sur les pièces métalliques en contact avec la peau)	7440-02-0
Métaux lourds (cobalt, cadmium, chrome total, plomb)	

³² Colorants allergènes : Disperse Blue 1, Disperse Blue 3, Disperse Blue 7, Disperse Blue 26, Disperse Blue 35, Disperse Blue 102, Disperse Blue 106, Disperse Blue 124, Disperse Brown 1, Disperse Orange 1, Disperse Orange 3, Disperse Orange 37/76/59, Disperse Orange 149, Disperse Red 1, Disperse Red 11, Disperse Red 17, Disperse Yellow 1, Disperse Yellow 3, Disperse Yellow 9, Disperse Yellow 23, Disperse Yellow 39, Disperse Yellow 49

Substances	N° CAS
Amines aromatiques ³³	/
NMP	872-50-4
2-Hydroxyméthylméthacrylate ³⁴	868-77-9
Alcool benzylique	100-51-6
2-Méthyl-4-isothiazolin-3-one(MIT)	2682-20-4
Para-tert-butylphénol	98-54-4
5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one (CMIT)	26172-55-4
Résorcinol	108-46-3
4-Chloro-3-méthylphénol	59-50-7
Ethylène-glycol diméthacrylate ³⁵	97-90-5
Anhydride phtalique	85-44-9
2,6-Toluène diisocyanate	584-84-9
2,4-Toluène diisocyanate	91-08-7
2-Phénoxyéthanol	122-99-6
4-Terbutylcatéchol	98-29-3
Orthophénylphenol (OPP)	90-43-7
1-Dodécanthiol	112-55-0
1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one(BIT)	2634-33-5
Isophorone diisocyanate (*)	4098-71-9
Benzoate de benzyle	120-51-4
1,3-Dibutyl-2-thiourée	109-46-6
2-octylisothiazol-3(2H)-one(OIT)	26530-20-1
Hydroquinone monobenzyl éther	103-16-2
2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4
Drométrizole	2440-22-4
4-Aminoazobenzène	60-09-3
4,4'-Diisocyanate diphenylméthane (*)	101-68-8
2-(thiocyanométhylthio)-benzothiazole (TCMTB)	21564-17-0
Bisphénol A	80-05-7

³³ Amines aromatiques : 4-aminobiphenyl (CAS =92-67-1), Benzidine (CAS =92-87-5),4-chloro-*o*-toluidine (CAS =95-69-2), 2-naphtylamine (CAS =91-59-8), *o*-aminoazotoluène (CAS =97-56-3), 5-nitro-*o*-toluidine (CAS =99-55-8), 4-chloroaniline (CAS =106-47-8), 4-méthoxy-*m*-phénylène diamine (CAS =615-05-4), 4,4'-diaminobiphénylméthane (CAS =101-77-9), 3,3'-dichlorobenzidine (CAS =91-94-1), *o*-dianisidine (CAS =119-90-4), 3,3'-dimethylbenzidine (CAS =119-93-7), 4,4'-diméthylènedi-*o*-toluidine (CAS =838-88-0), *p*-crésidine (CAS =120-71-8), 4,4'-méthylène-bis-(2-chloro-aniline) (CAS =101-14-4), 4,4'-oxydianiline (CAS =101-80-4), 4,4'-thiodianiline (CAS =139-65-1), *o*-toluidine (CAS =95-53-4), 4-méthyl-*m*-phénylène diamine (CAS =95-80-7), 2,4,5-triméthylaniline (CAS =137-17-7), *o*-anisidine (CAS =90-04-0), 4-aminoazobenzène (CAS =60-09-3), 2,4-xylydine (CAS =95-68-1), 2,6-xylydine (CAS =87-62-7).

³⁴ Marqueur d'utilisation des colles base Acrylates

Substances	N° CAS
Triphénylphosphate	1330-78-5
Tricrésyl phosphate	115-86-6
Méthyl déhydroabiétate ³⁵	1235-74-1
Méthyl abiétate†	127-25-3
Acide palustrique†	1945-53-5
Acide déhydroabiétique†	1740-19-8
Acide abiétique†	514-10-3
Glutaraldéhyde	11-30-8
Acétophénone azine	729-43-1
Paraphénylène diamine	106-50-3
Benzothiazole	95-16-9
Hydroxytoluène butylé (BHT)	128-37-0
Thiurams	/
Parabènes (méthyl, éthyl, propyl)	/

En complément des substances initialement prévues, le laboratoire a inclus les substances suivantes dans les essais, substances susceptibles d'être allergènes et/ou déjà mises en évidence dans des analyses antérieures :

- 1,4-Butandiol diglycidyl éther (CAS : 2425-79-8) ;
- 3-Iodo-2-propynyl carbamate (IPBC) (CAS : 55406-53-6) ;
- N-N'-Diphénylguanidine (CAS : 102-06-7) ;
- N,N'-Diphényl thiourée (CAS : 102-08-9) ;
- N-Ethyl aniline (CAS : 103-69-5) ;
- Diglycidyléther du bisphénol A (CAS : 1675-54-3) ;
- 1,6-Hexaméthylène diisocyanate (CAS : 822-06-0).

6.2.3 Chaussures testées

Les chaussures testées sont des chaussures obtenues par le laboratoire d'analyse. Ces chaussures correspondent à des articles pour lesquels des problèmes d'irritation ou d'allergies cutanées ont été rapportés par des clients auprès des enseignes/marques/fournisseurs. Le laboratoire a donc récupéré ces paires de chaussures auprès des enseignes/marques/fournisseurs.

Il est à noter que dans certains cas, une seule chaussure a été fournie (et non une paire) ou dans d'autres, ce sont des chaussures de petites tailles (enfant). De ce fait, le laboratoire a dû réaliser des priorisations en termes d'analyses à réaliser par manque de matière.

Les analyses ont été réalisées en suivant plusieurs normes. (Annexe 8)

³⁵ Lorsque 3 substances parmi les 5 contenant le sigle † sont détectées, il est considéré que la colophane est présente dans l'échantillon.

(*) S'il y a suspicion de présence d'isocyanates libres après la première analyse issue de l'extraction par ultrasons, une analyse supplémentaire par SPME/GC-MS est effectuée pour confirmer ou infirmer le résultat.

6.2.4 Résultats des essais

Sur les chaussures, différentes matières peuvent être trouvées ; de ce fait, les analyses réalisées ont été :

Tableau 10 : Relation entre fibres et analyses réalisées en extraction solvant

Famille de substances	Types de matières susceptibles de contenir ces substances
Screening allergènes, paraphénylène diamine, DMFu, CrVI, Formaldéhyde, colorants azoïques, Biocides (OPP, OIT, TCMTB, 4-chloro-3-méthylphénol)	Cuir
Screening allergènes, paraphénylène diamine, DMFu, colorants dispersés allergènes, formaldéhyde, colorants azoïques	Textiles
Libération de nickel	Parties métalliques

Est entendu par screening allergènes, un screening sur les substances suivantes :

Tableau 11 : Screening allergènes

Substances	Numéro CAS
Para-tertbutylphénol	98-54-4
BHT	128-37-0
4-Chloro-3-méthylphénol	59-50-7
2-Phénoxyéthanol	122-99-6
OPP	90-43-7
1-Dodécanthiol	112-55-0
Benzoate de benzyle	120-51-4
OIT	26530-20-1
2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4
Drométrizole	2440-22-4
2-(thiocyanomethylthio)-benzothiazole (TCMTB)	21564-17-0
Bisphénol A	80-05-7
Triphénylphosphate	115-86-6
N,N'-diphénylguanidine	102-06-7
Méthyl déhydroabiétate	1235-74-1
Méthyl abiétate	127-25-3
Acide palustrique	1945-53-5
Acide déhydroabiétique	1740-19-8
Acide abiétique	514-10-3

Tableau 12 : Résultats des essais chaussures

Echantillon	Substances quantifiées/détectées
A – Chaussure en cuir bleu foncé avec œillet métallique	Cuir : <u>Doublure intérieure et première</u> : chlorocrésol = 69mg/kg OPP = 61 mg/kg BHT = 17mg/kg CrVI = 2,61 mg/kg Présence de colophane <u>Langquette</u> : CMK = 50mg/kg OPP = 47 mg/kg BHT = 16 mg/kg CrVI = 2,42 mg/kg Présence de colophane <u>Tige</u> : CrVI = 1,24 mg/kg
	Autres : <u>Libération nickel</u> : < 0.5 µg/cm ² /semaine
B – Chaussure d'enfant violette pailletée en cuir avec fermeture éclair et œillet métallique	Cuir : <u>Langquette et doublure</u> : Formaldéhyde = 5,4 mg/kg BHT = 53mg/kg Para tert butylphénol = 39mg/kg CrVI = 0,9 mg/kg <u>Première</u> : BHT=36mg/kg Para tert butylphénol = 66mg/kg MBT = 64mg/kg CrVI = 0,85 mg/kg
	Autres : <u>Libération nickel</u> : < 0.5 µg/cm ² /semaine
C- Chaussures en textile noires avec œillets métalliques	Textile : <u>Doublure en bout de tige</u> : BHT = 57 mg/kg Benyl Benzoate = 33 mg/kg Présence d'acétophénone azine <u>Langquette et doublure principale</u> : BHT = 43 mg/kg Benyl Benzoate = 45 mg/kg Présence d'acétophénone azine
	Autres : <u>Libération nickel</u> : < 0.5 µg/cm ² /semaine
D –Chaussure enfant en textile avec 1 élastique	Textile : <u>Doublure et première</u> : MBT = 28mg/kg
	Autres : <u>Elastique</u> : MBT = 250mg/kg
E-Bottine noire en textile avec élastique	Textile : <u>Doublure</u> : Benzyl benzoate = 22 mg/kg Première : Aucune substance trouvée
	Autres : <u>Elastique</u> : MBT = 290mg/kg
F - Chaussure en cuir bleue foncé.(même que A mais batch différent)	Cuir : <u>Doublure intérieure et première</u> : chlorocrésol = 42 mg/kg OPP = 56 mg/kg BHT = 18 mg/kg CrVI = 0,74 mg/kg Présence de colophane <u>Langquette</u> : chlorocrésol = 50 mg/kg OPP = 47 mg/kg BHT = 16 mg/kg CrVI = 0,82 mg/kg Présence de colophane <u>Tige</u> : CrVI = 0,31 mg/kg
	Autres : <u>Libération nickel</u> : < 0.5 µg/cm ² /semaine
G – Chaussure de ville homme en textile	Cuir : chlorocrésol = 62 mg/kg OPP = 135 mg/kg 2-phenoxyethanol = 14mg/kg _CrVI = 2,22 mg/kg Para-tert-butylphénol = 30 mg/kg Présence d'anhydride phtalique

	<p>Textile : <u>Doublure intérieure :</u> _Para-tert-butylphénol = 65 mg/kg BHT = 23 mg/kg <u>Doublure intérieure fond de tige :</u> Para-tert-butylphénol = présence BHT = présence Présence de 2-phénoxyéthanol dans les 2 doublures < 10mg/kg</p>
H- Chaussure en textile blanche pour enfant avec rivet métallique	<p>Textile : Para-tert-butylphénol = présence BHT = 53 mg/kg Présence de triphénylphosphate et acétophenone azine <u>Première :</u> Para-tert-butylphénol = 12 mg/kg BHT = présence Présence de triphénylphosphate et acétophenone azine</p> <p>Autres : Libération nickel : < 0.5 µg/cm²/semaine</p>
I – Basket noire adulte en textile	<p>Textile : <u>Doublure intérieure :</u> _BHT = 48 mg/kg Benzyl benzoate = 37 mg/kg <u>Doublure intérieure fond de tige et première :</u> BHT = 13 mg/kg Benzyl benzoate = présence Présence d'azobisisobutyronitrile sur les 2 doublures Présence de triphénylphosphate sur doublure intérieure fond de tige Présence de 2-hydroxyméthyl méthacrylate sur la première</p>
J – Chaussure coquée textile avec élastiques noirs	<p>Textile : <u>Doublure intérieure et première :</u> BHT = 11 mg/kg Para-tert-butylphénol = présence <u>Doublure intérieure sous la coque :</u> BHT = 20 mg/kg Para-tert-butylphénol = 80 mg/kg Présence de 2-phénoxyéthanol sur les 2 doublures (<10mg/kg)</p> <p>Autres : Libération nickel : < 0.5 µg/cm²/semaine <u>Elastique :</u> BHT = 30 mg/kg MBT = 150 mg/kg</p>
K Chaussure coquée textile avec élastiques marron	<p>Textile : <u>Doublure intérieure et première :</u> Para-tert-butylphénol = présence <u>Doublure intérieure sous la coque :</u> BHT = 20 mg/kg Para-tert-butylphénol = 40 mg/kg Présence de 2-phénoxyéthanol sur les 2 doublures (<10mg/kg) Présence de colophane dans la doublure sous la coque</p> <p>Autres : <u>Elastique :</u> BHT = 30 mg/kg MBT = 120 mg/kg</p>
L- Botte en cuir marron avec fourrure et fermeture éclair	<p>Cuir : <u>Doublure cuir :</u> _Formaldéhyde = 12 mg/kg <u>Première :</u> Formaldéhyde = 8 mg/kg <u>Tige :</u> CrVI = 0,35 mg/kg Présence de colophane sur la doublure autocollante entre doublure intérieur et extérieur</p> <p>Autres : Libération nickel : < 0.5 µg/cm²/semaine</p>
M – Bottine en cuir noir avec liseré noir	<p>Cuir : <u>Doublure :</u> Formaldéhyde = 18 mg/kg chlorocrésol = 65 mg/kg OPP = 45 mg/kg <u>Première :</u> Formaldéhyde = 7 mg/kg <u>Liseré :</u> chlorocrésol : présence OPP : présence Para-tert-butylphénol = 33 mg/kg CrVI = 0,3 mg/kg <u>Tige :</u> CrVI = 0,35 mg/kg</p>

6.2.5 Exploitation des résultats

A la lecture de ces résultats, sur les 14 articles chaussants testés, le CES observe que :

- Le DMFu n'a jamais été mis en évidence ;
- Toutes les parties en cuir testées ont des teneurs en chrome hexavalent inférieures à 3 mg/kg ;
- Aucun colorant allergène ou dispersé n'a été retrouvé parmi ceux testés ;
- Tous les élastiques (4 articles) contiennent du 2-mercaptobenzothiazole. A l'heure actuelle, il n'est pas possible de relier de façon certaine la présence de 2-mercaptobenzothiazole à la dégradation d'une molécule en particulier, ou à une étape du procédé de fabrication de la chaussure ;
- La colophane a été mise en évidence dans 36% des articles, corroborant les résultats trouvés par le Service Commun des Laboratoires (SCL) en 2014 ;
- Le BHT, le formaldéhyde, l'OPP, le 4-chloro-3-méthylphénol, ont été retrouvés dans plusieurs échantillons ;
- Le benzoate de benzyle a été quantifié dans 21% des articles (3 chaussures), corroborant la fréquence de quantification de cette substance par le Service Commun des Laboratoires dans son étude de 2013 ;
- Dans 7% des articles testés, il a été mis en évidence la présence d'azo-bis-isobutyronitrile (1 chaussure), utilisé soit comme agent moussant soit comme amorçeur ; cette substance est rarement retrouvée par le laboratoire d'analyse ;
- L'acétophénone azine a été trouvée dans 14% des articles (2 chaussures). Le CES indique qu'il serait pertinent de vérifier que lesdites chaussures contiennent des mousses en EVA, ce qui permettrait de confirmer les hypothèses émises sur la présence d'acétophénone azine comme produit de dégradation lors de fabrication de ces mousses.

Les essais réalisés sur les articles textiles et chaussants neufs avaient pour objectif principal d'ajuster les familles de substances qui avaient été identifiées dans la bibliographie.

A la lecture des résultats, les experts ont décidé de conserver les listes de substances initiales en rajoutant la 1,4-paraphénylène diamine pour les essais sur les textiles d'habillement.

Ces substances seront alors recherchées par les laboratoires d'analyse dans les prochains essais menés dans le cadre de cette saisine.

Dans les prochains essais, le CES indique qu'il serait pertinent d'introduire dans la liste des substances à rechercher les molécules marqueurs de la lanoline, dans les chaussures contenant de la fourrure.

7 Essais sur les articles textiles et chaussants issus des consultations chez les médecins – Etude biomédicale

7.1 Objectifs

La prévalence des allergies de contact dans la population générale induites par le port de textiles d'habillement et articles chaussants n'est pas connue à ce jour en France. De plus les données bibliographiques sur les effets sensibilisants des substances chimiques ne rendent compte que d'une partie de l'étendue du nombre de substances (et de la concentration de celles-ci) ayant un caractère allergisant. Il convient de prévenir la survenue de dermatites de contact pouvant être en rapport avec des substances chimiques contenues dans des textiles d'habillement ou des articles chaussants.

Dans le cadre de la saisine, l'Anses a décidé de mettre en œuvre une étude biomédicale dont les objectifs sont les suivants :

- Tester la faisabilité d'une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée. Cette méthodologie vise à caractériser l'existence d'une association entre une dermatite allergique et la présence de substances chimiques dans un textile d'habillement ou un article chaussant.
- Identifier des substances chimiques potentiellement responsables de dermatites de contact en lien avec un textile d'habillement ou un article chaussant dont le caractère sensibilisant n'est pas documenté.

L'imputabilité d'une ou plusieurs substances responsables de la survenue de la dermatite à l'exposition reposera sur :

- les résultats du diagnostic médical comportant les explorations allergologiques habituelles ;
- les résultats d'analyses de substances chimiques recherchées dans le textile d'habillement ou l'article chaussant incriminé ;
- le cas échéant, sur les résultats de « patch-tests complémentaires » ;
- la confrontation des données précédentes avec les données de l'analyse bibliographique.

Le présent projet n'avait pas pour but de réaliser une étude représentative de l'ensemble des cas de dermatites de contact liés aux articles chaussants ou aux textiles d'habillement, au cours d'une période donnée. Il s'agissait d'une étude exploratoire permettant d'identifier des substances allergisantes. L'étude de faisabilité en 2016-2017 a porté sur :

- 25 cas de dermatite de contact liée aux textiles d'habillements maximum,

- 20 cas de dermatite de contact liée aux articles chaussants maximum,

Selon les résultats de l'étude, ce protocole pourrait permettre d'établir et de diffuser ultérieurement une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée signalés par les médecins, permettant d'avancer dans la connaissance des substances en cause. La faisabilité du dispositif susmentionné a été testée auprès d'un échantillon de médecins volontaires spécialisés en dermato-allergologie, toxicologie.

7.2 Partenaires de l'étude

Les partenaires de l'ANSES sont :

- Le réseau de vigilance Revidal Gerda, réseau de vigilance en dermato-allergologie qui regroupe des médecins allergologues de France, Belgique et Suisse.

Dix-huit médecins dermato-allergologues du réseau Revidal Gerda ont participé à l'étude. Ces médecins exercent en centres hospitaliers.

- Huit centres antipoison et de toxicovigilance (CAP) parmi les 9 existants.

Ces centres appartiennent à des centres hospitaliers universitaires habilités à faire fonctionner un centre antipoison. Ils assurent des téléconsultations et des consultations relatives à des expositions toxiques. Ils évaluent les risques des expositions humaines aiguës ou chroniques et donnent des avis et des conseils en matière de diagnostic, de pronostic et de traitement aux professionnels de santé et au public. Les CAP participent activement à la toxicovigilance et sont répartis sur l'ensemble du territoire français.

- Quatre centres de consultations de pathologies professionnelles (CCPP), parmi les 32 existants.
- Deux laboratoires d'analyse des textiles et chaussures.
- Un investigateur principal.

7.3 Population concernée par l'étude/Critères d'inclusion-exclusion de l'étude

La population cible de l'étude est constituée de l'ensemble des personnes, sans distinction d'âge ou de sexe, résidant en France métropolitaine présentant une dermatite de contact, ayant comme cause probable un textile d'habillement ou un article chaussant, et consultant ou ayant consulté soit un médecin dermato-allergologue du réseau Revidal Gerda soit un médecin d'un CCPP participant à l'étude ou ayant contacté la réponse téléphonique d'urgence (RTU).

Critères d'exclusion :

- Toute personne présentant une dermatite ayant pour origine une cause non allergique consultant soit un médecin dermato-allergologue du réseau Revidal Gerda, ou un médecin d'un CCPP participant à l'étude.
- Toute personne présentant une dermatite dont l'origine ayant comme cause possible un textile d'habillement ou un article chaussant ayant contacté la RTU d'un CAP et dont le

diagnostic n'est pas confirmé par un médecin du réseau Revidal Gerda ou par un médecin d'un CCPP.

- Pour cette étude, les personnes mineures, les personnes majeures protégées par la loi, les femmes enceintes, les femmes allaitantes et les personnes sous traitement immunosuppresseur sont exclues de l'étude.

7.4 Méthode d'observation ou d'investigation retenue

7.4.1 Plan d'échantillonnage

Tous les cas de dermatite de contact dont l'origine suspectée est une substance chimique dans un textile d'habillement ou un article chaussant seront recueillis durant la durée de l'étude. Les patients seront recrutés parmi la population concernée par l'étude.

7.4.2 Déroulement de l'étude

7.4.2.1 Recrutement des cas

Les cas pouvant être inclus dans le protocole ont été recrutés selon les deux voies suivantes :

- Par les consultations d'un médecin volontaire du Réseau Revidal Gerda ou d'un CCPP participant.
- Par un appel téléphonique d'un patient (ou d'un professionnel de santé) à la RTU d'un CAP participant.

7.4.2.2 Déroulement général de l'étude

Tout patient consultant un médecin participant à l'étude et présentant une dermatite de contact suspectée d'être en lien avec un textile d'habillement ou un article chaussant s'est vu proposer par le médecin durant la consultation de participer à l'étude. Le médecin a alors dû :

- informer le patient des objectifs, des tenants et des aboutissants de cette étude, et lui remettre une lettre d'information
- lui faire signer un document certifiant son consentement éclairé pour participer à l'étude
- procéder aux explorations habituelles (patch-tests) afin de tenter d'identifier la ou les substances à l'origine de la dermatite de contact. Les patch-tests, outils standards utilisés dans les consultations des médecins dermatologues, seront systématiquement réalisés par le médecin.
- remplir une fiche d'information anonymisée avec les résultats des patch-tests (ces résultats seront lus 48 heures et 96 heures après la réalisation du test par le médecin lors d'une deuxième et troisième consultation), la photo/schéma de la dermatite de contact et le questionnaire inclus dans cette fiche d'information permettant aux laboratoires d'analyses de sérier leur recherche de substances.

L'anonymisation était effectuée par le médecin. Celui-ci a anonymisé le questionnaire qu'il aura complété lors de la 2^{ème} ou 3^{ème} consultation afin que le laboratoire ne dispose que des seules informations en lien avec les résultats des patch-tests et les photos/schémas de la dermatite. Seul le médecin a la possibilité de faire le lien entre l'identité du patient et la fiche de renseignements qui aura été complétée.

Lors de ces consultations, les textiles ou articles chaussants suspectés d'être la cause probable de dermatites allergiques, ont été recueillis par les médecins et ont ensuite été envoyés aux laboratoires d'analyse sus mentionnés avec le questionnaire anonymisé, afin de déterminer et quantifier les substances présentes dans ces articles potentiellement à l'origine des dermatites de contact.

Le médecin a par ailleurs envoyé la fiche d'informations anonymisée à l'Anses afin d'assurer la traçabilité des différentes analyses et permettre à l'Anses de compiler par la suite les résultats des analyses de chaque cas.

Un Comité de pilotage (COPIL) est mis en place et est constitué de dermato-allergologues, toxicologues, chimistes, médecins du travail, de l'Anses et des laboratoires d'analyses.

Une expertise des résultats de chaque cas a été faite par le COPIL afin de juger de l'imputabilité des substances identifiées dans les articles vis-à-vis des effets rapportés par le médecin prenant en compte les données médicales et les données des laboratoires. Un rapport sur chaque cas a été établi par le COPIL.

Les résultats des analyses effectuées par les laboratoires et les conclusions du COPIL ont ensuite été adressés au médecin à l'origine de la déclaration du cas de dermatite.

Ce dernier a communiqué à son patient le résultat des analyses de laboratoire ainsi que les conclusions de l'expertise d'imputabilité réalisée par le COPIL.

Des différences dans le protocole existent entre un patient consultant un médecin d'un CCPP/ d'un médecin du réseau Revidal Gerda par rapport à une personne appelant un CAP. Les précisions sont disponibles en annexe 9.

7.4.3 Essais par les laboratoires d'analyses

Les laboratoires ont reçu le textile ou l'article chaussant ainsi que le questionnaire anonymisé et ont procédé aux analyses afin d'identifier ou de quantifier, dans la mesure du possible, la (les) substance(s) à l'origine de la dermatite de contact.

Lorsque les essais effectués utilisant l'ensemble des méthodes disponibles au laboratoire, n'auront pas permis d'identifier une substance ou famille de substances, la recherche du laboratoire s'arrêtera et un rapport sera transmis à l'Anses. Un screening préalable est réalisé pour les articles textiles. Les laboratoires appliqueront ensuite le plan d'échantillonnage défini dans le chapitre 5.

L'Anses a transmis au COPIL les résultats du laboratoire listant :

- L'ensemble des méthodes utilisées,

- Les limites techniques n'ayant pas permis d'identifier une substance (signal trop faible ou absence d'étalon permettant l'identification car substance inconnue, produit de dégradation, métabolite..etc.).

Si une nouvelle substance (ou famille de substances) est identifiée par le laboratoire lors du screening (une « nouvelle substance » correspond à une substance autre que les substances définies par l'ANSES et les laboratoires³⁶), une recherche bibliographique concernant l'évaluation de la toxicité de la substance sera réalisée par l'Anses qui indiquera au laboratoire s'il convient ou non d'ajouter cette substance à la liste des substances à rechercher/ quantifier dans les échantillons suivants (après avis du COPIL).

'Patch-test complémentaire'

Si cette nouvelle substance probablement à l'origine du cas³⁷ est quantifiée sur l'article chaussant ou textile, le laboratoire d'analyses envoie au dermato-allergologue en charge du cas, après accord du patient, et dans la mesure de la faisabilité technique, ladite substance pour la réalisation d'un « patch-test complémentaire ».

Ce « patch-test complémentaire » contient ladite substance afin que le médecin à l'origine du cas puisse tester l'effet sur le patient et tenter de corréler l'effet clinique observé avec celui constaté lorsque le patient est venu en consultation.

Ce « patch-test complémentaire » doit être réalisé dans un établissement hospitalier sous la responsabilité d'un médecin volontaire du réseau Revidal Gerda ou du CCPP consultant en milieu hospitalier.

7.4.4 Interprétation des résultats des analyses réalisées par les laboratoires

Les rapports et résultats des essais réalisés par les laboratoires ont été présentés au COPIL. Pour chacun des cas, les conclusions ont été fondées sur :

- les conclusions du diagnostic médical,
- les résultats des analyses des substances chimiques par les laboratoires,
- le cas échéant, les résultats de test « patch-test complémentaire »,
- la contribution d'une (ou des) substance(s) présentes dans les textiles d'habillement/chaussures pouvant provenir des conditions d'utilisation. Le COPIL pourra évaluer si l'origine de la substance identifiée dans les analyses est liée au textile/chaussure lui-

³⁶ L'identification des substances entre les laboratoires et l'Anses sera réalisée à partir du croisement des données issues :

- De la bibliographie, notamment *via* les rapports des organismes européens ayant travaillé sur le sujet,
- Des bases de données des laboratoires d'analyses.

³⁷ La quantification de nouvelles substances se fera par un ensemble de méthodes analytiques disponibles dans les laboratoires d'analyses ainsi que par l'utilisation de l'ensemble des techniques d'analyses appropriées.

même ou bien aux conditions d'utilisation de l'article par le patient telles que le lavage, les apprêts, les parfums.

7.5 Résultats

Dix-sept cas « articles chaussants » et 25 cas « textile » ont été étudiés par le COPIL dans le cadre de l'étude biomédicale.

Ces 42 cas représentaient 21 femmes entre 24 et 68 ans et 10 hommes entre 27 et 64 ans. Il est précisé qu'un cas représente un article testé et que plusieurs articles provenant d'un patient représentent autant de cas que d'articles.

Ces 42 cas représentent :

- 39 cas de patients ayant consulté un médecin du Revidal Gerda
- 1 cas d'un patient ayant contacté un CAP,
- 2 cas de patients ayant consulté un médecin d'un CCPP.

La présentation des résultats se fera selon les situations suivantes :

- La substance suspectée par le médecin (patch-test positif chez le patient) est bien détectée/quantifiée dans l'article,
- La substance suspectée par le médecin (patch-test positif chez le patient) n'est pas détectée/quantifiée dans l'article,
- La substance détectée/quantifiée dans l'article n'était pas testée ou était négative chez le patient (patch-test négatif),
- Les symptômes pouvaient ils être expliqués par un autre mécanisme que l'allergie ?
L'arbre décisionnel suivant (Figure 3) a été appliqué par le COPIL en fonction de la situation ci-dessus. Il est à noter que pour chaque cas, les informations médicales du patient en lien avec le cas ont permis d'aider le COPIL à conclure sur le possible lien entre un article, une substance et la manifestation cutanée.

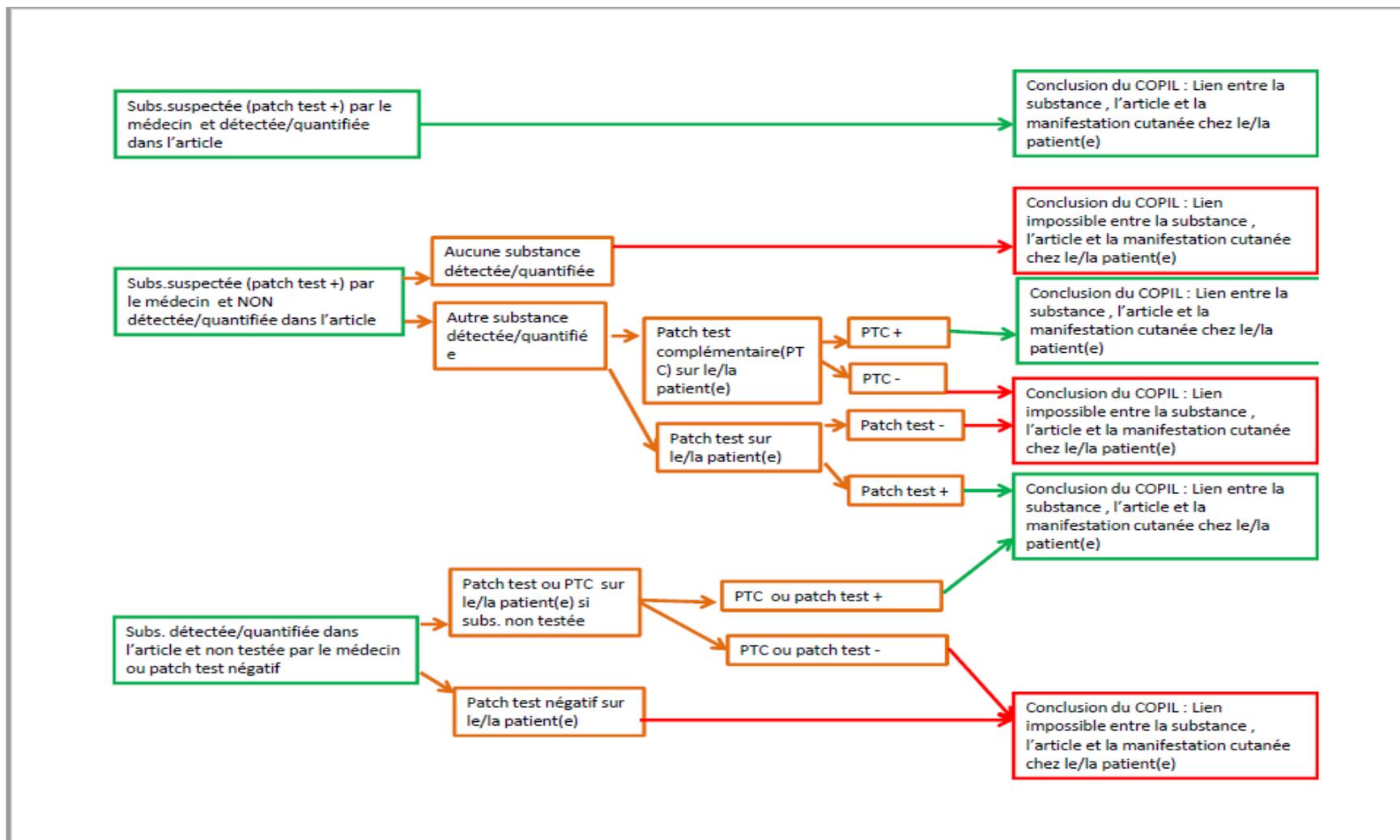


Figure 3 : Etude biomédicale : arbre décisionnel utilisé par le COPIL pour le traitement des cas

Il est à noter que le COPIL est en cours d'étude pour un certain nombre de cas sur les 25 cas « textiles » et 17 cas « articles chaussants ». En effet, après un premier examen des résultats, le COPIL a demandé la réalisation d'un certain nombre de patch-tests ou « patch-test complémentaires » supplémentaires voire de compléments d'informations auprès des médecins à l'origine des cas étudiés. Ces tests sont en cours de réalisation. Le COPIL n'a, de ce fait, pas pu statuer sur ces cas. Dans l'attente des conclusions du COPIL, un paragraphe dédié à ces cas est rédigé ci après.

Il est à noter que les méthodes analytiques permettant de détecter la famille des thiurams et thiourées n'ont pas été développées dans le cadre de ces essais. Ainsi, il n'a pas été possible de lier la positivité des tests pour ces substances chez le patient à leur présence (ou absence) dans l'article.

7.5.1 La substance suspectée par le médecin est détectée/quantifiée dans l'article

Dans ce paragraphe sont colligés l'ensemble des cas ayant abouti à un lien entre l'article, les manifestations cutanées du/de la patient(e) et la substance suspectée c'est à dire 5 cas chaussants et 1 cas textile d'habillement.

Lors de l'étude des 5 cas chaussants, concernant 3 patientes, le COPIL a été en mesure de faire le lien entre substance détectée/quantifiée dans l'article chaussant et substance suspectée par le médecin lors des consultations. Les résultats des observations du COPIL sont regroupés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Conclusions du COPIL pour les cas où la substance suspectée est celle détectée/quantifiée dans l'article chaussant

Description de l'article + zones du pied touchées	Substances suspectée par le médecin	Substances détectées/quantifiées dans l'article	Conclusion du COPIL
Sandale en cuir noir avec doublure en cuir doré Zone : dos du pied	Cobalt, nickel et 4-tertbutylphénolformaldéhyde (PTBPF)	Formaldéhyde = 7.4 mg/kg dans la doublure Formaldéhyde = 6.7 mg/kg dans la première Para-tert-butylphénol = 11.2 mg/kg dans la doublure et traces dans la première	Le COPIL conclut que l'origine de l'allergie pourrait être liée à la résine 4-tertbutylphénolformaldéhyde présente dans la doublure de la chaussure.
Sandale en cuir noire	Chrome VI, Nickel, PTBPF	Formaldéhyde = 42.2 mg/kg sur la doublure Formaldéhyde = 12.9 mg/kg sur la première Formaldéhyde = 40.5 mg/kg sur la tige extérieure Para-tert-butylphénol = 27.8 mg/kg sur la doublure Para-tert-butylphénol = 21.2 mg/kg sur la première Chrome VI = 0.65 mg/kg sur la première Chrome VI = 0.77 mg/kg sur la tige	Le COPIL conclut que l'origine de l'allergie pourrait être liée au chrome VI et à la résine 4-tertbutylphénolformaldéhyde .

Sandale en cuir grise argentée		<p>Chrome VI = 7.7 mg/kg sur la tige grise</p> <p>Chrome VI = 3.3 mg/kg sur la tige argentée</p> <p>Chrome VI = 1.11 mg/kg sur la première</p> <p>Chrome VI = 0.85 mg/kg sur la doublure</p> <p>Formaldéhyde = 10.2 mg/kg sur la doublure, 95.1 mg/kg sur la première et 16.3 mg/kg sur la tige grise</p> <p>Para-tert-butylphénol = 22.1 mg/kg sur la doublure et 45.2 mg/kg sur la première</p>	
Sandale en cuir blanche	Chrome VI, cobalt, nickel, colophane	<p>Chrome VI = 1.2 mg/kg dans la doublure, 0.61 mg/kg dans la première et 1.2 mg/kg dans la tige extérieure.</p> <p>Colophane</p>	Le COPIL conclut que les symptômes pourraient être liés à la présence de Chrome VI et de Colophane dans les deux chaussures
Sandale en cuir multicolore		<p>Chrome VI : 1.83 mg/kg dans la doublure cuir rouge, 1.72 mg/kg dans la doublure cuir rose, 1.40 mg/kg dans la doublure cuir ocre et 0.75 mg/kg dans la première</p> <p>Colophane</p>	

Le COPIL a été en mesure de relier les manifestations cutanées chez un patient avec la substance suspectée par le médecin à celles détectées/quantifiées dans l'article c'est-à-dire une doudoune synthétique.

Tableau 14 : Conclusions du COPIL pour les cas où la substance suspectée est celle détectée/quantifiée dans l'article textile

Description de l'article + zones du corps touchées	Substances suspectées par le médecin	Substances détectées/quantifiées dans l'article	Conclusion du COPIL
Doudoune synthétique bleue foncée. Zones du corps touchées : non précisées	Nickel	Nickel = 2.35 mg/kg sur la maille intérieure principale et sur la maille extérieure bleue	Le COPIL conclut que les symptômes pourraient être liés à la présence de nickel détecté dans l'article en question.

Les experts notent que les substances mises en cause sont :

- **La résine 4-tertbutylphénolformaldéhyde pour 2 patients,**
- **Le nickel pour 1 patient,**
- **Le chrome VI pour 2 patients,**
- **La colophane pour 1 patient.**

7.5.2 La substance suspectée par le médecin n'est pas détectée/quantifiée dans l'article

7.5.2.1 Aucune substance n'est détectée/quantifiée dans l'article

Pour 6 cas d'articles textiles, le COPIL n'a pas été en mesure de conclure. En effet, pour chaque cas, les médecins avaient suspectés des substances pouvant être à l'origine des manifestations cutanées chez les patients ; mais lors de l'analyse de ces 6 articles, aucune substance n'a été détectée/quantifiée par le laboratoire. Quatre cas sont issus d'un centre de consultation de pathologie professionnelle et 2 cas sont issus d'une consultation d'un médecin du réseau Revidal Gerda.

Tableau 15 : Conclusions du COPIL pour les cas où aucune substance n'a été détectée/quantifiée dans les articles textiles

Description de l'article + zones du corps touchées	Substances suspectée par le médecin	Conclusion du COPIL
Caleçon masculin en coton noir avec ceinture en polyamide/élastanne bleue et rose Zones du corps touchées : Tout le bas du corps	PPD, Mercapto mix I, MBT, Textile dye mix, Basic red 46	Le COPIL n'est pas en mesure de conclure sur ce cas.
T-shirt de maître nageur. Zones du corps touchées : l'ensemble du corps	Formaldéhyde	Le COPIL n'est pas en mesure de conclure sur ce cas.
Tenue hospitalière composée d'un pantalon et d'une blouse de couleur orange/jaune en polyester synthétique/coton	Nickel	Le COPIL n'est pas en mesure de conclure sur ce cas.
T-shirt rose en polyester et élasthanne avec un col jaune en polyester et une inscription sérigraphique jaune et blanche.	Nickel, Méthyl dibromo glutaronitrile, MIT, 1,3-diphénylguanidine	Le COPIL indique donc que les 3 articles étudiés semblent avoir un pouvoir irritatif mais pas ne semblent pas responsables d'un eczéma allergique de contact
Legging gris en coton et élasthanne avec ceinture élastique en polyester blanc et fil de couture gris en polyester		
Collant noir en polyamide		

7.5.2.2 Identification et quantification d'une autre substance par le laboratoire

Le COPIL a statué sur deux cas textile pour une même patiente, où la substance mise en cause n'est pas celle suspectée par le médecin lors de son diagnostic. Il s'agit d'un pyjama et d'une culotte issus d'une consultation faite par un médecin du réseau Revidal Gerda.

Tableau 16 : Conclusions du COPIL dans le cas où une substance identifiée par le laboratoire est à l'origine de la manifestation (patch-test non réalisé)

Description de l'article + zones du corpstouchées	Substances suspectée par le médecin	Substances détectées/quantifiées dans l'article	Conclusion du COPIL
Pyjama violet en viscosse et élasthanne avec liseré blanc en polyamide.	CMIT/MIT, Textile dye mix	3.3'diméthoxybenzidine = 72,87 mg/kg, Benzidine = 32,2 mg/kg, HAP, Cadmium	Le COPIL conclut sur le fait que même si la benzidine a été quantifiée dans une partie de l'article qui n'est pas en contact avec la peau, il serait pertinent de réaliser un patch-test au chlorure de cadmium afin de pouvoir faire le lien entre l'article, les symptômes et la substance suspectée.
Culotte noire en polyamide		Aucune substance quantifiée	

Il est à noter que pour le cas du pyjama, la réglementation REACH (Benzidine) n'est pas respectée. Une notification a donc été faite auprès de la DGCCRF.

7.5.3 Autres cas

Compte tenu des informations disponibles dans les questionnaires complétés par les médecins et les résultats des analyses, le COPIL a statué sur certains cas, sans suivre l'arbre décisionnel.

A la lecture du tableau, il apparaît que le COPIL a statué sur ces cas en indiquant que les articles mis en cause dans les manifestations cutanées chez les patients, sont soit des vecteurs soit des supports de contaminants extérieurs.

Tableau 17 : Conclusions du COPIL sur les cas hors « arbre décisionnel »

Description de l'article + zones du corps touchées	Substances suspectée par le médecin	Substances détectées/quantifiées dans l'article	Conclusion du COPIL
Gant EPI gris/jaune et blanc en polyamide avec une enduction polyester Zones du corps touchées : toute la main	Thiuram mix, MIT, CMIT/MIT, BIT, OIT	NP, OPEO, Disperse Yellow 23, HAP, Nickel, Chrome, Cuivre, Arsenic, Plomb, DBT	Le COPIL ne peut faire le lien entre la symptomatologie du patient et les substances trouvées en analyse.
Gant de soie noire porté sous un gant de boxe (gant neuf et gant porté)	Chrome VI, Colophane, Baume de Perou, Thiourée, Diéthylthiourée, peroxyde de benzoyle, Huile de térébenthine, Linalol, Limonène	NP, NPEO	Le COPIL suggère, compte tenu des résultats des analyses du laboratoire, une contamination du gant de soie usagé par le gant de boxe ou par un produit cosmétique.
Polaire noire en polyester synthétique Zones du corps touchées : dos et le cou	Disulfure de tétraméthylthiurame, Néomycine sulfate, PPD, Textile dye mix, Disperse Yellow 9, Disperse Blue 106, Disperse	Anthracène	Le COPIL ne peut conclure à un lien entre les substances détectées/quantifiées dans les vêtements et la symptomatologie du patient.

	Blue 124		
Blouson type motard noir en polyuréthane/polyester	Chrome VI	Cadmium	Le COPIL conclut que le blouson est possiblement irritatif mais ne semble pas être la source des symptômes présentés par le patient.
Ensemble t-shirt manches longues et collants noirs en synthétique et élasthanne Zone touchée :	Colophane	Anthracène	Après examen des données disponibles, le COPIL conclut que les symptômes ne sont pas en lien avec l'article.
Basket blanches et orange Zone du pied touché : Orteil puis extension au pied	Myroxylon Pereirae Résine, Fragrance mix I, 4,4' Dithiomorpholine	BHT, 2-phénoxyéthanol, Benzylbenzoate, Drométrizole	Le COPIL conclut que la chaussure est le support d'un contaminant mais ne semble pas à l'origine de l'eczéma.

A ce jour, les autres cas sont en cours d'étude par le COPIL. En effet, à la lecture des résultats des analyses réalisées par le laboratoire, des investigations plus poussées ont été requises afin de pouvoir établir, ou non, un lien entre l'article, la substance suspectée par le médecin et la substance détectée/quantifiée dans l'article. L'ensemble de ces cas est colligé dans le Tableau 18. Lorsque le COPIL aura statué sur ces cas, un amendement au présent rapport pourra être réalisé.

Tableau 18 : Cas en cours d'instruction

Description de l'article + zones du corps touchées	Substances suspectées par le médecin	Substances détectées/quantifiées dans l'article	Investigations en cours
Escarpin en cuir marron- zone du pied touché : voûte plantaire, dos des orteils et faces latérales	Thiuram mix, de Monosulfure de tétraméthylthiurame, Disulfure de tétraméthylthiurame, Disulfure de tétradiéthylthiurame, Nickel, Mercapto mix, MBT, Mercaptobenzothiazole	Chrome VI, 2-phénoxyéthanol, Para-tert-butylphénol	Patch-test supplémentaire requis (Drométrizole) et investigation sur la présence de MBT dans la semelle.
Sandale masculine en cuir marron. Zone touchée = coup de pied	Chrome VI, Cobalt	Chrome VI, OPP, Para-tert-butylphénol	Patch-tests supplémentaires au 1-dodécanthiol et à l'OPP.
Sandale en cuir blanc	Chrome VI, Nickel, PPD, colophane	Chrome VI, Formaldéhyde, BHT, MBT	Patch-test supplémentaire requis au BHT et aux libérateurs de formaldéhyde
Chaussure bateau en cuir bleu clair Zones touchées = lésions spécifiques au niveau de la languette	4,4' Dithiomorpholine	Chrome VI, BHT, colophane	Patch-test supplémentaire à la colophane.

Description de l'article + zones du corps touchées	Substances suspectées par le médecin	Substances détectées/quantifiées dans l'article	Investigations en cours
Basket blanche zones touchées = dos des pieds au niveau de la languette	RAS	Chrome VI, BHT, Drométrizole	Patch-test supplémentaire au BHT, Drométrizole, Drométrizole siloxane, Bichromate de potassium et demande au laboratoire d'identification de la présence de diamonodiphénylméthane et d'azodicarmonamide
Basket en cuir noir Zones touchées = pieds et extensions aux mains et membres inférieurs	Thiuram mix, nickel, sodium métabisulfite	BHT	Patch-test supplémentaire à l'azodiisobutyronitrile et « patch-test complémentaire » au triphénylphosphite
Sandales en cuir Zones touchées = toutes les parties en contact avec les lanières	Cobalt, nickel, MIT, OIT, CMIT/MIT	Nickel, Chrome VI, Formaldéhyde, 2-phénoxyéthanol, para-tert-butylphénol, BHT, MBT	Extractions supplémentaires en cours de réalisation par le laboratoire. Patch-test au Chrome VI à refaire Test du fermoir sur la patiente
Bottes noires en textile enduit Zones touchées = dos des pieds	Chrome VI, Cobalt, Nickel	Chrome VI, Formaldéhyde, MBT, Acétophenone Azine	« Patch-test complémentaire » requis à l'acétophenone azine
Chaussure semi ouverte Zones touchées = dos des pieds puis extension aux mains, avant bras, haut du dos	Sesquiterpène mix, textile dye mix	Chrome VI, formaldéhyde, 2-phénoxyéthanol	Des renseignements complémentaires sont demandés au médecin.
Sabot utilisé en milieu de travail	PTBP, Chrome VI, Cobalt, Nickel	Chrome VI, Formaldéhyde, 4-chloro-3-méthylphénol, MBT	Des renseignements complémentaires sont demandés au médecin.
Sabot utilisé en milieu de travail		Para-tert-butylphénol, benzyl benzoate, MBT	
Gant en maille noire porté pour éviter le contact avec une canne (pommeau en mousse). Zone touchée : main	Colophane, 4-aminobenzène, IPPD, Disperse yellow 0, Disperse Yellow 3, Disperse Orange 3, Disperse Orange 1, Disperse Red 1, Acid Yellow 36	Disperse Orange 37/76, Anthracène, 1-méthylpyrène, pyrène, Nickel, Cuivre	« Patch-test complémentaire » au Disperse Orange 37/76 et analyse du pommeau pour éventuelle diffusion au travers du gant
Maillot de bain noir avec liséré coloré en polyester/polyamide Zones touchées = plis sous mammaires et région épigastrique	Myroxylon pereirae résine, Frangrance mix,	NPEO, HAP	« Patch-test complémentaire » requis pour le CI Disperse Yellow 42

Description de l'article + zones du corps touchées	Substances suspectées par le médecin	Substances détectées/quantifiées dans l'article	Investigations en cours
Maillot de bain bleu marine/bleu clair en polyester/polyamide avec doublure blanche en coton Zones touchées = plis sous mammaires et région épigastrique		Aucune substance quantifiée/détectée	
T-shirt blanc en coton avec une sérigraphie. Zone touchée = toute la zone de contact du T-shirt	Paraben mix, Frangrance mix, octocrylène, benzophénone 10, Etoferamate, ferofibrate	NPEO, Anthracène, benzophénone	Patch-test supplémentaire requis à la benzophénone quantifiée en analyse (différente de celle vue en patch-test)
Tunique noire en polyester/élasthanne avec empicement sérigraphié. Zones touchées : plis axillaires et extension aux bras et décolletés	Fragrance mix I, Frangrance mix II, Lyril, Textile dye mix, Disperse Yellow 3, Disperse Blue mix 106/124	PPD, Aminoazobenzène, Aniline, CI Disperse Yellow 23, HAP dont naphtalène	« Patch-test complémentaire » requis : CI Disperse Yellow 23
Tunique noire en acétate/polyamide et acétate lyocelle au niveau des aisselles Zones touchées : plis axillaires et extension aux bras et décolletés		PPD, Aniline, NPEO	
Combinaison de plongée en néoprène Zones touchées = creux poplités des cuisses et du tronc	RAS	HAP (dont anthracène), Nickel	Patch-test supplémentaire requis à l'anthracène
Bas de maillot bain noir avec liseré orange Zones touchées : mains et zones de frictions	Chrome VI, Cobalt, Textile dye mix	Aniline, Chrome, HAP (dont anthracène)	« Patch-test complémentaire » requis pour le CI Disperse Yellow 14 et CI Disperse Brown 1
Soutien-gorge noir Zones touchées : mains et zones de frictions		PPD, Anthracène, métaux	
Pull noir et blanc Zones touchées : mains et zones de frictions		PPD, NPEO	

A la lecture de l'ensemble des cas, les experts ont noté :

- La difficulté à statuer sur des cas, dans lesquels le(s) article(s) n'a (ont) pas été testé(s) sur le patient ou dans le(s) cas où le test à l'article était négatif.
- Même si l'ensemble des cas n'est pas clos, un certain nombre de patch-tests complémentaires ont été requis. Ceci tend à confirmer que les patch-tests ne permettent pas d'identifier l'ensemble des substances pouvant induire une allergie de contact en particulier en ce qui concerne les amines aromatiques (colorants).

D'autre part, ces patch-tests complémentaires permettent de mettre en évidence l'utilisation de nouvelles substances dans les articles textiles/chaussants.

- Peu de substances suspectées initialement s'avèrent être à l'origine de la manifestation cutanée.

De plus, cette première étude biomédicale était exploratoire. Les experts ont donc fait un bilan et ont unanimement décidé de prolonger cette étude. Les modifications de la prochaine étude seront en lien avec :

- L'augmentation du nombre de médecins participant à l'étude,
- L'élargissement du champ de l'étude pour inclure le linge de lit et de toilette,
- L'augmentation du nombre de cas à inclure,
- L'augmentation de la durée de l'étude,

Enfin, les experts ont fait la synthèse des substances détectées/quantifiées pour les articles textiles et chaussants dans cette première étude biomédicale.

Pour les articles chaussants, ils ont choisi de se focaliser sur l'ensemble des substances quantifiées au moins une fois et des substances détectées au moins 3 fois.

Pour les textiles d'habillement, les experts ont choisi de se focaliser sur l'ensemble des substances quantifiées. Les HAP ne seront pas étudiés par la suite puisqu'il existe de multisources pour ces substances, sauf pour l'antracène.

En conclusion, les substances qui feront l'objet d'un état des lieux des connaissances et pour lesquelles des recommandations seront rédigées sont les suivantes :

Tableau 19 : Substances détectées/quantifiées dans les articles chaussants qui feront l'objet de recommandations

<u>Substances</u>	<u>Nombres de cas où la substance a été quantifiée et/ou détectée</u>	<u>Nombre de prélèvement où la substance a été uniquement détectée</u>	<u>Nombre de prélèvement où la substance a pu être quantifiée</u>	<u>Gamme de Concentration</u>
Formaldéhyde	10	0	10	2,80-425 mg/kg dans le cuir
2-Phénoxyéthanol	17	9	7	11,3-67,90 mg/kg dans le cuir
				11,30 mg/kg dans le textile
Para-tert-butylphénol	14	6	8	11,20-152 mg/kg dans le cuir
				11,70 mg/kg dans le textile
Drométrizole/Drometrizole siloxane	6	2	4	11,50-50,20 mg/kg dans le cuir
				12,30 mg/kg dans le textile

Chrome VI	14	0	14	3,20-19,70 mg/kg dans le cuir
OPP	13	12	1	48,40 mg/kg dans le cuir
BHT	17	8	9	12,50-57,20 mg/kg dans le cuir 11,30-70,80 m/kg dans le textile
2-Mercaptobenzothiazole	6	0	6	15,10- 629 mg/kg dans les élastiques
Benzoate de benzyle	4	2	2	13,20-885 mg/kg dans le textile
Nickel	1	0	1	0,58 µg/cm ² /semaine dans les parties métalliques
4-chloro-3-méthylphénol	13	12	1	53,70 mg/kg dans le cuir
Colophane		7	0	-
Alcool benzylique	8	8	0	-
1-dodécanthiol	5	5	0	-
Triphénylphosphate	6	6	0	-
Paraben (éthyl, méthyl propyl)	5	5	0	-

Tableau 20 : Substances détectées/quantifiées dans les articles textiles qui feront l'objet de recommandations

<u>Articles textiles</u>		
<u>Substances</u>	<u>Nombre de quantification</u>	<u>Gamme de concentration</u>
Aniline	3	10-65 mg/kg
1.4 Paraphénylène diamine	8	16-40 mg/kg
3.3' Diméthoxybenzidine	1	72,87 mg/kg
4 Amino azobenzène	1	45,78 mg/kg
Benzidine	1	32,20 mg/kg
Nonylphénol	2	10,16-40,84 mg/kg
Nonylphénols ethoxylés/octylphénols éthoxylés	8	32,74-708,38 mg/kg
Disperse orange 37/76	1	9,53 mg/kg
Disperse yellow 23	2	12-582 mg/kg
Anthracène	10	0,16-2,84 mg/kg
Nickel	4	2,35-23,55 mg/kg
Chrome	2	1,39-1,40 mg/kg
(Sulfure de)cadmium	2	0,12-0,16 mg/kg
Dibutylétain	1	0,55 mg/kg

Plusieurs prélèvements peuvent avoir été réalisés dans un article en fonction de la localisation de la manifestation cutanée et des différents matériaux utilisés dans l'article.

8 Synthèse des données toxicologiques

Conformément à la saisine, une synthèse des données toxicologiques disponibles pour les substances allergisantes ou irritantes cutanées, identifiées dans cette étude, a été réalisée.

Pour chacune de ces substances, des données synthétiques ont été rassemblées dans deux tableaux en Annexe 8 reprenant les principales caractéristiques physico-chimiques, les données de toxicocinétique, les effets sensibilisants ou irritants cutanés, la toxicité chronique, les effets cancérigènes-mutagènes-reprotoxiques et perturbateurs endocriniens. Seules les données toxicologiques consécutives à une exposition par voie cutanée ont été indiquées. En leur absence, des données sur la toxicité par voie respiratoire puis par voie orale ont été mentionnées. Les sources bibliographiques consultées sont indiquées dans les tableaux pour chacune des substances.

9 Bilan par substance

9.1 1,4-Paraphénylène diamine

La présence de 1,4-paraphénylène diamine dans de nombreux articles est préoccupante quelle qu'en soit l'origine (dégradation de colorant ou ajout volontaire).

Cette substance est un sensibilisant cutané connu et classé comme tel. Son utilisation dans les produits cosmétiques sur la peau est interdite et restreinte dans les produits de coloration capillaire (Règlement (UE) n° 344/2013 de la Commission du 4 avril 2013 modifiant les annexes II, III, V et VI du règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement Européen et du Conseil relatif aux produits cosmétiques restreint son utilisation). Après mélange en conditions d'oxydation, la teneur maximale appliquée sur les cheveux ne doit pas dépasser 2 % calculés en base libre.

Sa présence a été quantifiée dans quatre articles textiles neufs et huit échantillons issus d'articles textiles de l'étude biomédicale, à des concentrations variant de 16 à 40 mg/kg.

Elle n'est pas systématiquement cherchée, notamment dans le cadre de l'obtention de labels (cf chapitre 2.7). Sa présence devrait néanmoins être signalée dans les équipements de protection individuelle (EPI) d'après le Synamap³⁸, en raison de son caractère sensibilisant³⁹.

Il conviendrait de rechercher systématiquement la 1,4-paraphénylène diamine quelle que soit son origine, et de la restreindre ou au minimum de signaler sa présence dans les articles textiles et chaussants.

9.2 Benzoate de benzyle

Cette substance est classée comme toxique aigue de catégorie 4 par le règlement CLP.

Le benzoate de benzyle a été quantifié dans 3 articles chaussants de l'étude biomédicale et 3 articles chaussants neufs à des concentrations variant de 13 à 45 mg/kg (un échantillon à 885 mg/kg mais avec suspicion de contamination extérieure).

Il a également été détecté en extraction thermique dans huit articles textiles neufs et dans onze échantillons de l'étude biomédicale.

Le benzoate de benzyle est soumis à étiquetage obligatoire dans les produits cosmétiques selon le règlement (CE) n° 1223/2009. Il fait partie de la liste des 26 substances parfumantes allergisantes.

Le benzoate de benzyle semble être utilisé dans les textiles comme accélérateur de teinture dans les polyesters et polyesters/laine ou comme substituants des chlorobenzènes et autres solvants aromatiques (biphenyls, oxydes de phényle etc...) tous classés POP.

³⁸ Synamap : Syndicat National des Acteurs du Marché de la Prévention et de la Protection

³⁹ <http://www.synamap.fr/wp-content/uploads/2016/03/fiche-textile-eng.pdf>

Cette substance n'est pas autorisée en Europe dans le cadre du règlement biocide (UE) n°528/2012 en TP18 (insecticides). Toutefois, une utilisation potentielle, hors Union Européenne, en tant que biocide-antimite pourrait être suspectée dans la fabrication des articles importés, de leur conditionnement ou de leur transport.

Il conviendrait d'évaluer l'implication éventuelle du benzoate de benzyle dans la survenue des allergies de contact à un article textile ou chaussant en matériau textile.

9.3 Chrome VI

Cette substance est un sensibilisant cutané connu et classé comme tel.

Pour les articles chaussants neufs, toutes les parties en cuir testées ont des teneurs inférieures à la limite réglementaire de 3 mg/kg en chrome VI. En effet, le chrome VI a été quantifié dans six articles chaussants neufs à des concentrations comprises entre 0,3 mg/kg à 2,6 mg/kg.

Au cours de l'étude biomédicale, le chrome VI a été quantifié dans quatorze échantillons d'articles chaussants en cuir à des concentrations comprises entre 0,25 et 19,7 mg/kg.

Le chrome VI a aussi été quantifié deux fois dans les articles textiles issus de l'étude biomédicale à des concentrations aux alentours de 1,4 mg/kg et cinq fois dans des articles textiles neufs (concentrations comprises entre 0,35 et 3,4 mg/kg). Il est à noter que le chrome VI n'est pas réglementé dans les textiles.

Par ailleurs, parmi les labels, le label Oeko-Tex® est celui qui préconise la plus basse teneur en chrome VI extractible, à savoir une teneur inférieure à la limite de détection, actuellement fixée par le référentiel à 0,5 mg/kg. De plus, l'Ecolabel restreint, pour les textiles destinés aux enfants de moins de 3 ans, l'utilisation de chrome extractible, avec une limite fixée à 1 mg/kg dans les textiles teints avec des colorants à complexe métallifère et à 0,5 mg/kg pour les autres textiles.

Il est rappelé que la limite réglementaire de 3 mg/kg correspond à un seuil pour la sensibilisation mais ne garantit en rien l'absence d'élicitation chez un patient déjà sensibilisé.

Dans un cas de l'étude biomédicale, un lien a pu être mis en évidence entre la présence de chrome VI dans l'article à une concentration inférieure à la limite réglementaire (concentration mesurée de 1,8 mg/kg), la positivité du test épicutané et la symptomatologie clinique.

- **Selon les niveaux de concentration mesurés et les résultats de l'étude biomédicale, deux recommandations peuvent être émises : Un étiquetage informatif sur la présence de chrome VI dans les articles pour faciliter la prévention secondaire (information du consommateur),**
- **Un abaissement du seuil réglementaire dans les articles en cuir pour limiter l'apparition de lésions chez les patients déjà sensibilisés.**

9.4 Colorants

Trente-six colorants ont été recherchés dans les articles d'habillements neufs. Deux colorants uniquement ont été quantifiés : le colorant CI Disperse Yellow 23 et le colorant CI Disperse Orange 37/76.

Le CI Disperse Orange 37/76 est une substance notifiée par les industriels, dans le cadre du règlement CLP, comme sensibilisant cutané (skin sens 1).

Le CI Disperse Yellow 23 n'est pas classé.

Le colorant CI Disperse Yellow 23 a été quantifié une fois dans l'étude sur des textiles d'habillement neufs (à 31 mg/kg) et deux fois dans l'étude biomédicale à des concentrations comprises entre 12 et 580 mg/kg.

Le colorant CI Disperse Orange 37/76 a, quant à lui, été quantifié une fois dans un article textile étudié lors de l'étude biomédicale à une concentration de 9,5 mg/kg.

Aucun test épicutané standardisé n'est actuellement disponible pour ces deux colorants. D'autre part, très peu de données toxicologiques sont disponibles notamment concernant les mécanismes d'action irritants ou allergisants. **Il conviendrait donc d'acquérir des données notamment toxicologiques sur ces substances.**

Au cours de l'étude biomédicale, trois colorants ont été quantifiés dans les articles textiles d'habillement : le CI Disperse Brown 1, CI Disperse Yellow 14 et le CI Disperse Yellow 42. Des patchs tests complémentaires sont actuellement en cours afin de vérifier leur rôle dans la survenue de la dermatite de contact chez les patients concernés.

9.5 Alkylphénols et Alkylphénols éthoxylés

Les études ont porté spécifiquement sur les nonylphénols (NP) – dont le 4-nonylphénol, les nonylphénols éthoxylés (NPEO) et les octylphénols éthoxylés (OPEO).

Le 4-nonylphénol est une substance notifiée par les industriels, dans le cadre du règlement CLP, comme sensibilisant cutané (skin sens 1) et reprotoxique de catégorie 2.

Les nonylphénols éthoxylés sont des substances notifiées par les industriels, dans le cadre du règlement CLP, comme irritant cutané (skin irrit 2) et reprotoxique de catégorie 2.

Les nonylphénols ont été quantifiés dans deux échantillons d'articles textiles issus de l'étude biomédicale à des concentrations comprises entre 10 et 41 mg/kg.

Les nonylphénols et octylphénols éthoxylés ont été quantifiés dans huit échantillons d'articles textiles issus de l'étude biomédicale à des concentrations comprises entre 33 et 710 mg/kg pour les NPEO/OPEO. Trois articles ne respectent pas la réglementation REACH puisque la somme des OPEO/NPEO/NP dépasse 100 mg/kg.

Les NPEO/OPEO ont été quantifiés six fois lors de l'étude sur les textiles neufs à des concentrations comprises entre 24 et 237 mg/kg. Parmi ces 6 échantillons, 2 ne respectent pas la réglementation REACH puisque la somme des OPEO et NPEO dépasse 100 mg/kg.

L'EcoLabel exclut la présence dans le produit textile final à plus de 25 mg/kg pour la somme des substances suivantes : 4-nonylphénol, 4-nonylphénol ramifié, octylphénol, 4-tert-octylphénol, APEO et leurs dérivés.

Les NPEO/NPEO sont utilisés tout au long du processus de fabrication des textiles d'habillement et il est donc impossible de déterminer à quelle étape ces substances sont libérées.

Ces substances n'ont pas de classification harmonisée sauf pour le 4-nonylphénol ramifié. Une restriction au niveau du règlement REACH quant à l'utilisation des NPEO dans les articles textiles sera effective à partir de février 2021. Elle implique une concentration maximale en NPEO de 0,01%w. **Cette restriction, de fait, diminuera l'usage des nonylphénols en amont réduisant l'exposition humaine à ces substances.**

L'étude de lavage réalisée sur les textiles neufs dans lesquels les NPEO ont été quantifiés, a montré que les NPEO/OPEO sont bien éliminés avec le lavage. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par le Danish EPA dans leur étude de 2013 qui montrait une baisse des concentrations en NP ou NPEO allant de 25 à 99,9% après lavage.

Il est donc recommandé de laver l'article avant sa première utilisation.

9.6 Parahydroxybenzoate de méthyle, éthyle et propyle (parabènes)

Les parahydroxybenzoate de méthyle et de propyle sont des substances notifiées par les industriels, dans le cadre du règlement CLP, comme irritant cutané de catégorie 2.

Le parahydroxybenzoate d'éthyle est une substance irritante cutanée de catégorie 2 et sensibilisante cutanée de catégorie 1 selon les notifications des industriels dans le cadre du règlement CLP.

Les parahydroxybenzoate de méthyle, éthyle et propyle (parabènes) ont été détectés dans 5 échantillons d'articles chaussants issus de l'étude biomédicale. Aucun des articles testés lors de l'étude des articles chaussants neufs ne contenait ces parabènes.

Il est rappelé que les parahydroxybenzoate de méthyle et d'éthyle sont soumis à des restrictions dans le règlement cosmétique (CE) n° 1223/2009 (à savoir 0,4 % (en acide) pour un ester et 0,8 % (en acide) pour les mélanges d'esters).

Deux hypothèses peuvent être émises quant à leur présence dans les articles chaussants :

- Les parabènes pourraient être inclus comme conservateur dans un produit lors de l'élaboration du cuir.
- Ou leur présence dans les articles chaussants issus de l'étude biomédicale pourrait être liée à une contamination extérieure plutôt qu'à une incorporation délibérée dans les articles.

Il conviendrait d'investiguer sur leur origine et d'étudier leur rôle dans la survenue des pathologies cutanées.

9.7 Hydroxytoluène butylé

L'hydroxytoluène butylé (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, BHT) est une substance notifiée par les industriels, dans le cadre du règlement CLP, comme toxique aigue de catégorie 4.

Le BHT a été détecté ou quantifié dans l'ensemble des articles chaussants analysés dans le cadre de l'étude biomédicale. Lorsqu'il est quantifié, les concentrations de BHT sont comprises entre 11 mg/kg et 71 mg/kg.

Le BHT a été détecté dans 3 articles chaussants neufs (concentration inférieure à 10 mg/kg) et quantifié dans 9 articles chaussants neufs à des concentrations comprises entre 11 et 57 mg/kg.

Le BHT a été extrait thermiquement dans 4 articles textiles issus de l'étude biomédicale (concentration maximale de 2 mg/kg) et dans onze articles textiles neufs (concentration maximale de 165 mg/kg).

Cette substance n'est actuellement pas classée mais selon le RMOA réalisé en 2014 par la France, dans le cadre de la réglementation REACh, cette substance est suspectée d'entraîner un effet perturbateur endocrinien de type thyroïdien.

Il conviendrait de suivre l'évolution de la réglementation REACh concernant cette substance.

9.8 2-Phénoxyéthanol

Le 2-phénoxyéthanol a été détecté et/ou quantifié dans l'ensemble des articles chaussants issus de l'étude biomédicale. Lorsqu'il est quantifié, les concentrations sont comprises entre 11,30 et 68 mg/kg. Il a aussi été détecté dans 7 articles chaussants neufs (concentrations inférieures à 10 mg/kg) mais dans aucun article textile neuf.

Cette substance a été quantifiée sept fois dans des articles textiles issus de l'étude biomédicale par thermodésorption (concentration maximale de 1,70 mg/kg).

Cette substance, notamment utilisée comme solvant dans la teinture ou le finissage des articles chaussants et textiles, est réglementée en tant qu'irritant oculaire (Eye irrit 2) selon le règlement CLP.

Elle ne peut être utilisée à plus de 1% dans les produits cosmétiques, comme conservateur, selon le règlement cosmétique (CE) n° 1223/2009.

Il conviendrait de restreindre sa présence dans les articles textiles et chaussants.

9.9 Cadmium et ses composés

Le cadmium est une substance cancérigène de catégorie 1B, mutagène de catégorie 2 et reprotoxique de catégorie 2 selon les notifications des industriels dans le cadre du règlement CLP.

Des dérivés du cadmium peuvent être utilisés comme colorants métallifères, mais seul le cadmium a été recherché.

Le cadmium a été quantifié dans deux articles textiles issus de l'étude biomédicale à des concentrations comprises entre 0,12 et 0,16 mg/kg.

La teneur en cadmium dans les polymères ou les revêtements métalliques est restreinte selon le règlement REACH à 0,01%w c'est-à-dire à 100 mg/kg. Le cadmium et certains de ses dérivés sont également inclus dans la liste candidate pour l'autorisation.

Les labels imposent des limites maximales de concentrations en cadmium extractible à ne pas dépasser (notamment 0,1 mg/kg pour le label Oeko-Tex®, et 0,1 mg/kg pour les textiles destinés aux enfants de moins de 3 ans pour l'Ecolabel).

Il conviendrait de restreindre la présence de cadmium et ses dérivés classés cancérigènes dans les articles textiles et chaussants à des concentrations aussi faibles que possible.

9.10 Nickel

Le nickel est une substance classée comme sensibilisant cutané de catégorie 1 et cancérigène de catégorie 2.

Le nickel a été quantifié dans quatre articles textiles issus de l'étude biomédicale à des concentrations comprises entre 2,3 et 23,5 mg/kg et ce dans des parties non métalliques des articles textiles. Il a également été quantifié une fois dans un fermoir d'un article chaussant issu de l'étude biomédicale (0,58 µg/cm²/semaine), ne respectant pas la restriction REACH (0,50 µg/cm²/semaine pour les accessoires métalliques en contact direct et prolongé avec la peau).

Dans deux cas textiles de l'étude biomédicale, les concentrations quantifiées de nickel ne respectaient pas les préconisations de certains labels⁴⁰ à savoir 4 mg/kg pour les articles en contact direct avec la peau pour le label Oeko-Tex® (1 mg/kg pour les textiles pour bébés) et entre 0,5 et 1 mg/kg pour les textiles pour enfants de moins de 3 ans selon l'Eco Label.

Il conviendrait de définir une limite réglementaire d'utilisation du nickel dans les articles textiles.

⁴⁰ GOTS : les résidus de nickel ne doivent pas dépasser 200 mg/kg.

9.11 2-Mercaptobenzothiazole

Cette substance est un sensibilisant cutané connu et classé comme tel.

Il n'est pas systématiquement cherché ou mesuré, notamment dans le cadre de l'obtention de labels (GOTS, Ecolabel, Oeko Tex®).

Cette substance a été quantifiée six fois dans des articles chaussants issus de l'étude biomédicale à des concentrations comprises entre 15 et 629 mg/kg. Elle a été quantifiée cinq fois dans des articles chaussants neufs à des concentrations comprises entre 28 et 250 mg/kg.

Le 2-mercaptobenzothiazole est principalement trouvé dans les parties élastiques ou dans les mousses des articles chaussants puisque cette substance est utilisée dans la fabrication du caoutchouc.

Compte tenu de la classification du 2-mercaptobenzothiazole, il conviendrait de restreindre ou signaler sa présence dans les articles chaussants.

9.12 Biocides

Quatre substances biocides ont été cherchées dans les articles chaussants : l'orthophénylphénol (OPP), le 2-(thiocyanomethylthio)-benzothiazole (TCMTB), le 4-chloro-3-méthylphénol (ou chlorocrésol) et l'octylisothiazolinone (OIT).

Deux ont été détectées et/ou quantifiées dans les articles chaussants : l'OPP et le 4-chloro-3-méthylphénol (ou chlorocrésol).

L'OPP a été détecté dans douze articles chaussants issus de l'étude biomédicale (c'est-à-dire à des concentrations inférieures à la limite de quantification de 40 mg/kg) et quantifié une fois à hauteur de 48 mg/kg dans un article en cuir.

La présence de 4-chloro-3-méthylphénol a été détectée (c'est-à-dire à des concentrations inférieures à la limite de quantification de 40 mg/kg) dans douze articles chaussants issus de l'étude biomédicale et quantifié une fois à hauteur de 54 mg/kg dans un article en cuir.

De plus, ces deux substances ont été quantifiées quatre fois dans des articles chaussants neufs en cuir (entre 45 et 135 mg/kg) pour l'OPP et cinq fois pour le 4-chloro-3-méthylphénol (entre 50 et 69 mg/kg).

Ces deux substances sont classées comme sensibilisant cutané (Skin sens 1 selon le règlement CLP) et sont autorisées comme substances biocides dans les articles en cuir. Le 4-chloro-3-méthylphénol est autorisé en TP 6 et TP 9 avec une concentration maximale respective de 3 à 5 g/kg et de 1,2 g de substance par kilo de cuir. L'OPP est autorisé en TP 6.

En ce qui concerne le cuir, le label Oeko-Tex® préconise des concentrations en OPP inférieures à 750 mg/kg pour le contact direct avec la peau (et pour des propriétés conservatrices et non biocides) et de 250 mg/kg pour les bébés. L'Ecolabel exclut l'utilisation de produits biocides dans les fibres.

Pour le 4-chloro-3-méthylphénol, le label Oeko-Tex® requiert des concentrations inférieures à 300 mg/kg dans les articles en cuir pour le contact direct avec la peau (et pour des propriétés conservatrices et non biocides) et de 150 mg/kg pour les bébés.

Il conviendrait de poursuivre la surveillance de ces substances.

9.13 Aniline

L'Aniline, est une substance classée comme cancérogène de catégorie 2 et sensibilisant cutané de catégorie 1.

Elle a été quantifiée trois fois dans les articles textiles à des concentrations comprises entre 10 et 65 mg/kg.

Il conviendrait de restreindre/interdire sa présence dans les articles textiles et chaussants quelle qu'en soit l'origine (dégradation de colorant ou ajout volontaire).

9.14 Formaldéhyde et para-*tert*-butylphénol

Le formaldéhyde a été quantifié dix fois dans les articles chaussants issus de l'étude biomédicale (jusqu'à 425 mg/kg) et cinq fois dans les articles chaussants neufs (jusqu'à 22 mg/kg).

La présence de cette substance dans les analyses, conjointement à la présence de para-*tert*-butylphénol peut être un signe de présence dans les articles chaussants de résine para-*tert*-butylphénol formaldéhyde. Le para-*tert*-butylphénol a été quantifié dans six articles chaussants issus de l'étude biomédicale (à des concentrations allant jusqu'à 152 mg/kg) et dans six articles chaussants neufs (à des concentrations allant jusqu'à 80 mg/kg). Cette substance est interdite dans les produits cosmétiques et est classée comme irritant cutané de catégorie 2 et reprotoxique de catégorie 2.

Le formaldéhyde est un cancérogène de catégorie 1B et un sensibilisant cutané 1B classé et reconnu comme tel. **Une restriction menée par la Commission Européenne dans le cadre du règlement REACH est actuellement en cours.**

Il conviendrait de substituer le para-*tert*-butylphénol dans les colles ou résines.

9.15 Drométrizole

Absorbeur UV, le drométrizole est une substance sensibilisante cutanée de catégorie 1B selon les notifications des industriels dans le cadre du règlement CLP. Des cas d'allergies ont été signalés suite aux ports de vêtements.

Le Drométrizole a été uniquement quantifié dans quatre articles chaussants issus de l'étude biomédicale à des concentrations comprises entre 11 et 50 mg/kg.

Il conviendrait de surveiller la survenue de réactions allergiques en lien avec la présence de drométrizole dans les articles textiles et chaussants.

9.16 Autres substances

Substances	Nombre de détection dans les articles chaussants neufs	Nombre de détection dans les articles textiles neufs	Nombre de détection dans les articles chaussants issus de l'étude biomédicale	Nombre de détection dans les articles textiles issus de l'étude biomédicale
3,3'-Diméthoxybenzidine	0	0	0	1/1
Benzidine	0	0	0	1/1
4-Aminoazobenzène	0	0	0	1/1
Dibutylétain	0	0	0	1/13
Alcool benzylique	0	1/25	8	0
1-Dodécanthiol	0	0	5	0
Triphénylphosphate	2	0	6	0
Colophane	4	0	6	0
Anthracène	0	0	0	10/21

Les substances citées dans le tableau ci-dessus n'ont été quantifiées qu'une seule fois dans les articles textiles issus de l'étude ou ont été uniquement détectés dans les articles chaussants.

Ces substances pourraient être impliquées dans la sensibilisation/irritation cutanée liées aux textiles d'habillement et articles chaussants. Ces substances n'ayant été quantifiées qu'une seule fois ou uniquement détectées, **il est recommandé de conduire des investigations afin de confirmer leur présence et de déterminer leur concentration dans les articles.**

L'intérêt d'un screening ne se limitant pas aux substances classées ou à usage connu dans de tels articles, notamment pour les articles chaussants est confirmé.

10 Incertitudes

Afin de pouvoir apprécier les limites de cette expertise, il convient d'analyser les sources d'incertitudes et les limites associées à la démarche mise en œuvre (Anses, 2017). Des incertitudes peuvent être présentes lors du processus de sélection et d'analyses des substances ainsi que dans l'étude biomédicale. L'analyse rapportée ici s'intéresse à ces différentes étapes. Elle s'intéresse en particulier aux choix pouvant conduire à une incertitude sur les conclusions en termes de recommandations. Le tableau ci-dessous liste, de manière structurée, les différentes sources d'incertitudes recensées.

Tableau 21 : Liste des incertitudes de l'expertise

Source de l'incertitude	Origine	Impact estimé sur les conclusions de l'expertise
Sélection des substances		
Prise en compte des rapports européens	-	Non prise en compte de familles de substances
Etude sur les textiles/articles chaussants neufs – Plan d'échantillonnage	1/ Hypothèse fondée sur le jugement d'experts 2 /Financement alloué à l'étude	Non prise en compte de familles de substances
Etude biomédicale		
Choix des substances analysées Pour les articles chaussants, seules certaines familles de substances ont été recherchées	Hypothèse fondée sur le jugement d'experts du laboratoire	Dans les conclusions des cas, sous estimation du nombre de cas d'allergie/irritation cutanée liés à ces substances ou Impossibilité de conclure.
Essais analytiques sur les articles chaussants Quantification non réalisée (40-50 % des substances)	Choix méthodologique	Impossibilité d'établir un lien entre la présence de la substance et les symptômes du patient
Essais analytiques sur les articles chaussants/textiles d'habillement Non quantification des substances	Limite analytique	Impossibilité d'établir un lien entre la présence de la substance et les symptômes du patient
Essais analytiques sur les articles chaussants et sur les articles textiles d'habillement Substances recherchées mais non détection des substances liée aux valeurs des limites de détection	Limite analytique	Sous estimation du nombre de substances allergisantes/irritantes cutanées dans le cas où les substances ne sont pas détectées
Essais analytiques Méthodes analytiques non développées (Thiurams, Thiocarbamates)		Non détection/quantification de substances – Sous estimation du nombre de substances allergisantes/irritantes cutanées
Tests épicutanés avec l'article	Limites de performance des tests épicutanés	Sur ou sous estimation du résultat

Source de l'incertitude	Origine	Impact estimé sur les conclusions de l'expertise
Choix de la population Seuls les adultes ont été intégrés dans l'étude biomédicale.	Hypothèse fondée sur l'obtention de l'accord du CPP pour la mise en place de l'étude biomédicale était moins contraignante si les enfants n'étaient pas inclus.	Sous estimation du nombre de cas d'allergie/irritation cutanée
Interprétation sur le lien entre analyse et symptomatologie du patient : Contamination externe	Contamination de l'article de part leur utilisation	Lien difficile à établir entre l'article et les symptômes du patient
Recrutement des médecins investigateurs : Participation volontaire des médecins Médecins ayant une consultation hospitalière obligatoire	Choix validé par le comité de protection des personnes (CPP)	Sous estimation du nombre de cas d'allergie/irritation cutanée Couverture non homogène du territoire français pour l'inclusion des patients
Profils toxicologiques		
Recherche des données toxicologiques non exhaustives	1/ Délais d'instruction de la saisine 2/ Disponibilité des données	Sous estimation des effets potentiels de certaines substances

11 Conclusions et recommandations du Comité d'Experts Spécialisés « produits de consommation »

Cette saisine visait à réaliser un état des lieux des connaissances sur les substances chimiques irritantes et/ou sensibilisantes cutanées susceptibles d'être présentes dans les articles chaussants et textiles d'habillement.

L'analyse des études européennes sur le sujet a permis d'identifier une grande diversité de substances pouvant être présentes dans les articles chaussants et/ou d'habillement et pouvant être mises en cause dans les cas d'allergies/irritations cutanées. Des actions européennes sont d'ailleurs actuellement en cours dans le cadre du règlement REACH en vue de limiter l'exposition des consommateurs à ces substances : un projet de restriction des substances classées sensibilisantes ou irritantes cutanées selon le règlement CLP présentes dans les textiles et les articles en cuir (cf. 2.9.2) et une proposition de restriction conduite par la Commission Européenne relative aux substances cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques de catégorie 1A et 1B (Cf. 2.9.1).

Deux études sur des articles chaussants et textiles d'habillement neufs ont été conduites, dans le cadre de cette saisine, afin d'ajuster les familles de substances à chercher dans l'étude biomédicale par rapport à celles identifiées dans la bibliographie.

L'étude biomédicale a permis :

- de mettre en place une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée signalés par les médecins spécialistes, permettant d'avancer dans la connaissance des substances en cause.
- de vérifier, dans certains cas, la présence (ou l'absence) de ces substances dans les articles chaussants et/ou d'habillement et de faire le lien avec une possible allergie ou irritation cutanée chez le patient. Par exemple, le DMFu, plusieurs colorants allergènes, qui ont été spécifiquement cherchés, n'ont jamais été trouvés dans certains articles analysés.
- de confirmer la présence de substances CMR de catégorie 1A-1B : formaldéhyde, para-tert-butylphénol, chrome VI, nickel dans des articles chaussants ; 3,3'-diméthoxybenzidine, benzidine, 4-amino-azobenzène, HAP, nickel, chrome VI et cadmium dans des textiles d'habillement,
- d'identifier des articles présentant des non conformités aux réglementations en vigueur.
- de relever l'absence de méthodes d'analyse des substances pour les thiurams, les thiourées et les dithiocarbamates.
- de confirmer que les seuils réglementaires ne protègent pas de l'élicitation, notamment dans le cas du chrome VI.

L'expertise a permis :

- d'établir une liste des substances d'intérêt :
 - o pour les articles chaussants, il s'agit de : formaldéhyde, 2-phénoxyéthanol, para-tert-butylphénol, drométrizole/drométrizole trisiloxane, chrome VI, orthophénylphénol,

hydroxytoluène butylé, 2-mercaptobenzothiazole, benzoate de benzyle, nickel, 4-chloro-3-méthylphénol, colophane, alcool benzylique, 1-dodécanthiol, phosphate de triphényle, hydroxybenzoates de méthyle, d'éthyle et de propyle.

- pour les articles textiles, il s'agit de l'aniline, de la 1,4-paraphénylène diamine, de la 3,3'-diméthoxybenzidine, du 4-aminoazobenzène, de la benzidine, des NP/NPEO/OPEO, de certains colorants (CI Disperse yellow 23 et CI Disperse Orange 37/76), de l'anthracène, du nickel, du chrome, des dérivés du cadmium et du dibutylétain.
- d'identifier ou de confirmer la présence de plusieurs substances préoccupantes : par exemple, la 1,4-paraphénylène diamine, l'aniline, le benzoate de benzyle ont été quantifiés sans que leur origine n'ait été identifiée.
- de mettre en évidence des substances connues pour leur caractère sensibilisant qui ne sont pas systématiquement recherchées telle que la 1,4-paraphénylène diamine. Ainsi, la labellisation ne permet pas de garantir l'absence de substances préoccupantes.
- de confirmer la nécessité d'un lavage avant le port des vêtements, notamment pour l'élimination des nonylphénols et nonylphénols éthoxylates.
- de souligner la présence de substances dans l'article dont l'origine pourrait être liée au conditionnement, au stockage ou au transport.
- d'identifier la présence d'acétophénone azine retrouvée dans différents types d'articles, et dont l'origine n'est pas connue. L'absence de connaissance sur la toxicité de cette substance a motivé la réalisation d'essais toxicologiques en cours.

Sur la base des conclusions, le CES émet les recommandations suivantes.

Recommandations par substances

- 1,4-paraphénylène-diamine : il conviendrait de rechercher systématiquement cette substance quelle que soit son origine et de limiter au maximum sa présence dans les articles textiles et chaussants.
- Benzoate de benzyle : il conviendrait d'évaluer l'implication éventuelle de cette substance dans la survenue des dermatites de contact à un article textile ou chaussant en matériau textile.
- Chrome VI :
 - un étiquetage informatif sur la présence de ce composé dans les articles faciliterait la prévention secondaire (information du consommateur),
 - un abaissement du seuil réglementaire dans les articles en cuir limiterait l'apparition de lésions chez les patients déjà sensibilisés.
- Colorants :
 - il conviendrait d'acquérir des données toxicologiques pour le CI Disperse Orange 37/76 et le CI Disperse Yellow 23.
 - parmi les trois colorants quantifiés dans l'étude biomédicale (CI Disperse Brown 1, CI Disperse Yellow 14 et CI Disperse Yellow 42), des patch-tests complémentaires sont actuellement en cours afin de vérifier leur rôle dans la survenue de la dermatite de contact chez les patients concernés.

- Alkylphénols et Alkylphénols éthoxylés :
 - Une restriction de l'utilisation des NPEO dans les articles textiles sera effective à partir de février 2021. Elle implique une concentration maximale en NPEO de 0,01%w. Cette restriction, de fait, diminuera l'usage des nonylphénols en amont réduisant l'exposition humaine à ces substances.
 - Il est recommandé de laver l'article avant sa première utilisation afin de diminuer la concentration de ces substances.
- Parahydroxybenzoate de méthyle, éthyle et propyle (parabènes) : Il conviendrait d'investiguer sur leur origine et d'étudier leur rôle dans la survenue des pathologies cutanées.
- Hydroxytoluène butylé : Il conviendrait de suivre l'évolution de la réglementation Reach concernant cette substance.
- 2-Phénoxyéthanol : Il conviendrait de restreindre sa présence dans les articles textiles et chaussants.
- Cadmium et ses composés : Il conviendrait de restreindre la présence de cadmium et ses dérivés classés cancérigènes dans les articles textiles et chaussants.
- Nickel : Il conviendrait de définir une limite réglementaire d'utilisation du nickel dans les articles textiles.
- 2-Mercaptobenzothiazole : compte tenu de la classification de cette substance, il conviendrait de restreindre ou signaler sa présence dans les articles chaussants.
- Biocides : Il conviendrait de poursuivre la surveillance de l'orthophénylphénol (OPP), le 2-(thiocyanométhylthio)-benzothiazole (TCMTB), le 4-chloro-3-méthylphénol (ou chlorocrésol) et l'octylisothiazolinone (OIT).
- Aniline : Il conviendrait de restreindre/interdire sa présence dans les articles textiles et chaussants quelle qu'en soit l'origine (dégradation de colorant ou ajout volontaire).
- Formaldéhyde et para-tert-butylphénol : Une restriction menée par la Commission Européenne dans le cadre du règlement Reach est actuellement en cours pour le formaldéhyde. Il conviendrait de substituer le para-tert-butylphénol dans les colles ou résines.
- Drométrizole : Il conviendrait de surveiller la survenue de réactions allergiques en lien avec la présence de drométrizole dans les articles textiles et chaussants.
- Autres substances : la 3,3'-Diméthoxybenzidine, la benzidine, la 4-Aminoazobenzène, le dibutylétain, l'alcool benzylique, le 1-dodécanthiol, le triphénylphosphate, la colophane et l'anthracène pourraient être impliquées dans la sensibilisation/irritation cutanée liées aux textiles d'habillement et articles chaussants. Ces substances n'ayant été quantifiées qu'une seule fois ou uniquement détectées, il est recommandé de conduire des investigations afin de confirmer leur présence et de déterminer leur concentration dans les articles.

Recommandations pour le milieu médical concernant le protocole de l'étude biomédicale

Cette première étude biomédicale était exploratoire. Après un premier bilan, il a été décidé de prolonger cette étude (2017-2018). Une deuxième phase de l'étude a ainsi démarré en octobre

2017 qui prendra fin en octobre 2018. Des améliorations ont été apportées au protocole de l'étude exploratoire telles que :

- L'augmentation du nombre de médecins participant à l'étude,
- L'élargissement du champ de l'étude pour inclure le linge de lit et de toilette,
- L'augmentation du nombre de cas à inclure,
- L'augmentation de la durée de l'étude.

Les experts recommandent par ailleurs **la pérennisation** du dispositif de recherche de l'imputabilité des cas de dermatites aux articles chaussants et textiles d'habillement.

A cette fin, trois axes d'amélioration ont été identifiés :

- Une meilleure prise en charge initiale du patient avec un recours rapide aux spécialistes (médecins dermato-allergologues) grâce à une optimisation de la couverture territoriale de l'étude biomédicale. L'inclusion des médecins dermato-allergologues hors centres hospitaliers permettra d'atteindre cet objectif.
- En complément de la prise en charge médicale, la mise en place d'un circuit d'acheminement et d'analyse des articles suspectés.
- Une diffusion de l'information auprès du milieu médical et scientifique, concernant l'existence de ce protocole d'étude.

Ce protocole devrait être intégré dans les systèmes de vigilance régionaux (Réseau régional de vigilance et d'appui-RREVA) et nationaux (Anses, DGS) et de surveillance (direction départementale de la protection des populations-DDPP, DGCCRF).

Dans le cadre d'analyses de textiles et d'articles chaussants, la recherche de substances ne devrait pas se limiter uniquement aux substances soumises à réglementation, ni à la détection/quantification de substances ayant des seuils réglementairement définis.

Recommandations à destination des responsables de la mise sur le marché

Les experts du CES recommandent que les responsables de la mise sur le marché s'assurent de l'absence de substances sensibilisantes ou irritantes cutanées à des niveaux susceptibles d'entraîner des effets sur la santé du consommateur (ajoutées volontairement, ou bien issues de la fabrication ou de la contamination lors du stockage et/ou du transport). Pour ce faire, la liste de substances définie en annexe 1 servira de base pour ces analyses. Si l'absence de substances irritantes ou sensibilisantes cutanées ne peut être garantie, il convient de réduire autant que possible leur présence dans les articles et *a minima* les mentionner sur l'étiquetage.

Les experts du CES incitent les responsables de la mise sur le marché à mieux connaître la composition exacte de leurs produits et à fournir les informations aux médecins en cas d'effet indésirable. Dans cet objectif, en lien avec certains cas de l'étude biomédicale (toujours en cours d'investigation), il semblerait pertinent que des analyses complémentaires par extraction thermique

soient envisagées afin d'identifier des marqueurs ou des produits de dégradation de substances ajoutées intentionnellement ou issues des procédés de fabrication.

Recommandations à destination des laboratoires d'analyses

Les normes de mesure actuellement en vigueur permettent de chercher et quantifier certaines substances connues comme étant sensibilisantes ou irritantes cutanées. Cependant, les seuils définis dans ces normes ne permettent pas toujours de protéger de l'élicitation les personnes déjà sensibilisées à une substance. Or, dans certains cas, les seuils réglementaires sont fixés en fonction des seuils analytiques disponibles lors de l'élaboration des normes. Aussi, les experts du CES recommandent de questionner les laboratoires sur leur capacité à diminuer les seuils de détection et de quantification existants.

Recommandations à destination des consommateurs

Il conviendrait de rappeler au consommateur l'importance de laver tous article textile d'habillement en contact avec la peau avant de les porter pour la première fois, en suivant les recommandations de lavage formulées par le fabricant. Une campagne d'information pourrait ainsi être menée par les acteurs nationaux.

Recommandations à destination des pouvoirs publics

Les experts du CES soulignent le fait que de nombreuses substances, dont l'usage est restreint ou interdit au titre du règlement Reach, sont présentes dans des articles chaussants ou textiles d'habillement. Ainsi, les experts du CES rappellent l'utilité des contrôles au niveau de la filière des textiles et des articles chaussants afin d'éviter la présence, sur le marché français, d'articles non conformes à la réglementation et recommande de maintenir a minima une telle pression de contrôle.

Les experts recommandent la révision des seuils réglementaires déjà existants, au titre du règlement Reach, pour le chrome VI et le nickel. Ils recommandent également la détermination de seuils réglementaires pour les substances suivantes : 1,4-paraphénylène diamine, 2-phénoxyéthanol, cadmium, 2-mercaptobenzothiazole, aniline, drométrizole.

Les experts du CES recommandent qu'une campagne d'information du consommateur sur l'importance du lavage des vêtements avant leur port initial soit mise en place.

Les experts du CES recommandent que la présence de substances sensibilisantes cutanées soit mentionnée systématiquement sur l'emballage et/ou l'étiquette des articles chaussants ou textiles d'habillement.

Les experts du CES incitent à l'adoption, au niveau européen, de la restriction en cours au niveau européen concernant les substances CMR utilisées dans les articles textiles.

Les experts du CES recommandent que l'exigence de la mise à disposition de la composition (incluant les substances ajoutées volontairement, bien issues de la fabrication ou de la contamination lors du stockage et/ou du transport), soit étendue aux articles, de manière semblable à ce qui est prévu pour les mélanges par le dispositif de toxicovigilance.

**Date de validation du rapport d'expertise collective par le comité d'experts spécialisé :
21 décembre 2017**

Signature :



Maisons-Alfort, le 15/01/2018,

Au nom des experts du CES
« Évaluation des risques liés aux articles et produits de consommation »,
M Luc Belzunces
Président du CES

12 Bibliographie

12.1 Publications

Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset). 2010. Les nanomatériaux : évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement.

Ali I., Reed J., Cooper S. 2-monomethylol phenol: An unusual cause of allergic contact dermatitis to footwear and sporting equipment. *British Journal of Dermatology* 2009 161 SUPPL. 1 (84-85)

Anses. 2017. Illustrations et actualisation des recommandations pour l'évaluation du poids des preuves et l'analyse d'incertitudes à l'ANSES.

Bourrain J.-L. 2016. Allergie aux textiles vestimentaires et chaussures. Journée du GERDA.

Bundesinstitut für Risikobewertung (041/2012). Introduction to the problems surrounding garment textiles. 30p.

Cannavo A.B. Shoe contact dermatitis *Contact Dermatitis* 2010 63 SUPPL. 1 (93-)

Danish Ministry of the Environment (129/2014). Survey of selected allergenic, disperse dyes in clothes. Copenhagen : Danish EPA.57p.

Danish Ministry of the Environment (120/2013). Survey and environmental and health assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in textiles. Copenhagen : Danish EPA. 78p.

Danish Ministry of the Environment (128/2014). Survey and environmental and health assessment of biocidal active substances in clothing. Copenhagen : Danish EPA.62p.

Danish Ministry of the Environment (24/2003). Antibacterial compounds in clothing articles. Roskilde : Danish EPA.29p.

Danish Ministry of the Environment (136/2015). Polyfluoroalkyl substances (PFASs) in textiles for children. Copenhagen : Danish EPA.

Febriana SA, Soebono H, Coenraads PJ, Schuttelaar ML. Contact allergy in Indonesian patients with foot eczema attributed to shoes. *J Eur Acad Dermatol Venereol*. 2015 Aug;29(8):1582-9. doi: 10.1111/jdv.12951. Epub 2015 Jan 30.

Geier J, Schnuch A, Frosch P J. Contact allergy to dichromate in women. *Dermatol Beruf Umwelt* 2000; 48: 4–10.

Giménez-Arnau AM. How to recognize and study shoe contact dermatitis, an old and new source of contact allergy. *Contact Dermatitis* 2016 75 Supplement 1 (32-33).

Giusti F, Massone F, Bertoni L, Pellacani G et Seidenari S. 2003. "Contact Sensitization to Disperse Dyes in Children." *Pediatric Dermatology* 20 (5): 393–97.

- Hunasehally RYP, Hughes TM, Stone NM. 2010. Nine years' experience of patch-testing to investigate footwear allergic contact dermatitis: Can the distribution of rash help predict the cause of the dermatitis or the allergens involved? *British Journal of Dermatology*. 163 SUPPL. 1 (79).
- Isaksson M, Ryberg K, Goossens A, Bruze M. 2015. "Recommendation to Include a Textile Dye Mix in the European Baseline Series: INCLUSION OF A TEXTILE DYE MIX." *Contact Dermatitis* 73 (1): 15–20. doi:10.1111/cod.12400.
- Hamann D., Kishi P., Jellensen M.S., Hamann C.R., Thyssen J.P. Leather may be source of consumer cobalt exposure *Contact Dermatitis* 2014 70 SUPPL. 1 (114-115).
- INERIS – Cobalt et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS–DRC-02-25590-02DF55.doc. Version N° 2-1avril 2006.
- Joint Reseach Centre. (2007). European survey on the release of formaldehyde from textiles. Ispra : JRC. 60p.
- Kemi (3/13). Hazardous chemicals in textiles-report of a government assignment. Stockholm, Swedish Chemicals Agency. 114p.
- Kemi.(2014) Chemicals in textiles – Risks to human helth and the environment. Report from a government assignment. Stockholm. Swedish Chemicals Agency. 142p.
- Kemi (2016). Hazardous chemical substances in textiles- proposals for risk management measures. Report from a government assignment. Stockholm. Swedish Chemicals Agency. 67p.
- Lazzarini R, Duarte I, Marzagao C. Contact dermatitis of the feet. A study of 53 cases. *Dermatitis*. 2004;15:125–130.
- Lejding T, Mowitz M, Bruze M, Isaksson M, Svedman C, Zimerson E, Engfeldt M. A retrospective investigation of chromate allergy in Southern Sweden. *Contact Dermatitis* 2016 75 Supplement 1 (38)
- Lisi, Paolo, Luca Stingeni, Antonio Cristaudo, Caterina Foti, Paolo Pigatto, Massimo Gola, Donatella Schena, Monica Corazza, and Leonardo Bianchi. 2014. "Clinical and Epidemiological Features of Textile Contact Dermatitis:an Italian Multicentre Study: TEXTILE CONTACT DERMATITIS IN ITALY." *Contact Dermatitis* 70 (6): 344–50. doi:10.1111/cod.12179.
- Malinauskiene L, Bruze M, Ryberg K, Zimerson E, Isaksson M. 2013. "Contact Allergy from Disperse Dyes in Textiles-a Review." *Contact Dermatitis* 68 (2): 65–75. doi:10.1111/cod.12001.
- Matthys E, Zahir A, Ehrlich A. Shoe allergic contact dermatitis. *Dermatitis* 2014; 25: 163–171.
- Nardelli A, Taveirne M, Drieghe J, Carbonez A, Degreeef H, Goossens A. The relation between the localization of foot dermatitis and the causative allergens in shoes: a 13-year retrospective study. *Contact Dermatitis* 2005; 3: 201–206.
- RIVM. (2014-0155). Hazardous substances in textile products. Bilthoven : RIVM, 64 p.
- RIVM. (320104010/2010). Consumer exposure to chemicals in the indoor environment. A specific focus on chemicals from textile products. Bilthoven : RIVM, 47p.
- RIVM. (320029001/2011) Nanomaterials in consumer products. Detection, characterization and interpretation. Bilthoven : RIVM, 94 p.

- RPS (2013). Study on the link between allergic reactions and chemicals in textile products. European Commission DG Enterprise and Industry. Delft. 99p.
- Ryberg, K, J Bråred-Christensson, M Engfeldt, M Isaksson, M Lindberg, M Matura, B Stenberg, C Svedman, and M Bruze. 2015. "Patch-testing with a Textile Dye Mix in Two Concentrations – A Multicentre Study by the Swedish Contact Dermatitis Research Group." *Acta Dermato Venereologica* 95 (4): 427–31. doi:10.2340/00015555-1956.
- Ryberg, K, A Goossens, M Isaksson, B Gruvberger, E Zimerson, and M Bruze. 2011. "Patch-testing with a Textile Dye Mix in a Baseline Series in Two Countries." *Acta Dermato Venereologica* 91 (4): 422–27. doi:10.2340/00015555-1098.
- Ryberg, Kristina, Tove Agner, Klaus E. Andersen, Andreas Bircher, Thomas Diepgen, Caterina Foti, Ana Giménez-Arnau, et al. 2014. "Patch-testing with a Textile Dye Mix - a Multicentre Study." *Contact Dermatitis* 71 (4): 215–23. doi:10.1111/cod.12244.
- Samuelsson K, Bergstrom MA, Jonsson CA, Westman G, Karlberg AT. Diphenylthiourea, a common rubber chemical, is bioactivated to potent skin sensitizers. *Chem Res Toxicol* 2011; 24: 35–44.
- Schuttelaar ML, Meijer J, Engfeldt M, Lapeere H, Goossens A, Bruze M, Bergendorff O. 2016. Allergic contact dermatitis to dimethylthiocarbamylbenzothiazole sulfide in canvas shoes: In search of the culprit allergen. *Contact Dermatitis*. 75 Supplement 1 (55-)
- Seidenari S, Mantovani L, Manzini BM, Pignatti M. 1997. "Cross-sensitizations Between Azo Dyes and Para-amino Compound. A Study of 236 Azo-dye-sensitive Subjects." *Contact Dermatitis* 36 (2): 91–96.
- Slodownik, Dan, Jason Williams, Bruce Tate, Mei Tam, Jennifer Cahill, Kathryn Frowen, and Rosemary Nixon. 2011. "Textile Allergy - the Melbourne Experience." *Contact Dermatitis* 65 (1): 38–42. doi:10.1111/j.1600-0536.2010.01861.x.
- Sousa-Basto, A., and A. Azenha. 1994. "Textile Dye Mixes: Useful Screening Tests for Textile Dye Allergy." *Contact Dermatitis* 30 (3): 189.
- Trattner A, Farchi Y, David M. Shoe contact dermatitis in Israel. *Am J Contact Dermat* 2003: 14: 12-14.
- Baseline Series and Extensions to It from the 'European Surveillance System on Contact Allergy' Network, 2007-2008." *Contact Dermatitis* 67 (1): 9–19. doi:10.1111/j.1600-0536.2012.02070.x.
- Uter, Wolfgang, Johannes Geier, Holger Lessmann, and Björn M. Hausen. 2001. "Contact Allergy to Disperse Blue 106 and Disperse Blue 124 in German and Austrian Patients, 1995 to 1999." *Contact Dermatitis* 44 (3): 173–77.
- Uter, Wolfgang, Stephan Hildebrandt, Johannes Geier, Axel Schnuch, and Holger Lessmann. 2007. "Current Patch-test Results in Consecutive Patients with, and Chemical Analysis of, Disperse Blue (DB) 106, DB 124, and the Mix of DB 106 and 124." *Contact Dermatitis* 57 (4): 230–34.

Warshaw EM, Schram SE, Belsito DV, et al. Shoe allergens: retrospective analysis of cross-sectional data from the North American Contact Dermatitis Group, 2001–2004. *Dermatitis* 2007; 18: 191–202.

12.2 Normes

NF X 50-110 (mai 2003) Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise. AFNOR (indice de classement X 50-110).

ISO/TR 16178 : 2012 – Chaussures -- Substances critiques potentiellement présentes dans la chaussure et les composants de chaussures

FD EN/TR 16741 (mai 2016) – Textiles et produits textiles – Guide sur les conséquences environnementales et sur la santé liées aux substances chimiques présentes dans les produits textiles destinés à l'habillement, aux textiles d'intérieur et à l'ameublement.

NF EN 14362-1 : 04-2012

NF EN ISO 14184-1 : Textiles dosage du formaldéhyde partie 1.

NF EN ISO 105E04 : Textiles- Essais de solidité des coloris

GB 18401-2016 : National general safety technical code for textile products

12.3 Législation et réglementation

Règlement n° 528/2012 du Parlement européen et du Conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides

Règlement n° 1007/2011 du Parlement européen et du Conseil du 27 Septembre 2011 relatif aux dénominations des fibres textiles et à l'étiquetage et au marquage correspondants des produits textiles au regard de leur composition en fibres, et abrogeant la directive 73/44/CEE du Conseil et les directives 96/73/CE et 2008/121/CE du Parlement européen et du Conseil

Règlement n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques

Règlement n°850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 Avril 2004 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE

Décret n° 96-477 du 30 mai 1996 relatif à l'étiquetage des matériaux utilisés dans les principaux éléments des articles chaussants proposés à la vente au consommateur

Décret n° 2010-29 du 8 janvier 2010 portant application de l'article L. 214-1 du code de la consommation à certains produits en cuir et à certains produits similaires

Décision 2009/567/CE de la Commission du 9 juillet 2009 établissant les critères d'attribution du label écologique communautaire aux produits textiles

Décision 2009/563/CE de la Commission du 9 juillet 2009 établissant les critères d'attribution du label écologique communautaire aux articles chaussants

Directive 73/44/CE du Conseil du 23 février 1973 concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives à l'analyse quantitative de mélanges ternaires de fibres textiles

Directive 96/73/CE du Parlement européen et du conseil du 16 décembre 1996 relative à certaines méthodes d'analyse quantitative de mélanges binaires de fibres textiles

Directive 2008/121/CE du Parlement européen et du conseil du 14 janvier 2008 relative aux dénominations textiles

Règlement (UE) n° 344/2013 de la Commission du 4 avril 2013 modifiant les annexes II, III, V et VI du règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement Européen et du Conseil relatif aux produits cosmétiques restreint son utilisation

12.4 Sites internet

Blue Sign : <https://www.bluesign.com/>

Oeko-Tex : <https://www.oekotex.com>

Nordic Ecolabel : <http://www.nordic-ecolabel.org/>

GOTS : <http://www.global-standard.org/fr/>

ZDHC : <https://www.roadmaptozero.com>

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine

2014 -SA- 0 2 3 7



COURRIER ARRIVE
12 NOV. 2014
DIRECTION GENERALE

Ministère de l'économie, de l'industrie et du numérique

Direction générale de la concurrence,
de la consommation et de la répression des fraudes

Ministère des affaires sociales, de la santé et des droits des femmes

Direction générale de la santé

Paris, le - 6 NOV. 2014

La Directrice générale de la concurrence, de la
consommation et de la répression des fraudes

Le Directeur général de la santé

à

Monsieur le Directeur général de l'Agence nationale de
sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement
et du travail,
27-31 avenue du Général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex

Objet : Saisine relative à la sécurité des articles chaussants et textiles d'habillement¹**PJ :**

- formulaire de saisine
- annexe 1 : synthèse des substances recherchées ou détectées dans les articles chaussants et textiles
- annexe 2 : bilan des analyses concernant les articles chaussants
- annexe 3 : bilan des analyses concernant les articles textiles

Veillez trouver ci-joint une saisine relative à la sécurité des articles chaussants et textiles d'habillement en matière de risque d'allergie ou d'intolérance par contact cutané.

Cette problématique, qui fait l'objet de plaintes et de signalements de consommateurs, parfois relayés par les médias, nous semble en effet mériter des approfondissements en matière d'analyse des risques, compte tenu du nombre de substances chimiques pouvant être utilisées dans la fabrication et le transport, et du danger potentiel lié à ces substances qui, pour la plupart d'entre elles, ne sont pas réglementées vis-à-vis de ce type d'usage.

L'expertise de l'ANSES est plus particulièrement souhaitée aux fins :

- d'identifier les substances chimiques irritantes ou sensibilisantes cutanées, réglementées ou non, susceptibles d'être présentes dans les articles chaussants et textiles. Nous joignons à la présente les listes des substances les plus couramment détectées par le Service commun des

¹ Les articles chaussants concernés par la saisine sont définis par le décret n°96-477 du 30 mai 1996 relatif à l'étiquetage des matériaux utilisés dans les principaux éléments des articles chaussants proposés à la vente au consommateur. Les articles d'habillement sont définis par le règlement n°1007/2001 du parlement européen et du conseil du 27 septembre 2011 relatif aux dénominations des fibres textiles et à l'étiquetage et au marquage correspondants. Ne sont pris en compte dans le cadre de la saisine que les vêtements susceptibles d'être en contact avec la peau, à l'exclusion des articles textiles d'ameublement, des articles textiles ménagers (torchons, serviettes, nappes...) et autres. Les EPI (équipements de protection individuelle) ne sont pas concernés par la saisine.

laboratoires (SCL) en matière d'articles textiles et chaussants sur la période 2012-2014 (cf. annexes 1, 2 et 3), ces listes n'ayant pas de caractère exhaustif ;

- de réaliser un état des lieux des connaissances sur les risques présentés par ces substances ;
- de formuler des recommandations en matière de fabrication et, le cas échéant, de conservation pendant le transport, en se plaçant du point de vue du consommateur final ;
- de rendre un avis sur l'opportunité de limiter l'utilisation de certaines substances identifiées ;
- de proposer une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée signalés par les médecins spécialistes, permettant d'avancer dans la connaissance des substances en cause.

Nous vous remercions de nous préciser le ou les comités d'experts spécialisés qui seront saisis du dossier.

Le rapport final sur cette saisine est attendu dans le délai de 12 mois.

La directrice générale de la DGCCRF



Nathalie HOMOBONO

Le directeur général de la santé



Benoit VALLET

Annexe 2 : Commentaires français sur la proposition de restriction REACH (substances CMR dans les textiles)



Paris, 21 mars 2016

NOTE DES AUTORITÉS FRANÇAISES

Objet : Réponse des Autorités françaises à la consultation publique de la Commission sur la restriction des substances classées CMR 1A et 1B dans les textiles

PJ : Annexe 1 : Table-Sub to be added in the restriction list according FR;

Annexe 2: Table-Substances. FR agree on restrictions.

Les autorités françaises remercient la Commission pour ce projet de restriction des substances classées CMR 1A et 1B, au titre du règlement CLP, dans les textiles selon l'article 68(2) du règlement REACH.

Les autorités françaises approuvent la mise en oeuvre de la procédure de restriction définie par l'article 68(2) du règlement REACH, que le co-législateur a mise en place pour protéger les consommateurs spécifiquement vis-à-vis des articles libérant des substances CMR.

Les autorités françaises considèrent qu'il s'agit d'un moyen efficace pour protéger la population, puisque cette procédure permet de réglementer des substances dont les propriétés intrinsèques de danger sont déjà bien connues et très préoccupantes, et dont l'exposition est réelle pour le consommateur, présentant un risque bien identifié. Cette procédure est vertueuse puisqu'elle juge prioritaires les risques pour le consommateur.

Considérant le champ d'application de la proposition de restriction, les autorités françaises approuvent le fait que celui-ci se base sur la définition d'un article textile au titre du règlement européen sur le textile n° 1007/2011 (« article composé d'au moins 80% en poids de fibres textiles ou article contenant une partie composée d'au moins 80% en poids de fibres textiles »).

En particulier, le champ d'application de cette proposition de restriction exclut les jouets, excepté ceux qui contiennent au moins 80% de fibres textiles ou une partie contenant au moins 80% de fibres textiles, en accord avec la définition énoncée ci-dessus.

Les autorités françaises considèrent cependant que, parmi les exclusions du champ d'application, il convient d'ajouter les articles textiles de seconde main, réutilisés tels quels ou recyclés pour une réutilisation toute autre, qui ont déjà été libérés après plusieurs lavages toutes les substances nocives qu'ils contenaient et n'ont donc pas à être soumis à cette restriction.

Considérant les substances à inclure dans la proposition de restriction, un tableau est présent en annexe, répertoriant les substances supplémentaires à inclure dans le champ de la restriction, et un tableau de substances pour lesquelles nous confirmons l'intérêt d'une restriction, conformément au travail mené par l'agence nationale de sécurité sanitaire, de l'environnement, du travail et de l'alimentation.

Annexe 1

Public consultation on a possible restriction of hazardous substances (CMR 1A and 1B) in textile articles and clothing for consumer use under Article 68(2) of Regulation EC No 1907/2006 (REACH) – Table for responses

	Name of substance	CAS/EC number	Chemical group	Comments on presence/absence in textile and clothing articles and in non-textile (parts of) clothing articles and accessories (including imported articles). Questions 3.1, 3.3, 3.5, 3.7, 3.8	Comments on function of the substance. Questions 3.2, 3.5	Comments on concentration limit and enforceability. Question 3.9, 3.10	Comments on socio-economic elements. Questions 3.4, 3.6, 3.11	Is the information confidential (Yes/No)?
1	Dibutyltin laurate	7758-7						No
2	Dibutyl oxide	818-08-6						
3	Triethyl phosphate							
4	Antimony trioxide	1309-64-4			Flame retardant			
5	2-methoxyethanol	109-86-4						
6	1,2-methoxyethane	110-71-4						
7	1,2-bis(2-methoxyethoxy)ethane	112-49-2						
8	Boric oxide	1303-86-2						
9	Disodium tetraborate pentahydrate	112-49-2						
10	octaBDE	32536-52-0						
11	PFO5	1763-23-1			Un-smear			
12	PFOA	335-67-1			Un-smear			

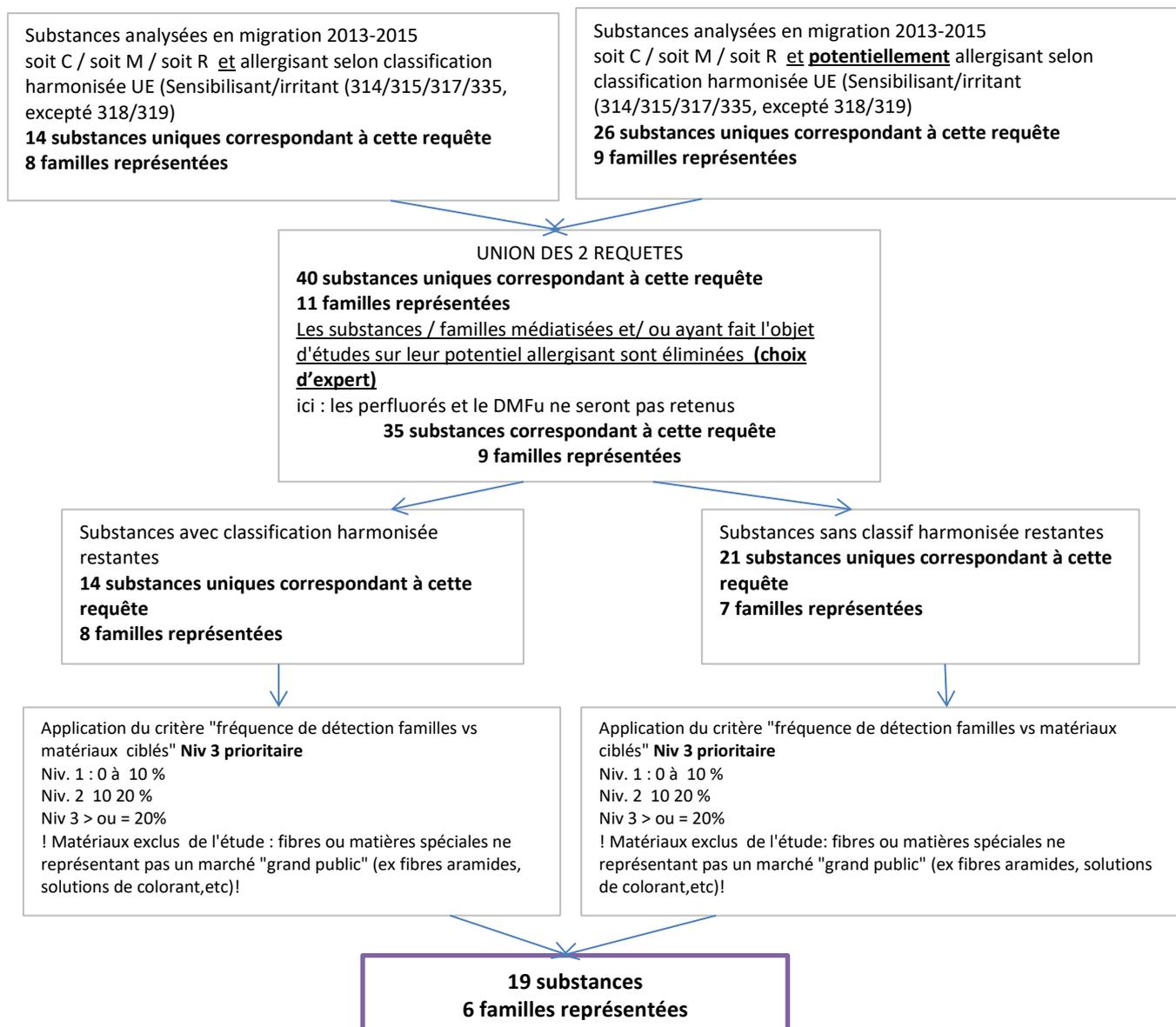
13	Tributyl phosphate	126-73-8					Flame retardant	
14	tris (2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl) phosphate	13674-87-8					Flame retardant	
15	4-methyl-2-pentanone (methylisobutylacetone)	108-10-1					Textile coating	
16	Phenol	108-95-2					Textile coating	
17	Pentachlorophenol	87-86-5					Found in migration assays	
18	Toluene	108-88-3					Textile coating	
19	4-tertbutylphénol	98-54-4					Foam	
20	nonylphenol	25154-52-3					Found in migration assays	
21	1,2-benzenedicarboxylic acid di-C7-11-branched and linear alkylesters	68515-42-4				Listed by KEMI in 2014 in their report "chemicals in textiles". Harmonised classification : R1B		
22	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C6-8-branched alkyl esters, C7-rich	71888-89-6				Listed by KEMI in 2014 in their report "chemicals in textiles". Harmonised classification : R1B		
23	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester, branched and linear	84777-06-0				Listed by KEMI in 2014 in their report "chemicals in textiles". Harmonised classification : R1B		
24	6-hydroxy-1-(3-isopropoxypropyl)-	85136-74-9				Listed by KEMI in 2014 in their report "chemicals in		

Annexe 3 : Liste des substances identifiées par le RIVM

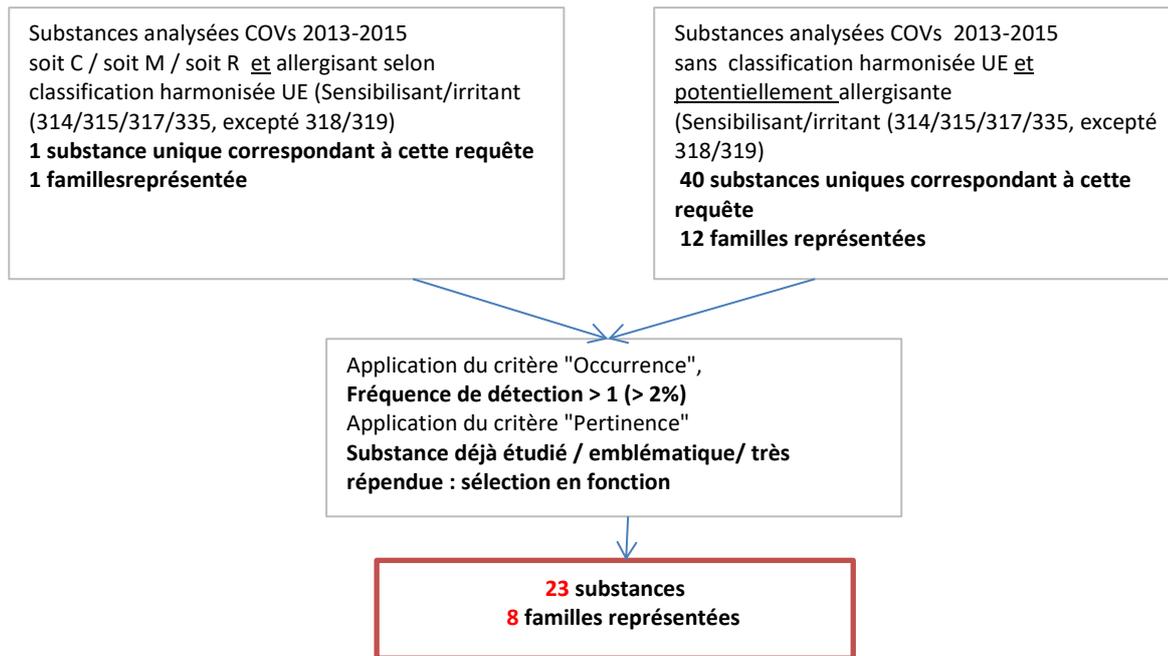
Substances	Numéro CAS	Classification	Remarques
Dibutyltin dilaurate	77-58-7	M2 R1B STOT RE1 Skin Sens1	Restriction Annexe XVII (0.1% articles pour le consommateur)
Dibutyltin oxide	818-08-6	M2 R1B STOT RE 1 Skin Sens 1	
Zinc oxide	1314-13-2	R1A STOT RE 2	Impureté du plomb
Cobalt titanite green spinel	68186-85-6	C1A STOT RE 1Skin Sens1	Impureté du Nickel
Methanaminium, N-[4-[[4-(dimethylamino)phenyl]phenylmethylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-N-methyl-, acetate	41272-40-6	Repr 2 Skin Sens 1	Colorant, acétate de vert malachite
tris[2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl] phosphate	13674-87-8	C2	Retardateur de flamme TDCP
Confidentiel 1	Confidentiel		
Diocetyl tin bis-(ethylmaleate)	68109-88-6	R2 STOT RE 1	Restriction Annexe XVII (0.1% articles pour le consommateur)
Diocetyl tin laurate	3648-18-8	Confidentiel	Restriction Annexe XVII (0.1% articles pour le consommateur)
Phenol, isopropylated, phosphate (3:1)	68937-41-7 5 2.08 0.04	R 2 STOTRE 2	Retardateur de flamme polyvinylique
Tris(methylphenyl) phosphate	1330-78-5	R2	Retardateur de flamme
Confidentiel 2	Confidentiel		
Phthalate de Dicyclohexyle	84-61-7	Repr 2 Skin Sens 1	Plastifiant
Phtalate de diisobutyle	84-69-5	R1b	Plastifiant, Annexe XIV REACH
N,N-diethylaniline	91-66-7	STOT RE 2	Intermédiaire
Confidentiel 3	Confidentiel		
2,2'-iminodiethanol	111-42-2	STOT RE 2	Utilisé dans la fabrication des colorants, additifs des textiles
Bis(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP)	117-81-7	R1B	Restriction Annexe XVII REACH; 0.1% jouets and article de puériculture Annexe XIV REACH
Antimony Trioxide	1309-64-4	R1A C2 STOT RE2	Retardateur de flamme
Divanadium pentaoxide 215-239-8 Muta 2 Repr 2 STOT RE 1 6 Na na Intermediate	1314-62-1	M2 R2 STOT RE1	Intermédiaire
1,1'-(1,1-dimethyl-3-methylene-1,3-propanediyl)bisbenzène	6362-80-7	Skin Sens 1 STOT RE2	-
Cobalt dichloride	7646-79-9	C 1A 1B M2 R1B Skin sens 1	Indicateur d'humidité.

		STOT RE 2	
Cobalt sulphate	10124-43-3	C 1A 1B M2 R1B Skin sens 1	Utilisé dans la fabrication des pigments.
Hexabromocyclododécane	25637-99-4	R2	Retardateur de flamme Annexe XIV REACH
Benzenamine, reaction products with aniline hydrochloride and nitrobenzène, hydrochlorides	101357-16-8	STOT RE 2	Confidentiel
Confidentiel 4	Confidentiel		
Confidentiel 5	Confidentiel		
Confidentiel 6	Confidentiel		
Confidentiel 7	Confidentiel		
TE_FAT40812/A_03-05-0479_IT_EC445-040-3_CAS577954-20-2_RED TZ 5271	577954-20-2	Skin Sens 1	Colorant
Confidentiel 8	Confidentiel		
Tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride, oligomeric reaction products with urea (Monomer)	27104-30-9	R2 Skinsens 1	Retardateur de flamme

Annexe 4 : Arbre décisionnel pour la sélection des substances à tester pour les textiles d'habillement



Arbre de décision pour les familles de substances à tester par extraction solvant



Arbre décisionnel pour établir le plan d'échantillonnage pour les essais par extraction thermique

Annexe 5 : Normes suivies pour les analyses réalisées en extraction solvant sur les textiles neufs

Type de famille chimique analysée	Description du test	Technique utilisée	Limite de quantification – LQ (mg/kg)
Colorants azoïques (amines aromatiques)	La détection et le dosage de certaines amines aromatiques dérivées de colorants azoïques ont été réalisés selon les méthodes NF EN 14362-1 :04-2012. L'échantillon est soumis à une méthode d'extraction au moyen de chlorobenzène sous reflux et/ou une méthode de réduction (clivage réducteur des groupes azoïques à T°>60°C) avec du dithionite de sodium dans une solution aqueuse tamponnée au citrate, les méthodes utilisées est en fonction de la classe du colorant. La détection et le dosage des amines se fait par chromatographie (1 seule répétition).	Chromatographie liquide haute performance (HPLC)/Chromatographie sur couche mince (CCM)	5 (pour chaque substance)
Alkylphénols éthoxylates (APEOs)	La détection et le dosage des APEO et AP s'appuie sur une méthode interne : extraction au méthanol (ultrasons, T<60°C) sur une éprouvette textile (m<5g). Le dosage des alkylphénols par chromatographie liquide (1 seule répétition)	Chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide couplées à la spectrométrie de masse (CPG-SM et LC/MS)	20 (pour chaque substance)
Colorants allergènes	La détection et le dosage de certains colorants classés cancérigènes ou allergènes s'appuie sur une méthode interne. Ils sont réalisés par extraction Soxhlet à l'acétone (T < 60°C) sur une éprouvette textile (m < 5g). Le dosage des colorants est effectué par chromatographie liquide (1 seule répétition)	Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC/MS)	5 (pour chaque substance)
Formaldéhyde	Le dosage du formaldéhyde sur supports textiles a été réalisé en opérant selon la méthode NF EN ISO 14184-1 (méthode par extraction d'eau). Le formaldéhyde est extrait d'un échantillon textile dans de l'eau à 40°C. La quantité de formaldéhyde extraite est ensuite déterminée par spectrophotométrie.	Spectrophotométrie/UV-visible	16
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	Le dosage des HAP a été réalisé selon une méthode interne par extraction au toluène d'une éprouvette de masse inférieure à 5g (ultrason, T: 60°C) et détection par chromatographie (1 seule répétition)	CPG-MS	0,1 (pour chaque substance)
Métaux extractibles	Le dosage des métaux a été réalisé selon une méthode interne avec une extraction à la suie artificielle acide (type NF EN ISO 105E04) d'une éprouvette de masse<5g (T < 60°C) et dosage par ionisation (1 seule répétition).	ICP-MS (spectrométrie par torche à plasma)	Sb=1/As=0,1 Pb=0,1/Cd=0,05 Cr=0,1/Co=0,1 Cu=1/Ni=0,1
Métaux après minéralisation	Le dosage des métaux totaux a été réalisé selon une méthode interne au laboratoire par minéralisation acide (digestion) et détection par ionisation. Le solvant utilisé est un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorydrique.	ICP-MS	Hg=0,01/Se=0,1

Composés organostanniques(Etain)	L'extraction et le dosage des composés organostanniques ont été réalisés selon une méthode interne au laboratoire par extraction avec un solvant organique (mélange ethanol/m éthanol, T<70°C et bains à ultrasons puis isooctane, sous agitation). L'éprouvette utilisée possède une masse < 5g. La détection est réalisée par chromatographie (1 seule répétition).	CCPG-SM	1000(pour chaque substance)
----------------------------------	---	---------	-----------------------------

Annexe 6 : Résultats des essais sur les textiles neufs

Echantillon	Amines aromatiques	APE/APEO	Colorants allergènes	Formaldéhyde	HAP	Métaux après minéralisation	Métaux extractibles	Organo étains
1	< LQ	NPEOs (26027-38-3)=59,77 mg/kg	CI Disperse Yellow 23 (6250-23-3) = 31 mg/kg sur la ceinture (fil violet)		< LQ			< LQ
2	PPD = 13mg/kg	NPEOs (26027-38-3)=79,17mg/kg	< LQ	< LQ		Cobalt = 10mg/kg Cuivre = 2,47mg/kg Antimoine = 0,41mg/kg		< LQ
3	< LQ	NPEOs(26027-38-3) = 71,33 mg/kg						< LQ
4	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ			
5	< LQ	NPEOs (26027-38-3)=68,67mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ			< LQ
6	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ			< LQ
7	< LQ		< LQ	< LQ		Chrome = 178mg/kg Nickel = 82,34mg/kg Cobalt = 28,32mg/kg Cuivre = 54,58mg/kg Arsenic = 84,18mg/kg Plomb = 0,27mg/kg		< LQ
8	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ		< LQ	
9	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ			< LQ

Echantillon	Amines aromatiques	APE/APEO	Colorants allergènes	Formaldéhyde	HAP	Métaux après minéralisation	Métaux extractibles	Organo étains
10	< LQ	< LQ					Chrome = 1,06mg/kg Nickel = 0,1mg/kg	
11	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ		Chrome = 0,36mg/kg	
12	< LQ	< LQ			< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
13	PPD = 38mg/kg – sur la maille enduite noire PPD = 18mg/kg – sur maille arrière fibre PES	< LQ	< LQ		< LQ			< LQ
14	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	Cadmium = 0,05mg/kg Chrome = 351,86mg/kg Nickel = 87,74mg/kg Cobalt = 46,76mg/kg Cuivre = 56,94mg/kg Arsenic = 36,50mg/kg Plomb = 0,52mg/kg	< LQ	< LQ
15	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			< LQ
16	< LQ	NPEOs(26027-38-3) = 236,56mg/kg	< LQ		< LQ			
17	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ		< LQ	< LQ
18	PPD = 56 mg/kg surface non enduite noire	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			DBTC = 0,43mgSn/kg (ou 0,96mg/kg) MBTC = 0,85mgSn/kg

Echantillon	Amines aromatiques	APE/APEO	Colorants allergènes	Formaldéhyde	HAP	Métaux après minéralisation	Métaux extractibles	Organo étains
								1,26mg/kg)
19	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	Nickel = 0,1mg/kg Cuivre = 3,04mg/kg Mercure = 0,09mg/kg		
20	PPD = 36mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			< LQ
21	< LQ	< LQ			< LQ		< LQ	< LQ
22	< LQ	NPEOs(26027-38-3) = 24,06mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ		Chrome = 3,41mg/kg	
23	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ			
24	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ			
25	< LQ	< LQ		< LQ				

< LQ : substance recherchée mais non quantifiée

PPD : 1,4-phénylène diamine (106-50-3)

MBTC = Monobutylétain trichlorure (1118-46-3)

DBTC = Dichlorure de dibutylétain (683-18-1)

Substance non
recherchée

Les analyses infra-rouge ont été réalisées sur certains textiles lorsqu'il y avait des doutes sur la composition du textile indiqué sur l'étiquette.

Résultats des essais textiles neufs par désorption thermique

Echantillon	Substances	CAS	Résultats (µg/g d'échantillon)	Somme des composés extractibles thermiquement	Zone de prélèvement
1	Triacétine	102-76-1	<1 µg/g	5 µg/g	Mailles toutes couleurs/matières confondues
	Phtalate de diéthyle	64-65-2	<1 µg/g		
	Benzoate de benzyle	120-51-4	<1 µg/g		
	Isopropyl myristate	110-27-0	<1 µg/g		
	Nonadécane	629-92-5	<1 µg/g		
	Palmitate de méthyle	112-39-0	<1 µg/g		
	Phtalate de dibutyle	84-74-2	<1 µg/g		
2	Benzocycloheptatriène	264-09-5	<1 µg/g	5 µg/g	Maille noire
	Benzophénone	119-61-9	<1 µg/g		
	Benzoate de benzyle	120-51-4	<1 µg/g		
	Phtalate de dibutyle	84-74-2	<1 µg/g		
3	Composé aromatique		10,5	32 µg/g	Imprimé léopard (toutes couleurs/matières confondues)
	Phtalate de dibutyle	84-74-2	5,3		
	Acide n-hexadécanoïque	57-10-3	5,1		
	Composé aromatique		4,1		
	Dérivés siloxane		3,1		
	Phtalate de diisobutyle	84-69-5	21,7		
Phtalate de dibutyle	84-74-2	26,5			
4	Phalate de diisooctyle	27554-26-3	2,1	20 µg/g	Maille (toutes couleurs/matières confondues)
	Derivé du l'acide phtalique		3,8		
	Derivé du l'acide phtalique		2,3		
	Dérivé siloxane		1,2		
	Triacétine	102-76-1	<1 µg/g		
	BHT	128-37-0	<1 µg/g		
	Phtalate de diéthyle	84-66-2	<1 µg/g		
	4-(1,1-diméthylpropyl)-phénol,	80-46-6	<1 µg/g		

Echantillon	Substances	CAS	Résultats (µg/g d'échantillon)	Somme des composés extractibles thermiquement	Zone de prélèvement
	3,5-di-tert-butyl-4-hydrobenzaldéhyde	1620-96-0	<1 µg/g		
	Phtalate de dibutyle	84-74-2	<1 µg/g		
	Alcane		2,8	132 µg/g	Elastiques (imprimés et couleurs)
	Heptadécane	629-78-7	10,6		
	Alcane		13,6		
	Alcane		10,9		
	Octadécane	593-45-3	19,8		
	Nonadécane	629-92-5	25		
	Derivé du cyclohexane		2,9		
	Derivé de phtalate		4,9		
	Eicosane	112-95-8	9,4		
5	Alcane		2	31 µg/g	Maille zébrée (élastique non compris)
	Alcane		4,1		
	Phtalate de diéthyle	84-66-2	4,9		
	Octadécane	593-45-3	<1 µg/g		
	2,6,10,14-tétraméthyl-Hexadécane	638-36-8	<1 µg/g		
	Isopropyl myristate	110-27-0	<1 µg/g		
	Palmitate de méthyle	112-39-0	<1 µg/g		
6	Acide acétique	64-19-7	<1 µg/g	5 µg/g	Maille (toute couleur/matière confondue)
	Phenol	108-95-2	<1 µg/g		
	Acide dodécanoïque	143-07-7	<1 µg/g		
	Acide Tétradécanoïque	544-63-8	<1 µg/g		
	Benzoate de benzyle	120-51-4	<1 µg/g		
	1-Hexadécanol	36653-82-4	<1 µg/g		
	Donitrile	2437-25-4	<1 µg/g		
	Palmitate de méthyle	112-39-0	<1 µg/g		
	Acide n-hexadécanoïque	57-10-3	<1 µg/g		
	Phtalate de dibutyle	84-74-2	<1 µg/g		

Echantillon	Substances	CAS	Résultats (µg/g d'échantillon)	Somme des composés extractibles thermiquement	Zone de prélèvement	
7	Hydroxytoluène butylé	128-37-20	1,3	181 µg/g	Textile (pas en contact avec la peau)	
	Alcane		4,8			
	Derivé d'ester		2,9			
	Derivé d'ester		3,8			
	Phtalate de dibutyle	84-74-2	165,1			
		Hydroxytoluène butylé	128-37-20	5,5	105 µg/g	Mousse PU(+ fine couche textile en contact avec la peau)
		Dérivé d'ester		3,3		
		Alcane		6,3		
Phtalate de dibutyle		84-74-2	67,1			
8	Acide acétique	64-19-7	<1 µgg	5 µg/g	Tissu (toutes couleurs/matières confondues)	
	Phtalate de diethyle	84-66-2	<1 µg/g			
9	Hexadécane	544-76-3	3,7	345 µg/g	Maille bleue et sur impression blanc.	
	Phtalate de diethyle	84-66-2	14,1			
	Alcane		6,5			
	Heptadécane	629-78-7	16,9			
	Alcane		15,9			
	Alcane		10,6			
	Alcane		6,5			
	Alcane		5,8			
	Dérivé du cyclohexane		6,6			
	Alcane		23,4			
	Alcane		25			
	Alcane		6,8			
	Alcane		4,9			
	Alcane		3,3			
	Nonadécane	629-92-5	19,8			
	Alcane		3,9			
10	Acide acétique	64-19-7	<1 µg/g	5 µg/g		

Echantillon	Substances	CAS	Résultats (µg/g d'échantillon)	Somme des composés extractibles thermiquement	Zone de prélèvement
	Phtalate de diéthyle 4-(1,1-diméthylpropyl-)phénol 3-méthylbenzophénone Phtalate de dibutyle Acide n- hexadécanoïque	84-66-2 80-46-6 643-65-2 84-74-2 57-10-3	<1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g		Maille noire (élastique non compris)
11	Derivé d'amine Quinoline Hydroxytoluène butylé Acide dodécanoïque Phtalate de diéthyle 1-Bromo-3,5-dinitrobenzène Benzoate de benzyle Phtalate de dibutyle	91-22-5 128-37-0 140-07-7 84-66-6 18242-39-2 120-51-4 84-74-2	14,5 <1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g	24 µg/g	Tissu noir et surimpression blanche (hors élastique)
12	Dérivé d'ester Alcane Alcool Dérivé de l'acide cyclopentanecarboxylique Dérivé siloxane		171,7 2,4 5,9 4,5 77,4	229 µg/g	Maille noire
	BHT Dérivé de l'acide cyclopentanecarboxylique Alpha méthylstyrène Acide 2-éthylhexanoïque Triacétine Cyclodécane 2-Naphtalénol 2,6,10,14-Tétraméthylpentadécane	128-37-0 98-83-9 149-57-5 102-76-1 293-96-9 135-19-3 1921-70-6	3,9 6,9 <1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g <1 µg/g	15 µg/g	Renfort silicone
13	Triacétine Composé ester – acide phtalique	102-76-1	24,6 2,3	87 µg/g	Maille enduite (toute couleur/matière confondue)

Echantillon	Substances	CAS	Résultats (µg/g d'échantillon)	Somme des composés extractibles thermiquement	Zone de prélèvement
	Alcane		4,2		
	Dérivé d'ester		8		
	2,4-Di-tert-butylphénol (DTBP)	96-76-4	<1 µg/g		
	Hydroxytoluène butylé	128-37-0	<1 µg/g		
	3,5-di-tert-4-hydroxybenzaldehyde	1620-98-0	<1 µg/g		
	Phtalate de dibutyle	84-74-2	<1 µg/g		
14	Phénol	108-95-2	23,5		
	Composé aromatique		1,7		
	Acide acétique	64-19-7	<1 µg/g		
	Benzocaïne	94-09-7	<1 µg/g	26 µg/g	Tissu bordeaux
	Cyclohexadécane	295-65-8	<1 µg/g		
	Benzoate de benzyle	120-51-4	<1 µg/g		
	Acide n-hexadécanoïque	57-10-3	<1 µg/g		
	Phénol	108-95-2	45		
	N-propyl benzèneamine	622-80-0	7,5		
	Composé aromatique		3,5		
	Benzocaïne	94-09-7	10,1		
	Phtalate de diéthyle	84-66-2	17,4		
	Composé aromatique		25,6	177 µg/g	Mousse
	Composé aromatique		3		
	Benzoate de benzyle	120-51-4	17,1		
	Composé aromatique		4,3		
	Dérivé siloxane		1,2		
15	Hydroxytoluène butylé	128-37-0	<1 µg/g	5 µg/g	Tissu enduit
	Phtalate de diéthyle	84-66-2	<1 µg/g		
	Benzoate de benzyle	120-51-4	<1 µg/g		
	Phtalate de dibutyle	84-74-2	<1 µg/g		
16	Phtalate de diéthyle	84-66-2	<1 µg/g	5 µg/g	Maille grise bleue

Echantillon	Substances	CAS	Résultats (µg/g d'échantillon)	Somme des composés extractibles thermiquement	Zone de prélèvement
	2-Naphtalenol	135-19-3	<1 µg/g		
	Benzoate de benzyle	120-51-4	<1 µg/g		
17	Phénol	108-95-2	5,8	64 µg/g	Maille imprimée (toute couleur/matière confondue)
	Dérivé sulfuré ?		1,5		
Dérivé ester	2,2				
Alcane	2,2				
Dérivé ester de l'acide phtalique	15,4				
Dérivé ester	9				
Dérivé ester	3,4				
Dérivé siloxane	8,9				
17	Phénol	108-95-2	28,2	285 µg/g	Mousse
	Dérivé amine		5,6		
	Hydroxytoluène butylé	128-37-0	4,7		
	Dibutyl phtalate	84-74-2	13,3		
	Dérivé siloxane		59,9		
18	Phtalate de dibutyle	84-66-2	1,9	86 µg/g	Maille enduite
	Dérivé ester de l'acide phtalique		49,6		
19	Phénol	108-95-2	3,2	69 µg/g	Tissu (toute couleur/matière confondue)
	Hydroxytoluène butylé	128-37-0	18,6		
	Composé aromatique		1,6		
	Dérivé alcane		2,2		
	Dérivé alcane		3,4		
	Dérivé alcane		6,6		
	Dérivé siloxane		5,4		
	Dérivé siloxane		6,7		
20	Benzoate de benzyle	120-51-4	5,7	33 µg/g	Maille filet noire seule
	Dérivé siloxane		6,8		
	Dérivé siloxane		14,9		

Echantillon	Substances	CAS	Résultats (µg/g d'échantillon)	Somme des composés extractibles thermiquement	Zone de prélèvement
	Hydroxytoluène butylé Dérivé siloxane Dérivé siloxane Alcane Dodécane Alcane Dérivé siloxane Alcane Alcane Dérivé siloxane	128-37-0 112-40-3	1,5 32,3 77,2 4 3,5 7,6 75,5 4,6 3,4 48	292 µg/g	Maille filet noire + flocage rouge
	Dérivé amine Dérivé siloxane Hydroxytoluène butylé Dérivé siloxane Dérivé siloxane Alcane Alcane Alcane Alcane Dérivé siloxane Alcane Alcane Dérivé siloxane	128-37-0	6,4 2,1 3,1 28 75,4 2,6 2,8 8,7 7 84,1 6 4,3 57,6	330 µg/g	Maille filet noire + flocage bleu
21	Acide acétique Ester ? Dérivé siloxane 2-éthylhexyl octanoate Octadécane Alcane	64-19-7 63321-70-0 593-45-3	4,5 20,3 51,9 30,5 76,1 25,1	1000 µg/g	Maille

Echantillon	Substances	CAS	Résultats (µg/g d'échantillon)	Somme des composés extractibles thermiquement	Zone de prélèvement
	Dérivé siloxane		148,9		
	Nonadécane	629-92-5	88,6		
	Acide décanoïque, 2-éthylhexyldécanoate	73974-30-5	134,3		
	Dérivé siloxane		342,9		
22	1,2-éthanediol	107-21-1	30,3	118330 µg/g	Maille grise (toute couleur/matière confondue)
	Dérivé ester		3,8		
	Dérivé ester		5,3		
	Alcane		4,9		
	Alcane		4,9		
	Dérivé ester		10,8		
	Dérivé siloxane		8,5		
	Composé aromatique		6,3		
	Siloxane ou dérivé aromatique		2,6		
	1-tridécène	2437-56-1	<1 µg/g		
	2-(dodécyloxy)-éthanol,	4536-30-5	<1 µg/g		
	Méthyl palmitate	112-39-0	<1 µg/g		
	1,2-éthanediol	107-21-1	55,3		
	Dérivé siloxane		1,6		
	Hydroxytoluène butylé	128-37-0	<1 µg/g		
23	Dioxyde de soufre	7446-09-5	22	235 µg/g	Textile noir (élastique non compris)
	Composé aromatique		5,5		
	Dérivé ester		3,1		
	Composé aromatique		2,2		
	Dérivé ester		2,8		
	Acide n-hexadécanoïque	57-10-3	172,3		
	Dérivé amine ?		3,1		
	Dérivé ester		16,3		
24	Composé aromatique		15,2	258 µg/g	Textile noir (élastique non compris)

Echantillon	Substances	CAS	Résultats (µg/g d'échantillon)	Somme des composés extractibles thermiquement	Zone de prélèvement
	Alcane Méthyl palmitate Heptasiloxane, hexadecaméthyl-	112-39-0 541-01-5	10,1 155,5 54,7		
25	Dérivé ester de l'acide phtalique Alcane Pentadécanoate de méthyle	5129-60-2	2,5 3 12,5	38 µg/g	Maille imprimée (élastique non compris)

Annexe 7: Normes utilisées dans l'analyse de composition des chaussures

	N° CAS	Méthode d'analyse	Type d'extraction	Equipement Analytique utilisé	Norme suivie
Chrome VI		quantitatif			suivant CTC-C-CG-01 Selon EN ISO 17075
Formaldéhyde	50-00-0				suivant CTC-C-MPO-32 Basé EN ISO 17226-1 (cuir) suivant EN ISO 14184-1 (textile)
Colorants allergènes					suivant DIN 54321
DMFu	624-49-7				CTC-C-MPO-12 selon CEN ISO TS 16186
Nickel	7440-02-0				EN 1811
Métaux lourds (Co, Cd, Cr total, Pb)					EN ISO 17072-2
Amines aromatiques		quantitatif			En 17234-1 pour le cuir et EN 14362-1 pour le textile
NMP	872-50-4	quantitatif			EN ISO 19070
2-Hydroxyméthyle méthacrylate ⁴¹	868-77-9	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Alcool benzylique	100-51-6	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
2-Méthyl-4-isothiazolin-3-one/MIT	2682-20-4	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Para-tert-butylphénol	98-54-4	qualitatif	US-acétone	GC-MS	

⁴¹ Marqueurs d'utilisation des colles base acrylates

	N° CAS	Méthode d'analyse	Type d'extraction	Equipement Analytique utilisé	Norme suivie
5-Chloro-2-méthyl-4- isothiazolin-3-one/CMIT	26172-55-4	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Résorcinol	108-46-3	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
4-chloro-3-méthylphénol	59-50-7	quantitatif	US - acetonitrile	HPLC-DAD	suivant EN 13365
Ethylene-glycol diméthacrylate ⁴¹	97-90-5	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Anhydride phtalique	85-44-9	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
2,6-Toluène diisocyanate (*)	584-84-9	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
2,4-Toluène diisocyanate (*)	91-08-7	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
2-Phénoxyéthanol	122-99-6	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
4-Terbutylcatéchol	98-29-3	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Orthophénylphénol (OPP)	90-43-7	quantitatif	US - acetonitrile	HPLC-DAD	suivant EN 13365
1-Dodécanthiol	112-55-0	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one/BIT	2634-33-5	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Isophorone diisocyanate (*)	4098-71-9	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Benzoate de benzyle	120-51-4	quantitatif	US-acétone	GC-MS/MS	
1,3-Dibutyl-2-thiourée	109-46-6	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
2-Octylisothiazol-3(2H)-one/OIT	26530-20-1	quantitatif	US - acetonitrile	HPLC-DAD	suivant EN 13365
Hydroquinone monobenzyl ether	103-16-2	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4	quantitatif	US - acetonitrile	HPLC-DAD	
Drométrizole	2440-22-4	quantitatif	US-acétone	GC-MS/MS	
4-Aminoazobenzène	60-09-3	quantitatif	US-acétone	GC-MS/MS	

	N° CAS	Méthode d'analyse	Type d'extraction	Equipement Analytique utilisé	Norme suivie
4,4'-diisocyanate diphenylmethane (*)	101-68-8	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
2-(thiocyanomethylthio)-benzothiazole (TCMTB)	21564-17-0	quantitatif	US - acetonitrile	HPLC-DAD	suivant EN 13365
Bisphénol A	80-05-7	quantitatif	US - méthanol	HPLC-FLD	
Triphénylphosphate	1330-78-5	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Tricrésylphosphate	115-86-6	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Méthyl dehydroabiétate [†]	1235-74-1	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Méthyl abiétate [†]	127-25-3	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Acide palustrique [†]	1945-53-5	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Acide dehydroabiétique [†]	1740-19-8	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Acide abiétique [†]	514-10-3	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Glutaraldéhyde	11-30-8	qualitatif	US-acétonitrile	HPLC-DAD	Derivation DNPH
Acétophenone azine	729-43-1	qualitatif	US-acétone	GC-MS	
Paraphénylène diamine	106-50-3	quantitatif	US - méthanol	HPLC-DAD	
Benzothiazole	95-16-9	quantitatif	US-acétone	GC-MS/MS	
Hydroxytoluène butylé (BHT)	128-37-0	quantitatif			
Thiurames	/	Méthode en cours de développement			
Parabènes (éthyl, méthyl, propyl)	:	Qualitatif	US-acétone	GC-MS	

Annexe 8 : Synthèse des données toxicologiques

Substances prioritaires dans les articles chaussants

Substances prioritaires dans les articles chaussants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques					Sources	
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR		PE
Formaldéhyde (50-00-0)	Agent de tannage du cuir	Acute Tox 3 (skin, oral, inh) Skin Sens 1 Skin Corr 1B Muta 2 Carc 1B	30,026	-19,1 / -92	1,03 à 1,06 / 440 kPa à 20 °C ; 516-519 kPa à 25 °C	0,35 à 25°C / Très soluble dans l'eau (400-500 g.L ⁻¹) ; Soluble dans les solvants organiques	Rétention par voies cutanée, orale et inhalée Métabolisé par formaldéhyde déshydrogénase et glutathion Formation adduits ADN-protéines	Corrosif cutané	Sensibilisation cutanée	Irritation sensorielle et tissulaire de la sphère ORL par voie respiratoire Irritation cutanée	Par voie inhalée, cancérigène chez l'Homme (nasopharynx) Génotoxique <i>in vitro</i> à concentrations élevées (mutagène) Formation d'adduits à l'ADN (clastogène) Pas d'effets reprotoxiques	Non suspecté PE	Anses 2017
2-Phénoxyéthanol (122-99-6)	Solvant dans la teinture ou le finissage	Acute Tox 4 (oral) Eye Irrit 2	138,16	245 / 14	1,1 / 0,01 à 0,04 hPa à 20 °C	1,13 à 1,16 / modérément soluble dans l'eau (2,7 g/100 mL à 20 °C), très soluble dans solvants	Bien absorbé par voie orale et cutanée Métabolisé en acide 2-phénoxyacétique Éliminé essentiellement dans l'urine	Pas irritant pour la peau, provoque une irritation oculaire réversible	pas sensibilisant pour la peau	Irritation légère après exposition répétée par voie cutanée	pas de potentiel génotoxique pas de donnée disponible en cancéro. Toxique pour le développement à des doses toxiques pour les mères ; il n'induit pas	Non suspecté PE	fiche INRS 269 (2008)

Substances prioritées dans les articles chaussants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
												de tératogenèse	
Para-tert-butylphénol ou tert-butyl-4 phénol (98-54-4)	Anti oxydant	Repr 2 Skin irrit 2 Eye Dam 1	150,22	238,3 à 101 kPa / 99,2 à 101.325 kPa	0.38 g/cm ³ à 22 °C / 0.5 Pa à 20 °C	3 à 23 °C and pH 5.7 / 607.2 mg/L à 25 °C	Absorbé à 100% par inhalation, voies cutanée et orale Pas de potentiel d'accumulation Biotransformation par glucuronidation et sulfatation Elimination par voie urinaire et fèces	irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire	Résultats négatif dans test de maximisation chez l'animal mais possiblement sensibilisant chez l'homme car patch-tests positifs	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	Possiblement génotoxique, chez le rat effet promoteur sur les tumeurs de l'estomac pas d'évidence de cancérogenèse chez les travailleurs et similarité de structure avec le BHA potentiellement cancérogène, pas d'effet sur la reproduction/développement	famille des alkyl phenols, suspecté PE	fiche INERIS (2014), OECD SIDS 2000, rapport expertise collective Anses saisine n°2009-SA-331, Novembre 2015, RAR NO 2008; https://echa.europa.eu
Drométrizole ou 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-crésol (2440-22-4)	Agent anti UV	Skin sens 1B	225,25	aucune donnée / 129 - 131	1.385 g/cm ³ à 20 °C / 1.46 x 10-5 Pa (20°C)	4.20 (25°C, pH=6.3) / 0.173 mg/l (20°C)	Absorption complète orale (94%) Distribution en grande quantité dans foie et	Non irritant	Cas d'allergies signalés suite aux ports de vêtements.	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	Non mutagène, non cancérogène, pas d'effet sur la fertilité	Non suspecté PE	Sev report 2017 (Czh), https://echa.europa.eu

Substances prioritées dans les articles chauffants (n�CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point �bullition/ Point Fusion (�C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
							reins Pas de potentiel d'accumulation Excrétion urinaire (69%), par les fèces (25%) de forme inchangée majoritaire (98%)		Chez l'animal test de maiximisation positif, LLNA positif		ni sur le développement.		.eu
Drométrizole trisiloxane (155633-54-8)	Agent anti UV	-	501,84	530/aucune donnée	1,1 g/cm3	Aucune donnée	Aucune donnée						TOXNET US EPA IRIS ATSDR INRS ECHA OEHHA

Substances prioritées dans les articles chaussants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Chrome VI	Formation non intentionnelle par oxydation des sels de chrome III utilisés comme agent de tannage du cuir	Selon les composés Carc 1A Carc 1B Muta 1B Repr 1B Repr 2 Skin Sens 1 Skin Irrit 2 Acute Tox 3 Restriction dans le cuir à 3 mg/kg	Dépendant des composés du chrome				Absorption cutanée limitée Réduction en Cr ³⁺ par glutathion Accumulation	Corrosif cutané après exposition répétée à fortes concentrations Irritant cutané modéré à faibles concentrations	Sensibilisation cutanée : 20 000 - 50 000 nouveaux cas d'allergies en Europe par an (45% provenant d'une exposition par le cuir)	Irritant et corrosif cutané et respiratoire chez des professionnels exposés de façon répétée Toxicité rénale observée aux mêmes niveaux de concentrations en milieu professionnel	Mutagène <i>in vitro</i> et <i>in vivo</i> Effets cancérigènes pulmonaires chez l'animal, suspecté chez l'Homme Par voie orale, effets foetotoxiques observés chez le rongeur en l'absence de toxicité maternelle	Non suspecté PE	Restriction ECHA 2012

Substances prioritisées dans les articles chaussants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Ortho-phénylphénol (OPP) (90-43-7)	Biocide	Skin Irrit 2 Eye irrit 2 Stot SE 3	170,21	286 à 1013 hPA / 59	non précisé /100 à 133 à 100°C	3,3 / 0,7 g/L à 25°C soluble dans l'eau	Absorption rapide par voie cutanée et orale . Distribution rapide dans tissu adipeux, intestin, foie, reins, sang, vessie Métabolisme par oxydation et conjugaison Pas de bioaccumulation Excrétion rapide majoritairement par les urines (90%). Demi-vie élimination chez l'Homme de 0,8 heure	Irritant pour la peau, les yeux et les muqueuses	les phenols n'ont pas de potentiel sensibilisation	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	potentiel génotoxique vivo du aux métabolites. tumeurs du foie chez la souris, non génotoxique, tumeurs de la vessie chez le rat, non génotoxique. reproduction: diminution du pc des générations F1 et F2 rat. Développement prénatal: effets foetotoxiques (type malformations ou resorptions foetales) chez le rat et résorptions foetales chez la lapine.	Identifié PE 2 in vitro. faible affinité de l'OPP pour les récepteurs aux œstrogènes humains et potentiel des cellules de mammifères limité. Conc en OPP nécessaires pour produire une réponse 10 ⁶ à 10 ⁷ fois supérieure à celles de 17 beta oestradiol	Rapport expertise collective Anses saisine n°2009-0331 avril 2012

Substances prioritées dans les articles chauffants (n�CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point �bullition/ Point Fusion (�C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Butylhydroxytoluène (BHT) (128-37-0)	Anti oxydant	Acute tox 4	220,35	265 / 83.01 � 101.3 kPa	1.048 à 20 �C / 0.39 Pa à 24.85 �C	5,2 / 600 �g/L � 25 �C	Rapidement absorbé par voie orale mais peu absorbé (< 4%) par voie cutanée Distribué dans l'organisme (foie et graisse) Potentiellement accumulable dans les tissus Métabolisme complexe, réactions d'oxydation observées Elimination par voie urinaire et par voie fécale	Potentielle ment faible chez le lapin	Test �picutan� positif chez certains patients	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	Pas de mutations, ni d'aberrations chromosomiques ou de dommages et/ou d'interactions à l'ADN <i>in vitro/vivo</i> ; Classé Groupe 3 par le CIRC	Suspecté PE, Retards de croissance et sur le développement chez les petits du rat, effets sur la thyroïde, effets sur le foie et induction enzymatique chez le rat	https://echa.europa.eu

Substances prioritées dans les articles chaussants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques					Sources	
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR		PE
2-mercaptobenzothiazole (MBT) (149-30-4)	Lié au caoutchouc	Acute tox 4 Skin Sens 1	167,25	301,8 / 180 - 182	1.42 g/cm ³ à 20 °C / 0 - 0.006 Pa à 25 °C	2.42 - 2.86 à pH 7 / 51 - 900 mg/L à 25 °C and pH 5 - 9	Absorption percutanée chez le rat et chez le cobaye Distribution dans le sang et tissu Métabolisme par glucuronidation, sulfatation. Métabolites : acide mercapturique, sulfate et disulfure de dibenzothiazyl dans l'urine Excrété principalement par les urines après voie orale chez le rat et le cobaye	Pas irritant pour la peau et pour les yeux	LLNA, test de maximisation et de Buehler positifs. Sensibilisation cutanée modérée. Chez l'Homme, études épidémiologiques disponibles et réactions positives aux patch-test avec dermatites de contact eczémateuse (fréquence 0,3 - 3% chez les patients diagnostiqués aux patch-tests), allergies aux port de gants chez le travailleurs.	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	Pas de potentiel génotoxique vitro/vivo, pas cancéro, pas reprotoxique/ pas tératogène	Non suspecté PE	Sev report 2014, https://echa.europa.eu

Substances prioritées dans les articles chaussants (n�CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point �bullition/ Point Fusion (�C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Benzyl benzoate (120-51-4)	Plastifiant /solvant pour colorant/ biocide et interdit	Acute tox 4	212,25	323,5 / 21	1.112 � 25 �C / 0.031 Pa à 25 �C	3.97 � 25 �C / 14.1 - 15.9 mg/L � 20 �C et pH 4.5	Bien absorbé par voie orale et par voie cutanée M�tabolise en acide benzo�ique et alcool benzylique. L'alcool benzylique, après oxydation, se transforme en acide benzo�ique Elimination dans les urines après conjugaison à une glycine	Irritant chez l'Homme à une concentration de 20% (m/m) dans une lotion	Test de maximisation chez le cobaye : Potentiel sensibilisation faible LLNA chez la souris : Pas de potentiel sensibilisant ou potentiel faible Données chez l'homme: Test �picutan� positif dans de rare cas	Par voie cutanée chez l'animal, hyperplasie épithéliale, dégénérescence des follicules pileux et des glandes sébacées. Effets systémiques (thyrotoxicit�, variations des paramètres sanguins)	Pas de génotoxicité <i>in vitro</i> avéré (test Ames négatif), pas de données pour la cancérog�nit�	Suspecté PE, Activité oestrogénique <i>in vitro</i> . La transposition des données à l'homme ne semble pas possible.	https://echa.europa.eu
Nickel (7440-02-0)	Revêtement métallique Colorants métallifères	Skin Sens 1 Carc 2 STOT RE 1 Sels solubles de nickel Repro 1B Restriction : 0,5 �g/cm ² /semaine	Dépendant des composés du nickel				Absorption négligeable par voie cutanée mais dépend de la solubilité du composé Biodisponibilité variable selon la solubilité du composé	Irritation cutanée par les sels de nickel	Sensibilisation cutanée démontrée chez l'Homme Peu de données sur la sensibilisation par voie respiratoire	Irritation cutanée répétée à des solutions de sulfate et dichlorure de nickel > 20%	Clastogène et adduits <i>in vitro</i> et <i>in vivo</i> Pas d'effet mutagène Effets cancérogènes peu possibles par voie respiratoire (résultats chez l'Homme et l'animal discutables) Sels solubles de nickel reprotoxiques chez l'animal	Non suspecté PE	ECHA proposal Oct. 2017

Substances prioritées dans les articles chaussants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
4-chloro-3-méthylphénol ou chlorocresol (59-50-7)	Biocide (cuir)	Acute tox 4 Eye dam 1 Skin sens1	142,59	170,9 à 97,5 kPa / 98,2 à 97,5 kPa	0.709 g/cm ³ à 30 °C / 8 à 20°C	0.477 à 30 °C and pH 5.03 / soluble dans l'eau 4 g/L à 30 °C and pH 5.03	Absorbé par inhalation par voie cutanée et orale	corrosif pour la peau (étude lapin), irritant pour les yeux	LLNA et GPMT positifs, patch-tests positifs chez nombreux patients en clinique, sensibilisant	Par voie respiratoire chez l'animal, irritation des voies aériennes supérieures (œdèmes, détresse respiratoire) pouvant persister 2 semaines après l'arrêt de l'exposition	pas de potentiel mutagène, pas de données en cancéro et sur la reproduction/développement	Potentiell ement PE	Rac opinion 2016, rapport expertise collective Anses saine 2009-0331, nov 2015; fiche INERIS 2011; https://echa.europa.eu
Colophane (ou rosine) (8050-09-7)	Agent tackifiant dans les colles	Skin sens 1	1206	aucune donnée / 31 - 300 à 101,3 kPa	1.111 - 1.16 g/cm ³ à 20 - 24 °C / 0 - 10 800 Pa à 20 - 200 °C	0.74 - 7.7 à 20 - 40 °C and pH 2 - 7.72 / 900 - 438 000 µg/L à 20 °C and pH 5.39 - 9	Absorption facilitée par ses propriétés physico-chimiques	non irritant pour la peau et les yeux	sensibilisant avec dermatoses provoquées par multiples allergènes du colophane; patch-tests positifs	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	non mutagène, non cancérogène, reproduction: diminution des sites implantatoires et réduction de la taille des mères, développement: diminution du pc des petits et de la taille des portées en présence de toxicité maternelle	Non suspecté PE	https://echa.europa.eu ; fiche INRS (2002) sur les colophanes IRIS US EPA

Substances prioritées dans les articles chaussants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Alcool benzylique (100-51-6)	Solvant dans les teintures ou le finissage	Acute tox 4 (inhalation et ingestion)	108	205,31 à 101,325 kPa / -15.4	1.02 - 1.06 g/cm ³ à 0 - 60 °C / 7 - 63 Pa à 20 - 45 °C	0.87 - 1.1 à 20 - 25 °C / -	Pas de potentiel d'accumulation Éliminé rapidement	non irritant pour le peau, mais irritant pour les yeux	non sensibilisant	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	non mutagène, non cancérigène, pas d'effet ni sur la fertilité/reproduction ni sur le développement	Non suspecté PE	https://echa.europa.eu IRIS US EPA
1-Dodécanthiol (112-55-0)	inhibiteur de polymérisation des colles néoprène	Skin sens 1 Eye irrit 2 Eye dam 1	58	moins 9 à -7 à 101,325 kPa / 266 à 285	is 0.85 g/cm ³ à 20°C / 1.2 Pa à 25°C	6,5 / 5.4 µg/L à 20°C	Pas de données mais famille des thiols : métabolisation par S-oxydation	corrosif pour la peau et les yeux	sensibilisant (LLNA positif)	Par voie respiratoire chez l'animal, irritation cutanée et des voies aériennes	non génotoxique vitro/vivo; pas de données cancéro mais si pas mutagène hypothèse de ne pas induire potentiellement des hyperplasies ou des lésions pre-neoplasiques	Non suspecté PE	https://echa.europa.eu TOXNET

Substances prioritées dans les articles chauffants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques					Sources	
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR		PE
Triphénylphosphate (115-86-6)	plastifiant pour les laques/vernis/enduction	Repr 2	326,288	413-414°C / 49°C to 52°C à 101.3 kPa	1.21 à 50 °C / 0.001 Pa à 25 °C	4.6 à 20 °C / 1.9-2.1 mg/L at 25°C	2 études <i>in vitro</i> : hydrolyse du TPP en son produit de dégradation DPHP dans le foie de rat et TPP métabolisé en DPHP et en TPP mono et di-hydroxylé	non irritant	non sensibilisant	Pas d'effets observés chez l'Homme (exposition professionnelle > 10 ans)	pas de potentiel génotoxique. Pas de données cancéro Données développement : obésogène	Potentiell ement PE via activité ERα / ERβ, AR, GR, and PXR; TPP, and ses métabolite DPHP, agit comme PE sur la régulation de la différenciation adipogénique et la lipolyse	RMOA SNPE 2017 FR; https://echa.europa.eu TOXNET

Substances prioritées dans les articles chaussants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques					Sources	
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR		PE
Méthyl Parabène ou méthyl-4-hydroxybenzoate (99-76-3)	Conservateur (intermédiaire de synthèse)	Eye irrit 2 Skin irrit 2 STOT SE 3	152	125 °C / bp 270-280°C (dec.)	1.38 g/cm ³ à 20°C / 2.8x 10 ⁻⁵ Pa à 20°C 5.5x 10 ⁻⁵ Pa à 25°C 1.1x 10 ⁻³ Pa à 50 °C	95.5 à pH 7,5 / 1.88 g/L dans l'eau à 20°C pH 5,72 et soluble dans solvants organiques	Rapidement et facilement absorbé par voie orale, absorption cutanée plus efficace chez rat que chez l'homme Retrouvé dans lait maternel et sang de cordon Hydrolyse en acide hydroxybenzoïque, par les estérases présentes dans foie, peau, muqueuses digestive et respiratoire Excrété par sulfo- / glucurono-conjugaison ou conjugaison à la glycine principalement dans les urines	non irritant pour la peau, légèrement irritant pour les yeux	non sensibilisant	Par voie cutanée chez l'animal, irritation cutanée persistante (érythèmes, œdèmes modérés, desquamation)	non mutagène vivo/vivo, négatif dans le test vivo de dominance létale chez le rat, pas de potentiel cancérigène, pas d'effets sur la reproduction et le développement	Suspecté PE enviro	https://echa.europa.eu ; SEV decision 2016; fiche INRS 2013 TOXNET

Substances prioritées dans les articles chaussants (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques					Sources	
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition/ Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR		PE
Ethyl Parabène ou éthyl-4-hydroxybenzoate (120-47-8)	Conservateur	Asp Tox 1 Skin Irrit 2 Skin Sens 1 Eye Irrit 2 STOT SE 3	166	116 °C / 297-298 °C (décomposition)	1.291 g/cm ³ à 20°C / 2.8x 10 ⁻⁵ Pa à 20°C ; 5.5x 10 ⁻⁵ Pa à 25°C ; 1.1x 10 ⁻³ Pa à 50°C	1.59 / 885 mg/L dans l'eau à 25°C	Bien absorbé Éliminé rapidement dans les urines : p-hydroxyhippuric acid et p-hydroxybenzoic acid, glucuronide et p-carboxyphenyl sulfate Pas de potentiel d'accumulation dans les tissus	non irritant pour la peau et pour les yeux	sensibilisant dans le test de maximisation	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	non mutagène vitro/vivo. Pas de potentiel cancérigène par lecture croisée avec le méthyl parabène, par lecture croisée avec le propyl parabène. Pas d'effet sur la toxicité maternelle et sur le développement des petits	Suspecté PE enviro	https://echa.europa.eu/TOXNET

Substances prioritées dans les articles chaussants (n�CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques					Sources	
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point �bullition/ Point Fusion (�C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR		PE
Propyl Parabène ou propyl-4-hydroxybenzoate (94-13-3)	Conservateur	<i>Skin Irrit 2 Eye Irrit 2 Eye Dam 1 STOT SE 3</i>	180	96-97 �C / 301 �C	1.287 g/cm ³ à 20�C / 3.4x 10 ⁻⁴ Pa à 20�C ; 8.2x 10 ⁻⁴ Pa à 25�C; 4.6x 10 ⁻² Pa à 50�C	2.876 / 579.6 mg/L dans l'eau à 25�C	Absorbé très rapidement Métabolites acide p hydroxybenzoique et glucuronide et -hydroxyhippuric acid Hydrolyse par des estérases espèces spécifiques Pas de potentiel de bioaccumulation Elimin� très rapidement dans les urines	non irritant pour la peau et les yeux	non sensibilisant (LLNA positif)	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	non mutagène vitro/ vivo par lecture croisée avec le methyl parabène. Pas cancérogène chez le rat et la souris, hyperplasies de l'estomac et de la vessie observés chez le hamster. Reproduction : légère diminution du gain de pc des rats males; sur le développement, lecture croisée avec l'éthyl parabène	Suspecté PE enviro	https://echa.europa.eu/TOXNET

Substances prioritées dans les textiles d'habillement

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n�CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propri�t�es physico-chimiques				Propri�t�es toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point �bullition / Point Fusion (�C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Aniline (62-53-3)	Colorants acides	Acute tox 3 Eye Dam 1 Skin sens 1 Muta 2 Carc 2 STOT RE 1	74,08	184.4 à 101.3 kPa / -6.2	1.022 à 20 °C / 40 Pa à 20 °C	0.91 à 25 °C and pH 7.5 / 35 g/L à 20 °C	Bien absorbée par voie orale, cutanée et par inhalation. Absorption cutanée humaine 38% Distribution large dans les tissus (globules rouges> plasma> reins> poumons> cœur>cerveau et graisse) Accumulation dans rate Métabolisée dans le foie par des CYP 450 et par méthémoglobine émie Elimination dans les urines sous forme conjuguée	faiblement irritant chez le lapin	Sensibilisante chez le cobaye. Test épicutané positif chez patients souffrant de dermatite eczémateuse. Réactivité croisée aux substances du para-substitué groupe composé. Classé sensibilisant	Chez l'Homme, risques de méthémoglobine émie. Si > 20-50% de méthémoglobine, apparition de dyspnées, tachycardie, céphalées et troubles de la conscience Personnes avec une déficience en G6PD plus à risque d'hémolyse suite à une exposition à l'aniline (population vulnérable) Chez l'animal, par voie orale, hyperplasie et fibrose de la rate, considérées comme des lésions précancéreuses du sarcome splénique	Mutagène uniquement aux fortes doses ; in vivo, induction à forte dose, des micronoyaux et des cassures de l'ADN Carcinomes spléniques chez les rats mâle Augmentation incidences tumeurs de la vessie chez le travailleur Pas d'effets sur la fertilité chez l'Homme. Effets sur ovaires et uterus chez l'animal. Transfert placentaire rapide chez le rat. Pas d'effets développement	Non suspecté PE	ECB 2004 Fiche INRS 19 (2010) TOXNET

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Paraphénylène diamine (PPD) (106-50-3)	Amine aromatique (colorants azoïques)	Acute Tox 3 Eye Irrit 2 Skin Sens 1	108,14	267 / 142	726 g/L à 22°C / 0,01 Pa à 20 °C	moins 0,839 / modérément soluble dans l'eau froide (31 g/l à 20 °C, pH 9.55 - 9.61)	Absorbée par toutes les voies d'administration Largement distribuée dans tout l'organisme Métabolisée principalement sous forme de dérivés N-acétylés Excrétés dans les urines	irritation modérée de la peau et des yeux en cas d'exposition unique	Sensibilisant puissant (eczémas de contact, rares réactions anaphylactiques)	Chez l'Homme, asthme allergique, irritation du larynx et du pharynx	Le CIRC l'a classé dans le groupe 3 des agents inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme. Pas d'effet connu sur le développement mais une seule espèce a été testée ; la fertilité n'a pas été étudiée.	non suspecté PE	https://echa.europa.eu ; fiche INRS 2006

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
3,3'-Diméthoxybenzidine (119-90-4)	Amines aromatiques (colorants azoïques)	Acute tox 4 Carc 1B	244,30 g/mol	non spécifié / 135 à 139	8.8 × 10 ⁻⁹ mm Hg at 25 °C,	1.81 / insoluble dans eau	Absorption principalement par voie cutanée Rapidement distribué dans le foie : cycle enterohépatique et métabolisation par N-acétylation, hydroxylation, O-déméthylation et glucuronidation Rapidement métabolisé Pas de potentiel d'accumulation Rapidement éliminé par les urines et fèces après conjugaison	pas de données	pas de donnée	Chez l'animal par voie orale, dégénérescence et nécrose des cellules épithéliales tubulaires proximales, dégénérescence et nécrose des hépatocytes	génétoxique in vitro/ in vivo; en cancérogénèse : augmentation des incidences des tumeurs de la glande mammaire, intestins, peau, glande thyroïdienne, glandes préputiales et clitorales, cavité orale, cerveau, foie, mésothélium, utérus/cervix suite à exposition du dichlorure de diméthoxybenzidine dans l'eau de boisson chez le rat. Pas de données sur la reproduction.	effets endocriniens en chronique, voie orale, rat	EPA (2000) MAK (1986) TOXNET

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Benzidine (92-87-5)	Intermédiaire dans la synthèse de colorants	Carc 1A Restriction 0,1%w	184,26	401,7 / 116 à 129, selon la forme cristalline (5 formes allotropes) et selon la vitesse de chauffage	1,250 / 6,36	1,34 / peu solubles dans l'eau froide (0,4 g par litre à 12 °C), solubles dans l'eau chaude (9,4 g par litre à 100 °C) et dans de nombreux solvants organiques : cétones, acétates, alcools, oxyde de diéthyle ...	Absorption cutanée Distribuée dans l'organisme Métabolisée au niveau du foie Excrétée de façon variable selon les espèces	Chez le volontaire, l'application sur l'avant-bras pendant 48 h d'une gaze imprégnée de benzidine entraîne une sévère dermatose de contact avec brûlure au lieu d'application.	Dermatoses chez des travailleurs par contacts cutanés répétés Irritation ou allergie favorisés par une photosensibilisation, la présence simultanée d'autres produits chimiques (hypochlorite de sodium en particulier) ou l'imprégnation alcoolique. Ces dermatoses constituent un signe d'alarme de l'exposition à la benzidine dont le véritable danger résulte des effets à long terme	Hyperémie, inflammation et papillomes de la vessie chez l'Homme	Génotoxique in vitro/ in vivo, effets cancérigènes sur foie et glandes mammaires après exposition orale, cutanée chez rat et souris, cancer vessie chez le chien. Pas de données sur la reproduction	non suspecté PE	fiche INRS (2007) TOXNET

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
4-Amino-azobenzène (60-09-3)	Amines aromatiques (colorants azoïques)	Carc 1B SVHC	197,2	360 à 101.325 kPa / 127	1.16 g/cm ³ à 20 °C / 0 Pa à 25 °C	3.19 / 34.3 mg/L à 25 °C	Métabolites retrouvés dans les urines	Non irritant	Réactions positives (à 0,25-5% de la substance testée) au patch-test chez des patients avec dermatites	Dermatites cutanées après exposition prolongée Par voie sous-cutanée, lésions préneoplasiques au niveau hépatique et pulmonaire	Génotoxique in vitro/in vivo, cancérigène chez l'animal : tumeurs du foie par voie orale et tumeurs de la peau après exposition cutanée ; pas d'étude sur la reproduction	Non suspecté PE	https://echa.europa.eu/TOXNET

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
4-Nonyphénol (NP) (104-40-5)	Process de fabrication des fibres textiles	<i>Skin Corr 1 Repr 2 Eye Dam 1</i>	220,34	42 à 44 / 293 à 324	7,6 à 25°C / 0,11 Pa à 25°C	5,76 / 7,3.10 ⁻³ g/L à 25°C	Chez l'homme absorption orale rapide Biodisponibilité par voie orale <20% car effet de premier passage hépatique, faible absorption cutanée Largement distribué dans l'organisme et principalement dans le graisses Métabolisme par glucurono- et sulfoconjugaion et par la chaîne alkyl Elimination par les fecès et par les urines	Nonyphénols liquides corrosifs pour la peau et irritants oculaire sévère chez l'animal	Tests de maximisation chez le cobaye suggèrent que les NP n'ont pas de potentiel sensibilisant cutané significatif	Aucune donnée	Non mutagène, possiblement cancérigène. Perturbation du système reproducteur male et femelle en lien avec activité oestrogénique, toxicité testiculaire, pas de preuve d'effet sur le développement	Suspecté PE, activité estrogénique que 10 ³ à 10 ⁶ fois moins forte que l'oestradiol	rapport expertise collective Anses saisine n°2009-SA-331, Novembre 2015

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Nonylphénols ethoxylés (NPE) (9016-45-9 26027-38-3 37205-87-1 68412-54-4 127087-87-0)	Auxiliaires pour le nettoyage, le rinçage, la teinture, le blanchiment et agent émulsifiant des huiles dans les fibres textiles	<i>Acute Tox 4</i> <i>Skin Irrit 2</i> <i>Eye Irrit 2</i> <i>Eye Dam 1</i> <i>STOT SE 3</i> <i>STOT RE 2</i> <i>Repr 2</i> Restriction : 0,01%w					cf. NP						rapport expertise collective Anses saisine n°2009-SA-331, Novembre 2015
CI Disperse Orange 37/76 (13301-61-6)	Colorants	<i>Skin Sens 1</i>					Aucune donnée : en attente modélisation QSAR						

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
CI Disperse Yellow 23 (6250-23-3)	Colorants	-	Aucune donnée	/ 2,41.10-9 mmHg		5,75 / 6,04.10-5 mg/L	Pas de données Compte tenu de la connaissance du métabolisme des colorants azoïques par les azoréductases, les métabolites potentiels du Disperse Yellow 23 sont le para-aminophénol (CAS : 123-30-8), la para-phénylène diamine (CAS : 106-50-3) et l'aniline (CAS : 62-53-3)	Aucune donnée	Modélisation QSAR (DEREK 5.0.2 et VEGA 2.1.6) : Alerte sur le potentiel sensibilisant Métabolites possibles : para-phénylène diamine (CAS : 106-50-3) et aniline (CAS : 62-53-3) classés tous deux pour leur potentiel sensibilisant cutané	Aucune donnée	Modélisation QSAR (DEREK 5.0.2 et VEGA 2.1.6): Alerte sur le potentiel génotoxique et cancérrogène Métabolite possible : para-aminophénol (CAS : 123-30-8) classé pour sa génotoxicité	Non suspecté PE	Chem ID Plus 2016 ECHA 2016 TOXNET

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n�CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point �bullition / Point Fusion (�C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Anthracène (120-12-7)	Emission de HAP (provenant de fibres textiles synthétiques)	<i>Eye Irrit 2</i> <i>Skin Irrit 2</i> <i>Skin Sens 1</i>	178	342 � 101.3 kPa / 213.9 à 100 kPa	1.126 g/cm ³ à 20 �C / 0.001 - 7 800 Pa à 20 - 220 �C	4.65 � 20 �C and pH 7 / 30 - 75 �g/L � 25 �C and pH 6 - 7.5	Caractère lipophile des HAPs qui franchissent facilement les membranes cellulaires et se stockent dans les différents tissus Métabolisés en composés plus hydrosolubles Elimination dans les fèces et les urines	Irritant de la peau, des yeux, des muqueuses et du tractus respiratoire	Effets photosensibilisants rapportés lors de son utilisation dans le traitement du psoriasis (en solution dans un mélange de N-méthyl-2-pyrrolidone, d'éthanol et de propylène glycol), toutefois n'est pas un agent sensibilisant	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	Absence d'effet cancérogène ou d'effet d'initiation chez la souris suite application cutanée. Activité photo-cancérogène chez la souris (carcinome épidermoïde). Absence d'effets cancérogène chez le rat. Cas d'épithéliomes de la main, de la joue et du poignet observés chez des salariés manipulant de l'anthracène non raffinée. Pas d'effet sur la reproduction chez l'Homme.	Non suspecté PE	fiche INERIS 2005 et site Echa TOXNET

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Nickel (7440-02-0)	Revêtement métallique Colorants métallifères	Skin Sens 1 Carc 2 STOT RE 1 Sels solubles de nickel Repro 1B Restriction : 0,5 µg/cm ² /semaine	Dépendant des composés du nickel				Absorption négligeable par voie cutanée mais dépend de la solubilité du composé Biodisponibilité variable selon la solubilité du composé	Irritation cutanée par les sels de nickel	Sensibilisation cutanée démontrée chez l'Homme Peu de données sur la sensibilisation par voie respiratoire	Irritation cutanée par exposition répétée à des solutions de sulfate et dichlorure de nickel > 20%	Clastogénicité et formation d'adduits ADN-protéines <i>in vitro</i> et <i>in vivo</i> par un mécanisme de stress oxydant Pas d'effet mutagène Effets cancérigènes peu possibles par voie respiratoire (résultats chez l'Homme et l'animal discutables) Sels solubles de nickel embryotoxiques, foetotoxiques et tératogènes chez l'animal	Non suspecté PE	ECHA proposal Oct. 2017

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Chrome VI (7440-47-3)	Formation non intentionnelle par oxydation des sels de chrome III utilisés comme agent de tannage du cuir	Selon les composés Carc 1A Carc 1B Muta 1B Repr 1B Repr 2 Skin Sens 1 Skin Irrit 2 Acute Tox 3 Restriction dans le cuir à 3 mg/kg	Dépendant des composés du chrome				Absorption cutanée limitée Réduction en Cr ³⁺ par glutathion Accumulation	Corrosif cutané après exposition répétée à fortes concentrations Irritant cutané modéré à faibles concentrations	Sensibilisation cutanée : 20 000 - 50 000 nouveaux cas d'allergies en Europe par an (45% provenant d'une exposition par le cuir)	Irritant et corrosif cutané et respiratoire chez des professionnels exposés de façon répétée Toxicité rénale observée aux mêmes niveaux de concentrations en milieu professionnel	Mutagène <i>in vitro</i> et <i>in vivo</i> Effets cancérogènes pulmonaires chez l'animal, suspecté chez l'Homme Par voie orale, effets foetotoxiques observés chez le rongeur en l'absence de toxicité maternelle	Non suspecté PE	Restriction ECHA 2012
Cadmium (7440-43-9)	Colorants métallifères Revêtements métalliques Polymères	Acute tox 2 Muta 2 Carc 1B STOT RE 1 Repr 2 SVHC - Restriction 0,01%w	Dépendant des composés du cadmium				Faible absorption cutanée (augmentée avec le temps de contact)	Pas de données	Pas de données	Néphrotoxicité chez l'animal et l'Homme : dysfonctionnements et nécroses tubulaires rénales, protéinurie Troubles respiratoires et osseux	Effets génotoxiques sur cellules eucaryotes Effets cancérogènes pulmonaires chez le rongeur et chez l'Homme Chez l'animal, hyperactivité chez le rat exposé pendant la gestation, dommages testiculaires	Effets oestrogéniques <i>in vitro</i> et <i>in vivo</i> (activation récepteurs Era) Effets métalloanrogènes <i>in vivo</i> et <i>in vitro</i>	IRIS US EPA TOXNET ATSDR INRS

Substances prioritées dans les textiles d'habillement (n°CAS)	Usages	Classif harmonisée Autoclassification Restriction Reach	Propriétés physico-chimiques				Propriétés toxicologiques						Sources
			Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point ébullition / Point Fusion (°C)	Densité / Pression de vapeur	Log Kow / Solubilité (eau)	Toxicocinétique	Irritation cutanée	Sensibilisation cutanée	Toxicité chronique	CMR	PE	
Dibutylétain (DBT) (818-08-6)	Présence dans les enductions en polyuréthane, les mousses et les fibres élasthanes	<i>Eye Dam 1</i> <i>Muta 2</i> <i>STOT RE 1</i> <i>Repr 1B</i> <i>Skin Irrit 2</i> <i>STOT SE 1</i> <i>Skin Sens 1</i>	596,105	161.9 / 105	Pas de données	Pas de données pour Log Kow / 2,55 mg/L à 20 °C	Chez l'Homme, absorption cutanée lente et faible	Chez le lapin NZW, irritation cutanée et œdèmes modérés, desquamation. Persistance de l'érythème uniquement 14 jours après l'arrêt de l'exposition Non corrosif	Test de maximisation chez le cobaye albinos : 55% des animaux sensibilisés (grade modéré de sensibilisation allergique)	Aucune donnée par voie cutanée et respiratoire	Pas d'effet cancéro-gène observé chez le rongeur Clastogène <i>in vivo</i> Pas de potentiel mutagène <i>in vitro</i> sur bactéries (avec et sans activation métabolique) Chez le rat, déplétions lymphoïdes sévères au niveau du thymus chez les femelles et augmentation du nombre de résorptions	Aucune donnée disponible	ECHA

Annexe 9 : Protocole de l'étude biomédicale

Objectifs

La prévalence des allergies de contact dans la population générale induites par le port de textiles d'habillement et articles chaussants n'est pas connue à ce jour en France. De plus les données bibliographiques sur les effets sensibilisants des substances chimiques ne rendent compte que d'une partie de l'étendue du nombre de substances (et de la concentration de celles-ci) ayant un caractère allergisant. Il convient de prévenir la survenue de dermatites de contact pouvant être en rapport avec des substances chimiques contenues dans des textiles d'habillement ou des articles chaussants.

Les objectifs de ce protocole sont donc les suivants :

- ✓ Tester la faisabilité d'une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée. Cette méthodologie vise à caractériser l'existence d'une relation d'association entre une dermatite allergique et la présence de substances chimiques dans un textile d'habillement ou un article chaussant.
- ✓ Identifier des substances chimiques potentiellement responsables de dermatites de contact en lien avec un textile d'habillement ou un article chaussant dont le caractère sensibilisant n'est pas documenté.

L'imputabilité d'une ou plusieurs substances responsables de la survenue de la dermatite à l'exposition reposera sur :

- ✓ les résultats du diagnostic médical comportant les explorations allergologiques habituelles,
- ✓ les résultats des analyses des substances chimiques par les laboratoires,
- ✓ le cas échéant, sur les résultats de test « papiers buvards », et
- ✓ la confrontation des données précédentes avec les données de l'analyse bibliographique.

Le présent projet n'a pas pour but de réaliser une étude représentative de l'ensemble des cas de dermatites de contact liés aux articles chaussants ou aux textiles d'habillement, au cours d'une période donnée. Il s'agit d'une étude exploratoire permettant d'identifier des substances allergisantes. L'étude de faisabilité en 2016 portera sur :

- 25 cas de dermatite de contact liée aux textiles d'habillements,
- 20 cas de dermatite de contact liée aux articles chaussants.

Selon les résultats de l'étude, ce protocole pourrait permettre d'établir et de diffuser ultérieurement une méthodologie d'investigation des cas d'allergie ou d'intolérance cutanée signalés par les médecins, permettant d'avancer dans la connaissance des substances en cause. C'est pourquoi l'assurance contractée par l'Anses pour la recherche biomédicale sera valable aussi bien pour la durée de l'étude exploratoire que pour la méthodologie d'investigation.

La faisabilité du dispositif susmentionné sera testée auprès d'un échantillon de médecins volontaires compétents en dermato-allergologie. La présente recherche permettra de documenter des cas d'étude qui seront répertoriés dans un rapport. Une analyse statistique descriptive des données colligées sera réalisée.

Partenaires de l'étude

Les partenaires de l'ANSES sont :

- Le réseau de vigilance Revidal Gerda, réseau de vigilance en dermato-allergologie qui regroupe des médecins allergologues de France, Belgique et Suisse.

Ce réseau est une association à but non lucratif de loi 1924 regroupant environ 160 médecins, exerçant en cabinet privé et/ou dans des centres hospitaliers et recevant en consultation toute personne amenée à consulter pour une question dermatologique. L'association a pour objet, notamment, l'organisation de toutes études, recherches, travaux, expertises et expériences d'ordre scientifique et technique, concernant les problèmes relatifs aux phénomènes d'intolérance cutanée (allergie, irritation) et ce, quelle qu'en soit l'origine (professionnelle, médicamenteuse, cosmétologique, environnementale ou autre), l'amélioration des moyens de dépistage (étude des allergènes, sélection et contrôle de ceux-ci, fiabilité et standardisation des méthodes de tests), le regroupement des informations cliniques, chimiques, allergologiques et "épidémiologiques", concernant les allergies et les irritations.

Dix-huit médecins dermato-allergologues du réseau Revidal Gerda participeront à l'étude. Ces médecins exercent en centres hospitaliers.

- Huit centres antipoison et de toxicovigilance (CAP) parmi les 9 existants.

Ces centres appartiennent à des centres hospitaliers universitaires habilités à faire fonctionner un centre antipoison. Ils assurent des téléconsultations et des consultations relatives à des expositions toxiques. Ils évaluent les risques des expositions humaines aiguës ou chroniques et donnent des avis et des conseils en matière de diagnostic, de pronostic et de traitement aux professionnels de santé et au public. Les CAP participent activement à la toxicovigilance et sont répartis sur l'ensemble du territoire français (les centres participants sont situés à : Angers, Bordeaux, Lille, Lyon, Nancy, Paris, Strasbourg, Toulouse)..

- Quatre centres de consultations de pathologies professionnelles (CCPP), parmi les 32 existants. Il s'agit des CCPP suivants : Créteil, Bordeaux, Fernand Widal (Paris), Cochin (Paris).

Ces CCPP sont intégrés dans les centres hospitaliers universitaires participant au Réseau national de vigilance et de prévention des pathologies professionnelles (RNV3P), dont l'ANSES est l'opérateur. Les consultations en CCPP sont principalement consacrées au diagnostic de pathologies professionnelles, aux conseils sur l'aptitude professionnelle, au suivi post-exposition ou post-professionnel ainsi qu'à l'aide et à l'orientation professionnelle des jeunes. Elles incluent également de plus en plus de consultations de diagnostic des pathologies environnementales.

- Deux laboratoires d'analyse des textiles et chaussures.
- ✓ Le Centre Technique du Cuir (CTC), comité professionnel de développement économique des industries de la peau brute, de la tannerie-mégisserie, de la chaussure, de la ganterie et de la maroquinerie. Le CTC a d'une part une mission de prestataire qualité et développement durable pour les industries du cuir, de la chaussure, maroquinerie, et, d'autre part, une mission de CPDE.
- ✓ L'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH), centre technique industriel. L'IFTH a pour mission d'apporter des réponses aux besoins d'acquisition de savoir-faire innovants, de développement et de pré-industrialisation de produits textiles, de transfert technologique vers des applications industrielles ainsi que de conseils stratégiques. Laboratoire de référence français accrédité pour la qualité et la sécurité des produits textile-habillement, l'IFTH maîtrise le processus global de qualification des produits, depuis la définition de la

normalisation, la mise au point de nouveaux tests, la réalisation de tests et essais, l'accompagnement à la certification et jusqu'à la promotion de l'Assurance Qualité Client.

- Un investigateur principal.

Population concernée par l'étude/Critères d'inclusion-exclusion de l'étude

La population cible de l'étude est constituée de l'ensemble des personnes, sans distinction d'âge ou de sexe, résidant en France métropolitaine présentant une dermatite de contact, ayant comme cause probable un textile d'habillement ou un article chaussant, et consultant ou ayant consulté soit un médecin dermato-allergologue du réseau Revidal Gerda soit un médecin d'un CCPP participant à l'étude ou ayant contacté la RTU CAPTV.

Critères d'exclusion :

- Toute personne présentant une dermatite ayant pour origine une cause non allergique consultant soit un médecin dermato-allergologue du réseau Revidal Gerda, ou un médecin d'un CCPP participant à l'étude.
- Toute personne présentant une dermatite dont l'origine ayant comme cause possible un textile d'habillement ou un article chaussant ayant contacté la TRU d'un CAPTV et dont le diagnostic n'est pas confirmé par un médecin du réseau Revidal Gerda ou par un médecin d'un CCPP.
- Pour cette étude, les personnes mineures, les personnes majeures protégées par la loi, les femmes enceintes, les femmes allaitantes et les personnes sous traitement immunosuppresseur sont exclues de l'étude.

Méthode d'observation ou d'investigation retenue

Plan d'échantillonnage

Tous les cas de dermatite de contact dont l'origine suspectée est une substance chimique dans un textile d'habillement ou un article chaussant seront recueillis durant la durée de l'étude. Les patients seront recrutés parmi la population concernée par l'étude (cf. chapitre 6).

Déroulement de l'étude

Recrutement des cas

Les cas pouvant être inclus dans le protocole seront recrutés selon les deux voies suivantes :

- Par les consultations d'un médecin volontaire du Réseau Revidal Gerda ou d'un CCPP participant.
- Par un appel téléphonique d'un patient (ou d'un professionnel de santé) à la RTU d'un CAPTV participant.

Consultation d'un médecin du réseau Revidal Gerda ou d'un CCPP

Tout patient consultant un médecin participant à l'étude (issu du réseau Revidal Gerda ou d'un CCPP) et présentant une dermatite de contact suspectée d'être en lien avec un textile d'habillement ou un article chaussant se verra proposer par le médecin durant la consultation de participer à l'étude (figure 1). Le médecin devra alors :

- informer le patient des objectifs, des tenants et des aboutissants de cette étude, et lui remettre une lettre d'information (cf. annexe 2),

- lui faire signer un document certifiant son consentement éclairé pour participer à l'étude (cf. annexe : accord du patient),

- procéder aux explorations habituelles (patch-tests) afin de tenter d'identifier la substance à l'origine de la dermatite de contact. Les patch-tests, outils standards utilisés dans les consultations des médecins dermatologues, seront systématiquement réalisés par le médecin.

Le patch-test est un test diagnostique permettant l'identification de la ou des substances responsables de l'eczéma allergique de contact. Il consiste en l'application sur la peau des molécules / produits suspectés pendant 48 heures, temps nécessaire pour l'apparition de la lésion d'eczéma uniquement avec la substance responsable connue.

- remplir une fiche d'information anonymisée avec les résultats des patch-tests (ces résultats seront lus 48 heures et 96 heures après la réalisation du test par le médecin lors d'une deuxième et troisième consultation), la photo/schéma de la dermatite de contact et le questionnaire inclus dans cette fiche d'information permettant aux laboratoires d'analyses de sérier leur recherche de substances (cf. annexes 1 et 4).

L'anonymisation sera effectuée par le médecin. Celui-ci anonymisera la fiche de renseignements qu'il aura complétée lors de la 2^{ème} ou 3^{ème} consultation afin que le laboratoire ne dispose que des seules informations en lien avec les résultats des patch-tests et les photos/schémas de la dermatite. Seul le médecin aura la possibilité de faire le lien entre l'identité du patient et la fiche de renseignements qui aura été complétée.

Le codage s'effectuera comme suit pour les cas issus du réseau Revidal Gerda ou des CCPP : Ville - R ou C (Revidal ou CCPP) – Initiales du Médecin (Nom Prénom) – n° du cas (1,2,3...par médecin).

Lors de ces consultations, les textiles ou articles chaussants suspectés d'être la cause probable de dermatites allergiques, seront recueillis par les médecins et seront ensuite envoyés aux laboratoires d'analyse sus mentionnés avec la fiche d'information anonymisée, afin de déterminer et quantifier les substances présentes dans ces articles potentiellement à l'origine des dermatites de contact.

Le médecin enverra par ailleurs la fiche d'informations anonymisée à l'ANSES afin d'assurer la traçabilité des différentes analyses et permettre à l'ANSES de compiler par la suite les résultats des analyses de chaque cas.

Les résultats de l'analyse de chaque textile/article chaussant par les laboratoires seront transmis à l'Anses (UESC) à l'intention du COPIL.

Une expertise des résultats de chaque cas sera faite par le COPIL afin de juger de l'imputabilité des substances identifiées dans les articles vis-à-vis des effets rapportés par le médecin prenant en compte les données médicales et les données des laboratoires. Un rapport sur chaque cas sera établi par le COPIL.

Les résultats des analyses effectuées par les laboratoires et les conclusions du COPIL seront adressées au médecin à l'origine de la déclaration du cas de dermatite.

Ce dernier communiquera à son patient le résultat des analyses de laboratoire ainsi que les conclusions de l'expertise d'imputabilité réalisée par le COPIL.

Figure 1 : Protocole d'étude clinique : conduite à tenir par le médecin en présence d'un patient présentant une suspicion d'allergie cutanée pouvant être en lien avec article chaussant ou / et un textile d'habillement

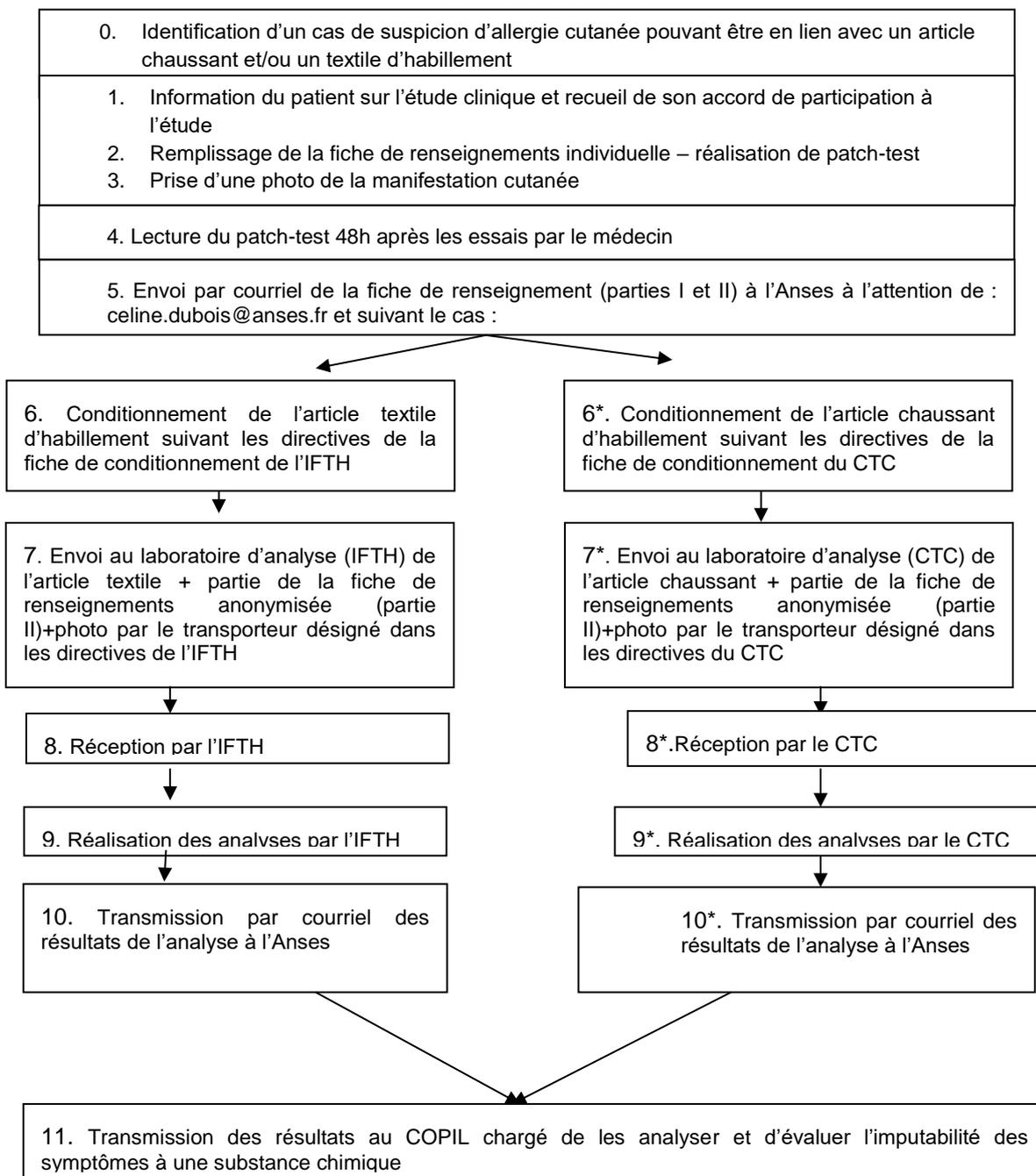
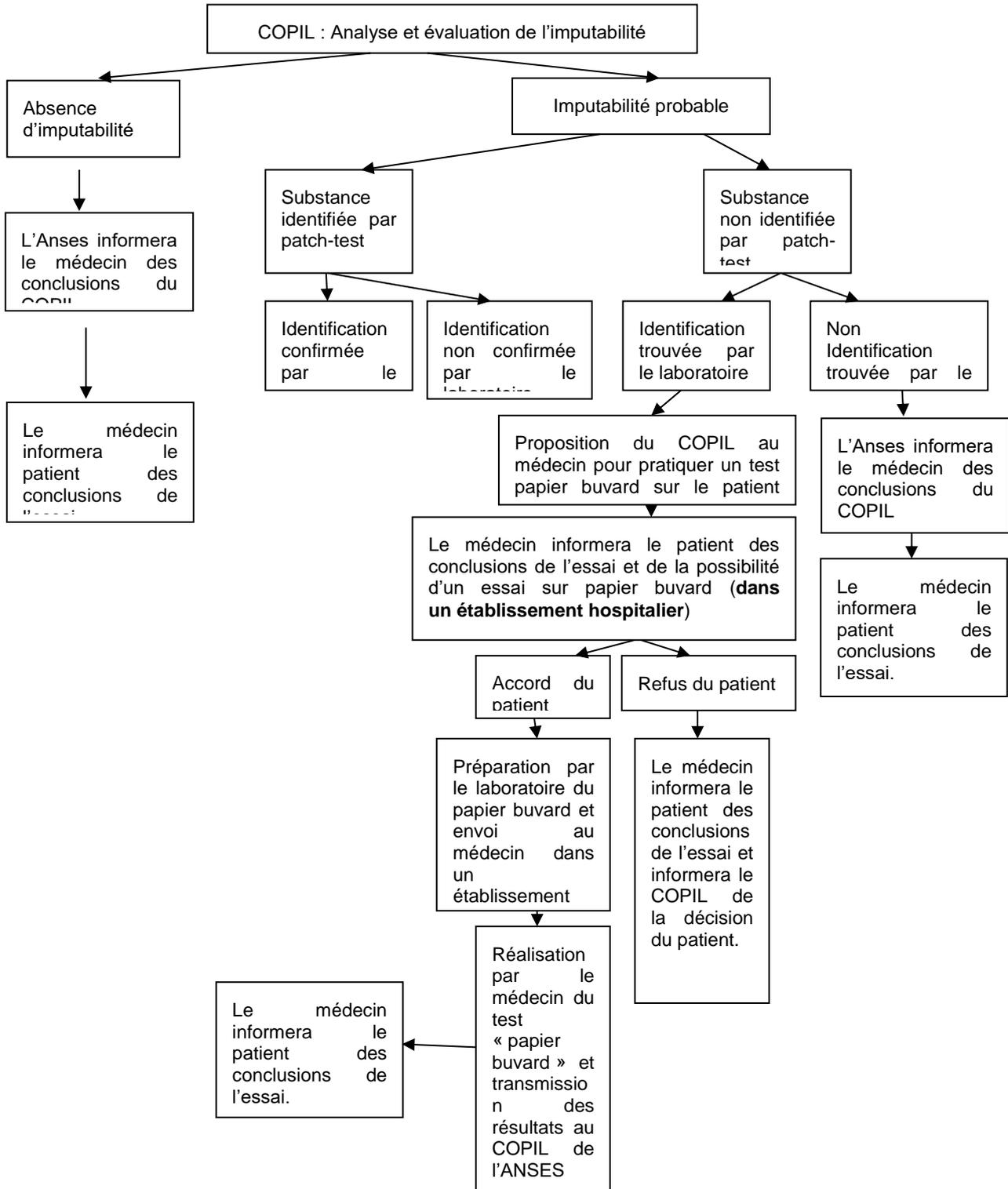


Figure 2 : Analyse et évaluation de l'imputabilité



Réponse téléphonique à l'urgence toxicologique auprès d'un médecin d'un CAPTV

Tout patient appelant un CAPTV en raison d'une suspicion de dermatite de contact susceptible d'être liée à un textile d'habillement ou un article chaussant, se verra proposer par le médecin répondant (figure 3) :

- de consulter son médecin traitant pour une prise en charge médicale immédiate et communiquer les coordonnées du médecin traitant au médecin du CAPTV. Le médecin du CAPTV informera aussitôt le médecin traitant pour lui faire part des objectifs et des modalités de l'étude ;
- le médecin traitant communiquera au patient les informations sur les objectifs de l'étude et la liste des médecins partenaires du projet afin qu'il puisse entrer, le cas échéant, dans le protocole de l'étude.

Si la pathologie est potentiellement en lien avec un article chaussant ou un textile d'habillement, le médecin du réseau Revidal Gerda ou d'un CCPP proposera au patient de participer à l'étude et devra alors :

- informer le patient des objectifs, des tenants et des aboutissants de cette étude, et lui remettre une lettre d'information (cf. annexe 2),
- lui faire signer un document certifiant son consentement éclairé pour participer à l'étude (cf. annexe : accord du patient),
- procéder à des patch-tests afin de tenter d'identifier la substance susceptible d'être à l'origine de la dermatite de contact. Les patch-tests seront systématiquement réalisés par le médecin.

Le patch-test est un test diagnostique permettant l'identification de la ou des substances responsables de l'eczéma allergique de contact. Il consiste en l'application sur la peau des molécules / produits suspectés pendant 48 heures, temps nécessaire pour l'apparition de la lésion d'eczéma uniquement avec la substance responsable connue.

- remplir une fiche d'information anonymisée avec les résultats des patch-tests (ces résultats seront lus 48 heures et 96 heures après la réalisation du test par le médecin lors d'une deuxième et troisième consultation), la photo de la dermatite de contact et le questionnaire inclus dans cette fiche d'information permettant aux laboratoires d'analyses de sérier leur recherche de substances (cf. annexes 1 et 4).

Si un professionnel de santé contacte un CAP pour un patient pouvant être inclus dans l'étude, le CAP pourra proposer au professionnel de santé, avec l'accord de son patient, de faire objectiver sa dermatite de contact par un médecin du réseau Revidal Gerda ou d'un CCPP.

Dans le cas où un patient pouvant être inclus dans l'étude et ayant déjà consulté un professionnel de santé, appelle un CAP, celui-ci pourra orienter le patient directement vers un médecin du réseau Revidal Gerda ou d'un CCPP (se référer au protocole au paragraphe 7.2.1.1).

L'anonymisation sera effectuée par le médecin du Revidal Gerda ou du CCPP. Celui-ci codera la fiche de renseignements qu'il aura complétée lors de sa consultation afin que le laboratoire ne dispose que des seules informations en lien avec les résultats des patch-tests et les photos de la dermatite. Seul le médecin aura la possibilité de faire le lien entre l'identité du patient et la fiche de renseignements qui aura été complétée.

Le codage s'effectuera comme suit pour les cas issus des CAP : Ville - R ou C (Revidal ou CCPP) - CAP – Initiales du Médecin (Nom Prénom) – n° du cas (1,2,3...par médecin)

Lors de ces consultations, les textiles ou articles chaussants suspectés d'être la cause probable de dermatites allergiques, seront recueillis par les médecins et seront ensuite envoyés aux laboratoires d'analyses sus mentionnés avec la fiche d'information anonymisée, afin de déterminer et quantifier les substances présentes dans ces articles potentiellement à l'origine des dermatites de contact.

Le médecin enverra par ailleurs la fiche d'informations anonymisée à l'ANSES afin d'assurer la traçabilité des différentes analyses et permettra à l'ANSES de compiler par la suite les résultats des analyses de chaque cas.

Les résultats de l'analyse de chaque textile/article chaussant par les laboratoires seront transmis à l'Anses (UESC) à l'intention du COPIL.

Une expertise des résultats de chaque cas sera faite par le COPIL afin de juger de l'imputabilité des substances identifiées dans les articles vis-à-vis des effets rapportés par le médecin prenant en compte les données médicales et les données des laboratoires. Un rapport sur chaque cas sera établi par le COPIL.

Les résultats des analyses faites par les laboratoires et les conclusions du COPIL seront adressées au médecin à l'origine de la déclaration du cas de dermatite.

Ce dernier communiquera à son patient le résultat des analyses de laboratoire ainsi que les conclusions de l'expertise d'imputabilité réalisée par le COPIL.

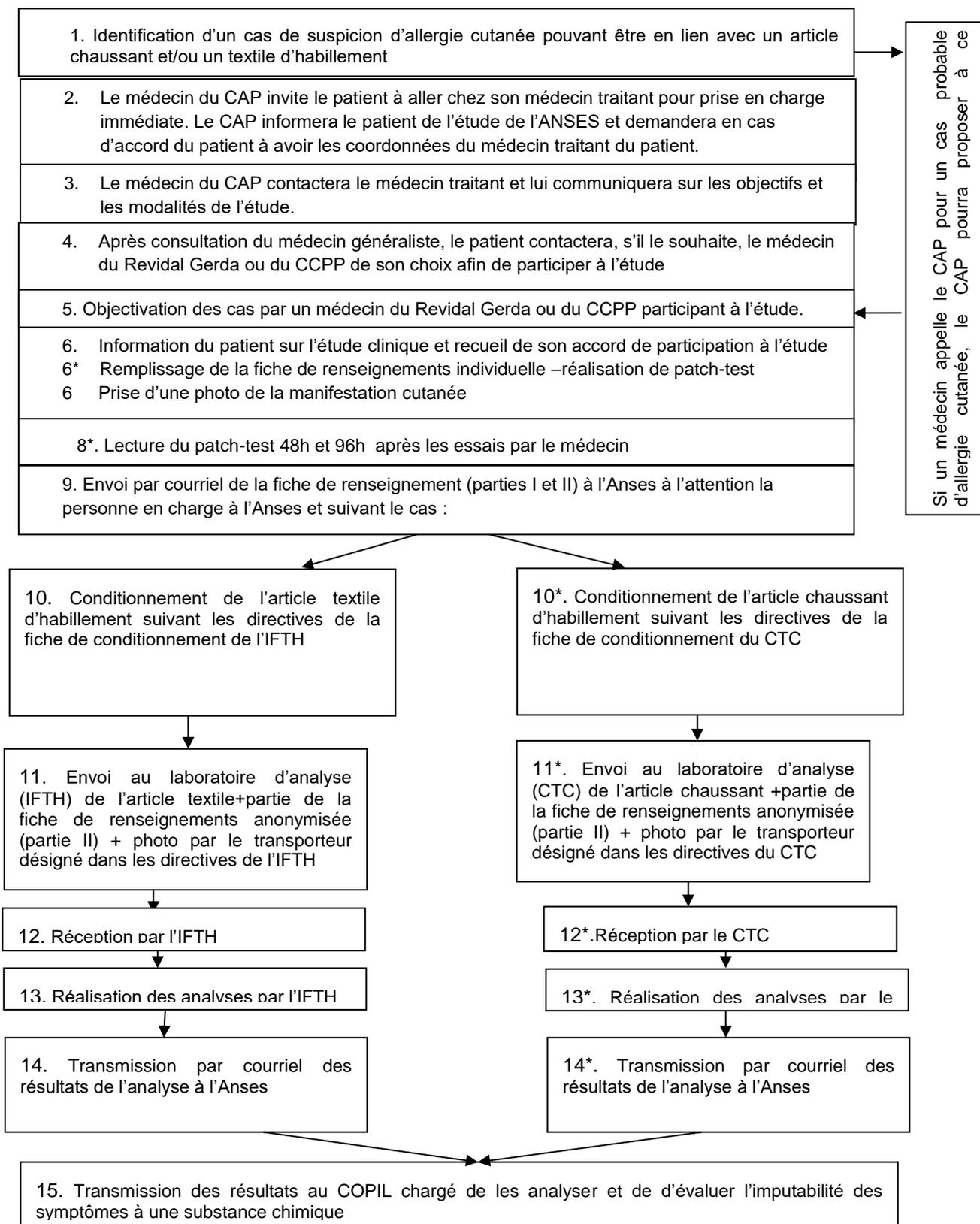


Figure 3 : Protocole de recherche pour un cas issu téléconsultation d'urgence d'un CAPTV

La suite du protocole est la même que pour la figure n°2 « analyse de l'imputabilité ».

Essais par les laboratoires d'analyses (CTC et IFTH)

Les laboratoires recevront le textile ou l'article chaussant ainsi que la fiche de renseignements anonymisée et procéderont aux analyses afin d'identifier ou de quantifier, dans la mesure du possible, la (es) substance(s) à l'origine de la dermatite de contact.

Lorsque les essais effectués utilisant l'ensemble des méthodes disponibles au laboratoire (*screening*), n'auront pas permis d'identifier une substance ou famille de substances, la recherche du laboratoire s'arrêtera et un rapport sera transmis à l'Anses. L'Anses transmettra au COPIL les résultats du laboratoire listant :

- L'ensemble des méthodes utilisées,
- Les limites techniques n'ayant pas permis d'identifier une substance (signal trop faible ou absence d'étalon permettant l'identification car substance inconnue, produit de dégradation, métabolite... etc.).

Si une nouvelle substance (ou famille de substances) est identifiée par le laboratoire lors du screening (une « nouvelle substance » correspond à une substance autre que les substances définies par l'ANSES et les laboratoires⁴²), une recherche bibliographique concernant l'évaluation de la toxicité de la substance sera réalisée par l'ANSES qui indiquera au laboratoire s'il convient ou non d'ajouter cette substance à la liste des substances à rechercher/ quantifier dans les échantillons suivants (après avis du COPIL).

Test dit du 'papier buvard'

Si cette nouvelle substance probablement à l'origine du cas⁴³ est quantifiée sur l'article chaussant ou textile, le laboratoire enverra au dermatologue allergologue en charge du cas, après accord du patient par son médecin et dans la mesure de la faisabilité technique, un test « papier buvard ».

Ce « papier buvard » contiendra ladite substance afin que le médecin puisse tester l'effet sur le patient et tenter de corréliser l'effet clinique observé avec celui constaté précédemment.

La quantité de nouvelle substance qu'il faudra déposer sur le papier buvard sera définie entre le COPIL, le laboratoire et le médecin. Le médecin qui procédera au test du papier buvard sera en charge de définir si ce test est positif sur le patient.

Le protocole et les moyens permettant de mettre en œuvre ce test de « papier buvard » devront être transmis au laboratoire.

Ce test de « papier buvard » sera réalisé dans un établissement hospitalier sous la responsabilité d'un médecin volontaire du réseau Revidal Gerda ou du CCPP consultant en milieu hospitalier.

Lorsque le laboratoire d'essais recevra un article à tester, celui-ci devra adresser son rapport sur les résultats d'essais dans les 4 à 5 semaines suivant la réception à l'Anses à l'intention du COPIL.

Interprétation des résultats des analyses réalisées par les laboratoires

Les rapports et résultats des essais réalisés par les laboratoires et recueillis par l'Anses seront présentés par l'Agence au COPIL.

⁴² L'identification des substances entre les laboratoires et l'Anses sera réalisée à partir du croisement des données issues :

- De la bibliographie, notamment *via* les rapports des organismes européens ayant travaillé sur le sujet,
- Des bases de données des laboratoires d'analyses.

⁴³ La quantification de nouvelles substances se fera par un ensemble de méthodes analytiques disponibles dans les laboratoires d'analyses ainsi que par l'utilisation de l'ensemble des techniques d'analyses appropriées.

Le COPIL aura pour missions de :

- 1/ Elaborer une grille d'évaluation de l'imputabilité,
- 2/ Evaluer l'imputabilité de la dermatite de contact du patient avec la ou les substances identifiées.

L'imputabilité de la dermatite à l'exposition à une ou plusieurs substances reposera sur :

- les conclusions du diagnostic médical,
- les résultats des analyses des substances chimiques par les laboratoires,
- le cas échéant, les résultats de test « papier buvard »,
- la confrontation des données précédentes avec les données de l'analyse bibliographique,
- la contribution d'une (ou des) substance(s) présentes dans les textiles d'habillement/chaussures pouvant provenir des conditions d'utilisation. Le COPIL pourra évaluer si l'origine de la substance identifiée dans les analyses est liée au textile/chaussure lui-même ou bien aux conditions d'utilisation de l'article par le patient telles que le lavage, les apprêts, les parfums. Le COPIL pourra se fonder sur les données bibliographiques et l'expertise des laboratoires d'analyse.

Le COPIL pourra également évaluer la faisabilité du protocole notamment la capacité à relier les résultats d'un patch-test à une substance identifiée dans un article textile/chaussant et la capacité à identifier une nouvelle substance aux tests par papier buvard.

Communication des résultats des analyses au patient

L'expertise des résultats de chaque cas sera faite par le COPIL afin de juger de l'imputabilité des substances identifiées dans les articles vis-à-vis des effets rapportés par le médecin prenant en compte les données médicales et les données des laboratoires. L'étude de l'imputabilité est réalisée à partir :

- De la fiche de renseignements de chaque cas,
- Du rapport d'analyses reçu du laboratoire d'essais.

Un rapport sur chaque cas sera établi par le COPIL.

Les résultats des analyses faites par les laboratoires et les conclusions du COPIL seront adressés par l'Anses (UESC) au médecin à l'origine de la déclaration du cas de dermatite.

Ce dernier communiquera à son patient le résultat des analyses de laboratoire ainsi que les conclusions de l'expertise d'imputabilité réalisée par le COPIL.

Si une substance est identifiée dans l'article comme étant en cause dans le cas de la dermatite de contact, le médecin pourra procéder après accord du patient, à des tests « papier buvard » avec cette substance afin de confirmer les conclusions du COPIL.

Critères de faisabilité

Les critères de faisabilité doivent viser à répondre aux questions suivantes :

- Chaque partenaire (médecin, COPIL, Anses, laboratoire...) etc. a-t-il réalisé ce qui était attendu de lui au regard des rôles attribués dans le protocole ?
- Quel est le ratio du nombre de médecins ayant accepté de participer au protocole et qui appliquent le protocole tel que prévu sur l'ensemble des praticiens qui ont accepté de participer à l'étude ?
- Les circuits proposés depuis le signalement du cas jusqu'à la communication des résultats des tests après examen par le COPIL présentent-ils des difficultés pour les patients ? Le

cas des patients repérés par les CAPTV sera particulièrement étudié, notamment le nombre de patients ayant donné le nom d'un médecin traitant, et celui de ceux qui sont allés consulter par la suite un médecin de CCPP ou Revidal Gerda

- Combien de patients dont le diagnostic d'allergie cutanée était confirmé ont suivi l'ensemble des étapes du parcours de soin prévu dans le protocole sur le total des patients dont le diagnostic d'allergie était confirmé et qui avaient donné leur accord pour participer à l'étude ?
- Combien de patients dont le diagnostic d'allergie était confirmé ont abandonné le parcours de soin proposé dans le protocole – le cas échéant préciser les motifs d'abandon pour chaque cas ?

Bénéfice au patient et suivi médical

Le bénéfice attendu pour le patient est l'identification formelle de la substance en cause dans sa dermatite de contact permettant ensuite son éviction.

Le patient sera suivi par le médecin afin que l'allergie de contact qu'il a déclaré puisse être traitée. Ces informations pourront figurer dans son dossier médical.

Résultats

Les résultats de cette étude biomédicale sont attendus pour juin 2017.

En effet, avant de pouvoir commencer une telle étude, les accords d'un Comité de Protection des Personnes, de l'Autorité Compétente (ANSM) et une déclaration à la CNIL sont nécessaires.

L'Anses a obtenu l'avis favorable du Comité de Protection des Personnes fin septembre 2016.

Le dossier a également été soumis à l'ANSM. La recevabilité a été acceptée, et la réponse de l'ANSM doit être délivrée à l'ANSES avant fin décembre 2016.

Enfin la déclaration à la CNIL est en cours.



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