

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Dernière mise à jour : 19/04/2013

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

A. GOUZY : AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2012. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES, DRC-12-126866-07631A, 89 p.
(<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

RESUME

Le PFOS, ses sels et dérivés sont des substances organiques d'origine exclusivement anthropique et appartenant à la famille des composés perfluorés.

La société américaine 3M était le premier producteur mondial de ces substances avant 2000, (production par fluoration électrochimique). Cette société a cessé de produire du PFOS en 2002 pour passer à la fabrication des substances chimiques polyfluorées à chaîne plus courte. La Chine a ensuite commencé à produire du PFOS et du PFOSF en 2003. En 2006, la production annuelle de PFOSF en Chine dépassait les 200 tonnes, dont environ 100 tonnes étaient exportées vers d'autres pays, dont le Brésil et des États membres de l'Union européenne.

Ces substances sont utilisées dans plusieurs industries et sont présentes dans différents produits : elles permettent d'imperméabiliser les textiles, les moquettes et les papiers. Elles sont utilisées dans les industries de la galvanoplastie, de la photographie et des semi-conducteurs, dans les fluides hydrauliques des avions, dans les mousses anti-incendie, dans les retardateurs de flammes, comme ingrédients actifs dans les pesticides et les insecticides, dans des produits de nettoyage industriels et domestiques, dans des applications médicales ou dans les mines et comme agents tensioactifs de l'huile.

La réglementation de nombreux pays, dont la France, a adopté des restrictions d'utilisation. Ces mesures tendent à limiter la présence de ces substances dans l'environnement, néanmoins, ces substances sont encore produites et utilisées dans la fabrication de produits.

Etant donné le large éventail des applications et des produits dans lesquels des composés de PFOS sont ou ont été utilisés, les voies de pénétration dans l'environnement sont nombreuses, notamment les effluents des stations d'épuration d'eaux usées, la lixiviation des décharges d'ordures, les pertes dans l'atmosphère pendant la combustion ainsi que du fait de certaines applications domestiques et industrielles, les pertes par lessivage de diverses applications telles que les applications dans les mousses anti-incendie, ou les émissions dues à l'usure des matières traitées au PFOS. La source majoritaire de PFOS pour l'environnement serait diffuse et liée à l'utilisation et l'élimination de ces produits.

Très persistants et résistants à la dégradation, les composés perfluorés sont retrouvés dans tous les compartiments de l'environnement et dans la chaîne alimentaire.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

D'autre part, les précurseurs de ces substances dégradent rapidement dans l'environnement, en formant persistants PFSAs¹ (dont le PFOS) et PFCAs² (AMAP, 2009³).

En France, l'Anses a mené une campagne nationale de mesure de l'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine en 2009-2010. Sur les quelques 450 échantillons analysés, seuls 25 % présentent des teneurs en composés perfluorés suffisantes pour pouvoir être mesurées, les autres échantillons présentant des teneurs trop faibles. Parmi les trois composés perfluorés les plus fréquemment retrouvés dans les eaux brutes et traitées, se trouvait le PFOS. L'analyse des rejets de deux sites industriels, connus pour leur usage intensif d'alkyls perfluorés, a confirmé l'émission dans l'environnement de quantités non négligeables d'alkyls perfluorés et de fluorotélomères. Les résultats de cette première étude ont conduit l'Anses à émettre, notamment, des recommandations destinées à recommander de fonder un dispositif de surveillance des perfluorates dans les eaux.

En raison de ses propriétés physico-chimiques spécifiques (forte liaison fluor-carbone et faible pression de vapeur), le PFOS résiste aux technologies de traitement des eaux les plus classiques tels que l'oxydation directe, la biodégradation ou la photolyse directe. L'adsorption sur charbon actif et l'osmose inverse sont les techniques de réduction les plus performantes. Concernant les rejets solides, l'incinération est une méthode efficace pour détruire le PFOS et ses dérivés.

Concernant les alternatives, il existe des substances de remplacement fluorées ou non fluorées pour presque toutes les utilisations actuelles. Selon l'UNEP, les solutions de remplacement peuvent ne pas être idéales et n'équivalent pas nécessairement les PFOS sur les plans économique et technique (notamment si elles impliquent des modifications de procédés industriels) ; elles peuvent en outre présenter un certain degré de risque pour l'environnement et la santé. Les substances de remplacement du PFOS utilisées le plus couramment sont les fluorotélomères.

¹ PFSAs : Perfluorosulfonates (classes de composés perfluorés avec un groupement sulfonyle, dont le PFOS et le PFDS, ou avec un groupement sulfonamide dont le FOSA).

² PFCAs : Perfluorocarboxylates (groupes de composés perfluorés avec un groupement carbonyle, dont les PFOA, PFNA et PFDA).

³ AMAP : Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo 2009.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

SOMMAIRE

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | GÉNÉRALITÉS | 5 |
| 1.1 | DEFINITION | 5 |
| 1.2 | CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES | 7 |
| 3.1 | RÉGLEMENTATION | 9 |
| 3.2 | CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE..... | 14 |
| 4 | PRODUCTION ET UTILISATION..... | 17 |
| 4.1 | PRODUCTION ET VENTE | 17 |
| 4.2 | SECTEURS D'UTILISATION | 22 |
| 5 | REJET DANS L'ENVIRONNEMENT | 28 |
| 5.1 | EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES | 32 |
| 5.2 | EMISSIONS INDUSTRIELLES ATMOSPHÉRIQUES | 33 |
| 5.3 | EMISSIONS INDUSTRIELLES VERS LES MILIEUX AQUATIQUES | 34 |
| 5.4 | EMISSIONS DIFFUSES LIEES AUX EPENDAGES DE BOUES | 40 |
| 5.5 | REJETS LIES A L'UTILISATION DE PRODUITS | 40 |
| 5.6 | FACTEURS D'EMISSIONS..... | 41 |
| 6 | DEVENIR ET PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT..... | 44 |
| 6.1 | COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT | 44 |
| 6.2 | PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT | 48 |
| 7 | PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS | 63 |
| 7.1 | PRODUITS ALTERNATIFS | 63 |
| 7.2 | TRAITEMENT DES REJETS INDUSTRIELS..... | 74 |
| 7.3 | TECHNOLOGIES EMERGENTES DE RÉDUCTION DES ÉMISSIONS..... | 77 |
| 8 | CONCLUSION..... | 78 |
| 9 | LISTE DES ABREVIATIONS | 79 |
| 10 | BIBLIOGRAPHIE | 82 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

1 GÉNÉRALITÉS

1.1 DEFINITION

Le sulfonate de perfluorooctane ($C_8F_{17}SO_3^-$) est un anion totalement fluoré : il est nommé SPFO en français et PFOS en anglais. La figure 1 représente ce composé chimique.

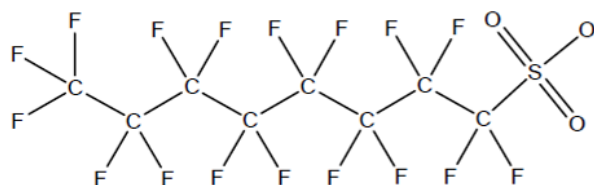


Figure 1. Formule de l'ion PFOS.

Il appartient à la famille des composés perfluorés (PFC) et à la sous-famille des sulfonates perfluoroalkyle (PFAS) (OSPAR, 2005).

Les « dérivés du PFOS » comprennent un grand nombre de molécules. Selon la façon de définir ce qu'est un dérivé, certains organismes en charge de la problématique en dénombrent de 56 à 175 (cf. Tableau 1 ci-après).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Tableau 1. Différences dans la définition des dérivés du PFOS.

| Organisme | Signification | Nombre de dérivés du PFOS | Sources |
|----------------------|--|--|--|
| Environnement Canada | Le PFOS, ses sels et ses précurseurs ont une structure commune : « C ₈ F ₁₇ SO ₂ et C ₈ F ₁₇ SO ₃ » (56 substances définies et des substances organiques fluorées résiduelles (impuretés)). | 56 + des substances organiques fluorées résiduelles (impuretés) non définies | Environnement Canada, 2006 UNEP, 2006 |
| US EPA | Une liste de 88 molécules est intitulée « PFOS et substances apparentées ». Sur les 88 composés de cette liste 48 ne semblent pas correspondre à ceux de la liste de l'OCDE. | 88 | Danish EPA, 2005 |
| OSPAR | Pour OSPAR, les substances apparentées sont des molécules pouvant être dégradées en PFOS dans l'environnement « habituel » (donc non sulfureux). Ce sont des polymères dans lesquels le PFOS n'est qu'une fraction de la chaîne polymère. Ces molécules ont une structure commune : «C ₈ F ₁₇ SO ₂ ». | 96 | OSPAR, 2005 |
| RPA et BRE | Comme pour OSPAR, les dérivés du PFOS sont définis comme des composés pouvant potentiellement être dégradés en PFOS dans l'environnement. | 96 | RPA, 2004 UNEP, 2006 |
| OCDE | Cette liste divisée en 22 catégories comprend le PFOS, ses sels et ses dérivés, mais également des perfluorés carbonés ne contenant pas d'atome de soufre. Elle prend en compte les substances qui pourraient se décomposer en sulfonate de perfluorooctane dans un environnement sulfureux. | 175 | Danish EPA, 2005 |

La principale différence réside dans le fait que certains organismes considèrent uniquement les substances qui présentent les structures « C₈F₁₇SO₂ et/ou C₈F₁₇SO₃ », alors que d'autres prennent en compte toutes substances pouvant potentiellement former du sulfonate de perfluorooctane.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

La terminologie utilisée dans ce rapport est issue des réglementations européenne et française (cf. paragraphe 1.3) :

- « PFOS » : pour le sulfonate de perfluorooctane ainsi que les sels et l'acide libérant en solution aqueuse l'ion sulfonate de perfluorooctane (hormis les cas où l'acide et un des sels sont spécifiquement mentionnés) ;
- « substances apparentées et/ou dérivées et/ou précurseurs du PFOS » : pour les composés pouvant former le sulfonate de perfluorooctane lors de leur dégradation.

Les dérivés du PFOS étudiés dans ce rapport sont donc des composés qui contiennent la chaîne $C_8F_{17}SO_2$, ou $C_8F_{17}SO_3$ ou $C_8F_{17}SO_2N$ (Environnement Canada, 2009).

1.2 CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

Le PFOS n'existe pas sous forme moléculaire, c'est un ion qui existe uniquement en solution. Il n'a donc pas de numéro CAS. Le Tableau 2, ci-dessous, présente les principales caractéristiques chimiques des substances étudiées.

Tableau 2. PFOS, ses sels, acide et principaux précurseurs⁴ (OSPAR, 2005).

| Substance chimique | N° CAS | N° EINECS | Synonymes | Forme physique (*) |
|--|-----------|-----------|---|------------------------------------|
| Anion PFOS (ou SPFO) $C_8F_{17}SO_3^-$ | - | - | Perfluorooctane sulfonate Sulfonate de perfluorooctane | Ion présent uniquement en solution |
| Acide perfluorooctane sulfonique (PFOSA ou PFOSH) $C_8F_{17}SO_3H$ | 1763-23-1 | 217-179-8 | Heptadecafluorooctane-1-sulphonic acid PFOS acid (perfluoro-octane-sulphonic acid) | Poudre |

⁴ Il existe d'autres précurseurs tels que :

- N,N-diMeFOSA - $C_{18}F_{17}SO_2NCH_3 CH_3$ (N,N-diMéthyl perfluorooctanesulfonamide) ;
- FOSAA - $C_{18}F_{17}SO_2NHCH_2CO_2H$ (perfluorooctanesulfonamidoacétate) ;
- N,N-EtFOSAA - $C_{18}F_{17}SO_2NCH_3CH_2CO_2H$ (N-méthyl perfluorooctanesulfonamidoacétate) ;
- FOSE - $C_{18}F_{17}SO_2NHCH_2CH_2OH$ (Perfluorooctanesulfonamidoéthanol).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance chimique | N° CAS | N° EINECS | Synonymes | Forme physique (*) |
|--|------------|-----------|---|--------------------|
| Les sels de Perfluorooctane (PFOS) : | | | | |
| PFOS de potassium $C_8F_{17}SO_3K$ | 2795-39-3 | 220-527-1 | potassium heptadecafluorooctane-1-sulphonate heptadécafluorooctane-1-sulfonate de potassium | Poudre blanche |
| PFOS de diéthanolamine $C_8F_{17}SO_3C_4H_{11}NO_2$ | 70225-14-8 | 274-460-8 | acide heptadécafluorooctanesulfonique, composé avec 2,2'-iminodiéthanol (1:1) | Poudre |
| PFOS d'ammonium $C_8F_{17}SO_3NH_4$ | 29081-56-9 | 249-415-0 | ammonium heptadecafluorooctanesulphonate heptadécafluorooctane sulfonate | Poudre |
| PFOS de lithium $C_8F_{17}SO_3Li$ | 29457-72-5 | 249-644-6 | lithium heptadecafluorooctanesulphonate heptadécafluorooctane sulfonate de lithium | Poudre |
| Les principaux précurseurs de PFOS : | | | | |
| PFOSF ou POSF-fluorure de perfluorooctane | 307-35-7 | 206-200-6 | heptadecafluorooctanesulphonylfluoride fluorure d'heptadécafluorooctane sulfonyle | solide |
| FOSA $C_{18}F_{17}SO_2NH_2$ | 754-91-6 | 212-046-0 | Perfluorooctanesulfonamide | ND |
| N-Et-FOSE alcool $C_{12}H_{10}F_{17}NO_3S$ | 1691-99-2 | 216-887-4 | 2-N-éthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol N-éthylheptadécafluoro-N-(2- | ND |
| N-Et-FOSA $C_{10}H_6F_{17}NO_2S$ | 4151-50-2 | 223-980-3 | 2-N-éthylperfluorooctanesulfonamide N-éthylheptadécafluorooctanesulfonamide | ND |
| N-Me-FOSE alcool $C_{11}H_8F_{17}NO_3S$ | 24448-09-7 | 246-262-1 | 2-N-méthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol heptadécafluoro-N-(2-hydroxyéthyl)-N-méthyl-octanesulfonamide | ND |
| N-Me-FOSA $C_9H_4F_{17}NO_2S$ | 31506-32-8 | 250-665-8 | 2-N-méthylperfluorooctane sulfonamide heptadécafluoro-N-méthyl-octanesulfonamide | ND |
| N-Me-FOSEA $C_{14}H_{10}F_{17}NO_4S$ | 25268-77-3 | 246-779-2 | acrylate de 2-[[heptadécafluorooctyl)sulfonyl]méthylamino]éthyle | ND |
| N-Et-FOSEA $C_{15}H_{12}F_{17}NO_4S$ | 423-82-5 | 207-031-0 | acrylate de 2-[éthyl[(heptadécafluorooctyl)sulfonyl]amino]éthyle | ND |

(*) dans les conditions ambiantes habituelles
ND=Non défini

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

3.1 RÉGLEMENTATION

3.1.1 ELEMENTS DE LEGISLATION EUROPEENNE

L'Annexe XVII du Règlement REACH⁵ réglemente la vente et l'utilisation du PFOS depuis le 27 juin 2008. Selon ce texte, les sulfonates de perfluorooctane de formule $C_8F_{17}SO_2X^6$:

1. *Ne peuvent être mis sur le marché, ni utilisés, en tant que substances ou dans des mélanges, à des concentrations égales ou supérieures à 50 mg/kg (0,005 % en poids).*

2. *Ne peuvent pas être mis sur le marché dans des produits semi-finis, des articles, ou dans des parties de ces produits ou articles, si la concentration en SPFO est égale ou supérieure à 0,1 % en poids calculée à partir de la masse de parties structurellement ou microstructurellement distinctes qui contiennent des SPFO ou, pour les textiles ou les autres matériaux enduits, si la quantité de SPFO est égale ou supérieure à 1 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ du matériau enduit.*

3. *Par dérogation, les paragraphes 1 et 2 ne s'appliquent pas aux éléments suivants, ni aux substances et aux mélanges nécessaires à leur fabrication :*

a) *résines photosensibles ou revêtements antireflet pour les procédés photolithographiques ;*

b) *revêtements appliqués dans la photographie aux films, aux papiers ou aux clichés d'impression ;*

c) *traitements antibuée pour le chromage dur (VI) non décoratif et les agents tensioactifs utilisés dans des systèmes contrôlés de dépôt électrolytique où la quantité de SPFO rejetée dans l'environnement est minimisée par l'utilisation intégrale des meilleures techniques disponibles appropriées mises au point dans le cadre de la directive 2008/1/CE [dite Directive « Emissions Industrielles »] du Parlement européen et du Conseil⁷ ;*

d) *fluides hydrauliques pour l'aviation.*

Ce règlement stipule néanmoins un certain nombre de dérogations dont les plus notables sont reprises ci-dessous (précisons que certaines de ces dérogations ne sont plus d'actualité au jour de la rédaction de cette fiche) :

4. *Par dérogation au paragraphe 1, les mousses anti-incendie qui ont été mises sur le marché avant le 27 décembre 2006 peuvent être utilisées jusqu'au 27 juin 2011.*

⁵ Suite à sa modification par le Règlement n° 552/2009 de la Commission Européenne du 22 juin 2009

⁶ X = OH, sel métallique (O-M +), halogénure, amide et autres dérivés, y compris les polymères.

⁷ JO L 24 du 29.1.2008, p. 8.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

5. Par dérogation, le paragraphe 2 ne s'applique pas aux articles qui étaient en service dans la Communauté avant le 27 juin 2008.

6. [...]

7. Dès que seront disponibles de nouvelles informations sur les modalités d'utilisation et sur des substances ou des technologies de remplacement plus sûres, la Commission réexaminera chacune des dérogations visées au paragraphe 3, points a) à d), de sorte que: a) l'utilisation de SPFO soit supprimée progressivement dès que le recours à des solutions de remplacement plus sûres est réalisable sur les plans technique et économique; b) une dérogation ne puisse être prolongée que pour des utilisations essentielles pour lesquelles il n'existe pas de solution de remplacement plus sûre et lorsque les actions entreprises pour trouver des solutions de remplacement plus sûres ont été communiquées; c) les rejets de SPFO dans l'environnement soient minimisés par l'utilisation des meilleures techniques disponibles.

[...]

3.1.2 LEGISLATION NATIONALE

Le Règlement Européen n°552/2009 est traduit en droit français : en vigueur depuis le 24 juillet 2009, ce texte est présent dans le code de l'environnement, partie réglementaire, Livre V, Titre II, Chapitre 1^{er}, Section 2 et sous-section 2, paragraphe 16 qui mentionne plusieurs articles (R521-42-1 à 6) sur les « sulfonates de perfluorooctane SPFO ». Les conditions de mise en œuvre pour la vente et l'utilisation de PFOS sont décrites. Des dérogations sont également présentées pour les éléments suivants (Code de l'environnement, 2009) :

- les résines photosensibles ;
- les revêtements appliqués dans la photographie aux films ;
- aux traitements attribués pour le chromage dur (Cr (VI)) ;
- les agents tensioactifs utilisés dans le contrôle des dépôts électrolytiques ;
- aux fluides hydrauliques pour l'aviation.

L'arrêté du 26/11/08 est relatif à la déclaration annuelle à l'administration des fabricants, importateurs ou utilisateurs de sulfonates de perfluorooctane SPFO mentionnée à l'article R. 521-42-6 du code de l'environnement.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

3.1.3 AUTRES TEXTES

Ces substances ne sont pas notées par l'industrie européenne en tant que substances à faible ou gros volume de production. Elles ne sont pas non plus inscrites sur la liste prioritaire européenne (EEC) n°793/93 (Commission Européenne, 2012a).

3.1.3.1 La directive cadre sur l'eau

Le PFOS n'est pas mentionné dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Néanmoins, cette substance a été retenue en 2008 parmi les substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire (Annexe III - Directive 2008/105/EC du Parlement européen et du Conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau). En janvier 2012, la Commission Européenne a proposé d'ajouter quinze substances chimiques à la liste des trente-trois polluants qui sont surveillés et contrôlés dans les eaux de surface de l'Union Européenne. Il s'agit d'une nouvelle mesure visant à améliorer la qualité des eaux des rivières, lacs et eaux côtières. Parmi ces quinze substances figurent l'acide perfluorooctanesulfonique (Commission Européenne, 2012b).

3.1.3.2 Appartenance à la liste des Polluants Organiques Persistants (OSPAR/UNECE)⁸

Depuis mai 2009, le perfluorooctane sulfonique acide (PFOS), ses sels et le fluorure de perfluorooctanesulfonyle (PFOSF) font partie des 9 substances rajoutées sur la liste des substances couvertes par la Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP) (Stockholm Convention, 2009). A ce titre, le PFOS et dérivés sont concernés par le **règlement (CE) n°850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 avril 2004 modifié** concernant les polluants organiques persistants (restrictions de mise sur le marché et d'emploi pour les substances listées en annexe 1⁸).

⁸ Pour le PFOS et dérivés, ce texte indique une interdiction de production, de mise sur le marché et d'utilisation des ces substances en tant que telles, dans des préparations ou bien encore sous forme de constituant d'articles. Des exceptions sont attachées à cette interdiction, notamment en termes de production. Si la quantité rejetée dans l'environnement est minimisée, la production et la mise sur le marché sont autorisées pour les usages spécifiques ci-dessous :

- a) jusqu'au 26 août 2015, agents tensioactifs utilisés dans des systèmes contrôlés de dépôt électrolytique ;
- b) résines photosensibles ou revêtements antireflet pour les procédés photolithographiques ;
- c) revêtements appliqués dans la photographie aux films, aux papiers ou aux clichés d'impression ;
- d) traitements antibuée pour le chromage dur (VI) non décoratif dans des systèmes en circuit fermé ; e) fluides hydrauliques pour l'aviation.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Le PFOS et ses substances connexes (sels et précurseurs) sont apparentés aux Polluants Organiques Persistant (POP) définis par l'UNECE⁹, dans le cadre du protocole Aarhus de 1998 (UNECE, 2005). Cette substance est d'ailleurs inscrite dans la Convention de Genève sur les polluants de l'air pouvant être transportés sur de longue distance (PATLD¹⁰), hors des frontières (UNECE, 2006b).

La commission OSPAR¹¹ a inscrit le PFOS et ses sels dès 2003 sur la liste des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires (OSPAR, 2005). On notera qu'une révision du document rédigé par OSPAR en 2005 (et mis à jour en 2006) sur le PFOS a été publié en 2011 (OSPAR, 2011). (OSPAR, 2011).

3.1.3.3 Réglementation des autres pays

Parmi d'autres textes, au Canada, en décembre 2006, le PFOS, ses sels et certains autres composés ont été inscrits dans l'annexe 1 de la loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999). Suite à cette loi, plusieurs règlements ont été publiés. Le règlement, interdisant la plupart des utilisations du PFOS à l'exception des utilisations spécifiques comme les réserves existantes de mousses extinctrices contenant la substance, est entré en vigueur le 11 juin 2008. Et le règlement inscrivant le sulfonate de perfluorooctane et ses sels sur la « Liste de quasi-élimination » (DORS/2009-15) est entré en vigueur le 13 janvier 2009 (Gouvernement du Canada, 2009).

Aux Etats Unis, entre 2000 et 2002, l'US EPA a publié des restrictions concernant la production et l'utilisation (SNUR Significant New Use Rules) de 88 substances apparentées au PFOS. En octobre 2007, une autre loi sur 183 autres substances sulfonates perfluoroalkyles a été publiée. En août 2008, l'assemblée de Californie a approuvé l'interdiction d'utilisation des emballages alimentaires contenant du PFOS et du PFOA (Stockholm Convention, 2009).

En Norvège, le PFOS est interdit dans les mousses extinctrices, les textiles et dans les agents de protection des surfaces depuis 2007 (Stockholm Convention, 2009).

En Suisse, selon la deuxième révision de « l'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques (ORRChim) », le PFOS est interdit depuis Aout 2011, avec cependant des dérogations d'utilisation concernant les stocks d'extincteurs et notamment les procédés de

⁹ UNECE : United Nations Economic Commission for Europe - Commission économique des Nations Unies pour l'Europe (CENUE). La convention UNECE sur la protection et l'utilisation des cours d'eau et des lacs internationaux a été récemment adoptée par 36 parties à Genève le 12 Novembre 2009 (<http://www.unece.org>).

¹⁰ CLRTAP : Convention on Long Range Transboundary Air Pollution - Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (PATLD).

¹¹ OSPAR : OSPAR Commission, protecting and conserving the North-East Atlantic and its ressources - Commission pour la protection et la conservation du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est et ses ressources.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

traitement des métaux et de photographie (OFEV, 2010 ; Bouchex-Bellomie, communication personnelle).

3.1.4 VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE

Quelques états nord américains, l'Environmental Protection Agency (EPA) et l'Allemagne ont proposé des valeurs réglementaires dans l'eau potable pour certains perfluorés dont le PFOS. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 3 ci-après. De telles valeurs ne sont, à ce jour, pas mises en place en France.

Tableau 3. Valeurs réglementaires proposées pour le PFOS dans l'eau potable (extrait d'Anses, 2011).

| Réglementation | | Valeur réglementaire |
|------------------------|---|---------------------------------|
| Etats-Unis (Minnesota) | Valeur sanitaire limite | PFOS = 300 ng/L |
| EPA (Etats-Unis) | Valeur sanitaire provisoire dans l'eau de boisson | PFOS = 200 ng/L |
| Allemagne | Valeur guide | Σ PFOA + PFOS = 300 ng/L |

3.1.5 VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL - France

Nous n'avons pas trouvé de valeurs spécifiques en milieu de travail.

3.1.6 NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

Une Norme de qualité environnementale de 65 ng/L dans les eaux de surface est présentée dans la proposition de directive du parlement européen et du Conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau (Commission Européenne, 2012b).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

3.2 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

3.2.1 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE du PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Le règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP¹² (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage du PFOS et de ses sels. Ces données sont présentées dans le Tableau 4 ci-après.

Les principaux précurseurs du PFOS listés dans le Tableau 2 ci-avant n'ont pas de classification selon le règlement n° 790/2009.

¹² Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ».), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n° 1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Tableau 4. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage du PFOS et de ses sels.

| Substance | Système Global Harmonisé (SGH) (règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009) | | |
|---|---|---|-------------------------------|
| | classification | étiquetage | |
| Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS | Codes des mentions de danger | Code des pictogrammes mention d'avertissement | Code des mentions des dangers |
| Acide perfluorooctane sulfonique 217-179-8 1763-23-1 | | | |
| PFOS de potassium 220-527-1 2795-39-3 | H351 H360D*** H372** | GHS08 | H351 H360D*** H372** |
| PFOS de diéthanolamine 274-460-8 70225-14-8 | H332 H302 | GHS07 GHS09 | H332 H302 |
| PFOS d'ammonium 249-415-0 29081-56-9 | H362 H411 | Dgr | H362 H411 |
| PFOS de lithium 249-644-6 29457-72-5 | | | |

Le ci-après présente la signification des codes de danger et des informations additionnelles d'après la Commission Européenne ainsi que la signification des pictogrammes du règlement CLP pour le PFOS et ses sels.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Tableau 5. Signification des codes de danger et des Informations additionnelles attachées au PFOS et ses sels, d'après la Commission Européenne (2012a) ainsi que des pictogrammes.

| Code de danger et information additionnelle | |
|---|---|
| H351 | Susceptible de provoquer le cancer |
| H360D | Peut nuire à la fertilité ou au fœtus |
| H372 | Toxique spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée cat. 1 |
| H332 | Nocif par inhalation |
| H302 | Nocif en cas d'ingestion |
| H362 | Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel |
| H411 | Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme |
| Pictogrammes | |
| GHS08 |  Sensibilisant, mutagène, cancérigène, reprotoxique |
| GHS07 |  Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique |
| GHS09 |  Dangereux pour l'environnement |

3.2.2 TOXICITE

Des informations sur la toxicité de l'acide de PFOS et ses sels sont disponibles sur le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS¹³.

3.2.3 AUTRE CLASSIFICATION

Le PFOS et ses sels ne sont pas concernés par la directive européenne dite SEVESO II (directive 96/82/CE concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses).

¹³ Le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS permet d'obtenir des informations sur la toxicité de substances chimiques à partir de leur nom ou de leur numéro CAS : <http://chimie.ineris.fr/fr/lien/basededonnees/toxicologie/recherche.php>.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

4 PRODUCTION ET UTILISATION

4.1 PRODUCTION ET VENTE

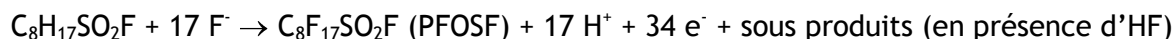
4.1.1 PROCEDE DE PRODUCTION DES COMPOSES FLUORES

4.1.1.1 Production du PFOSF

Le PFOSF¹⁴, ou fluorure de perfluorooctanesulfonyle (C₈F₁₇SO₂F,) est un intermédiaire réactionnel dans la production de l'acide, les sels de PFOS et ses dérivés.

La production des composés fluorés est réalisée très majoritairement par le procédé de fluoration électrochimique (ECF¹⁵). La société 3M a particulièrement développé la production de PFOSF avec cette technique. Ce procédé permet de réaliser des perfluorations (remplacement de tous les atomes d'hydrogène par un atome de fluor avec saturation des doubles liaisons). Il permet également une fragmentation et une réorganisation du squelette carboné et la conservation de certains groupements fonctionnels (dans le cas du C₈F₁₇SO₂F, le groupement fonctionnel est le SO₂). Ce procédé est constitué d'une cellule électrolytique (cathode) qui contient une solution d'HF anhydre (fluorure d'hydrogène) au potentiel de 5-6 V dans laquelle une anode en nickel est insérée. L'alimentation de la cellule et la collecte des produits formés peut se faire en continu soit par soutirage avec l'hydrogène gazeux formé, soit par la récupération des produits décantés dans la solution d'HF. Le rendement est peu important et ce d'autant plus que la chaîne carbonée est grande. La réaction de C₈H₁₇SO₂F en C₈F₁₇SO₂F a un rendement de 25 à 45 % selon les sources. Lors de cette réaction, des coupures et des réarrangements ont lieu, ils mènent à différents sous-produits et notamment des perfluoroalkanes de chaînes carbonées plus ou moins longues (Techniques de l'ingénieur, 1998 ; Lehmler, 2005).

La réaction de fluoration directe par fluoration électro-chimique (ECF) est la suivante :



Le produit de la réaction, le fluorure de perfluorooctane sulfonyle (PFOSF) est le premier intermédiaire pour la synthèse de PFOS et les substances apparentées au PFOS.

¹⁴ PFOSF : Fluorure de perfluorooctane sulfonyle, CAS n°307-35-7, référence au chapitre « Caractéristique chimique ».

¹⁵ ECF : Electro-Chemical Fluorination

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

4.1.1.2 Production de l'acide et des sels de PFOS

Le PFOSF va générer l'acide de PFOS et ses sels par une réaction d'hydrolyse catalysée. Le PFOSF est lentement (plusieurs jours) hydrolysé par l'eau à 180°C. Du fait de la longueur de la réaction d'hydrolyse, une autre technique est proposée pour préparer l'acide de PFOS. Elle consiste à former l'acide perfluorooctanesulfonique de potassium par l'ajout de KOH puis à le traiter avec de l'acide sulfurique à 70 % et former l'acide libre. La réaction est proposée dans la Figure 2 ci-dessous.

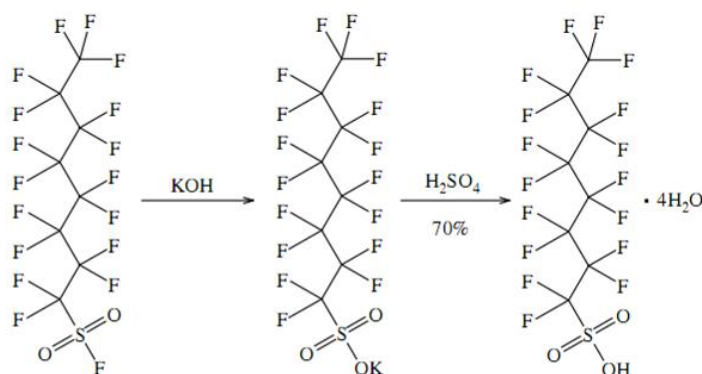


Figure 2. Préparation du sel PFOS de potassium et de l'acide tétrahydraté perfluorooctanesulfonique (Lehmler, 2005).

4.1.1.3 Production des dérivés du PFOS

D'autres dérivés du PFOS peuvent être générés à partir du PFOSF dont notamment le FOSA en présence d'ammoniac. Le FOSE et le FOSAA sont générés à partir du $C_8F_{17}SO_2Cl$ (Lehmler, 2005).

Le nombre de réactions générant le PFOS et ses dérivés est très important. A titre d'exemple, en mai 2004, les bases de données « United States Patent » et « Trademark Office » comprenaient 190 brevets concernant le perfluorooctanesulfonate (Danish EPA, 2005).

4.1.2 DONNEES QUANTITATIVES

4.1.2.1 A l'échelle de l'Union Européenne

Depuis 2003, dans l'Union Européenne, la production globale de PFOS a rapidement diminué (UNECE, 2006a). En 2004, le stock de PFOS restant était utilisé dans l'UE dans des AFFFs¹⁶ (Agent Formant un Film Flottant) et représentait 122 tonnes (UNECE, 2006a).

¹⁶ Agent émulseur utilisé afin d'obtenir une mousse destinée à lutter contre les incendies en milieu industriel.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

En 2005, l'OCDE¹⁷ a publié un rapport sur la production de PFOS dans le secteur OCDE. Le PFOS était toujours produit en Allemagne (20-60 tonnes en 2003) et en Italie (< 22 tonnes en 2003) (UNECE, 2006a). Selon l'office régional de Chine (cité dans UNIDO (2009)), en 2007, il n'y aurait plus de production de PFOS en Allemagne. Le règlement n°552-2009 de la commission du 22 juin 2009 restreignant l'utilisation de PFOS dans certaines activités et ses dérivés devrait diminuer leurs utilisations en Europe et donc réduire encore leur production (Commission européenne, 2009b). Au jour de la rédaction de cette fiche, même si il est impossible d'exclure une potentielle production de PFOS en Europe celle-ci ne peut être que très marginale.

4.1.2.2 A l'échelle internationale

Durant la période 1970 - 2002, la production mondiale de PFOS est, en se basant sur la production de la société 3M, de 470 tonnes. D'après 3M, en 2000, un peu moins de 91 tonnes de PFOS et de ses sels sont commercialisés sous la forme de produit fini (OECD, 2002).

La production mondiale de PFOSF par 3M, jusqu'à ce que la production soit arrêtée, est estimée avoir été de 13 670 tonnes de 1985 à 2002 (soit en moyenne sur ces 17 années 805 tonnes/an).

En 2000, le volume de production mondiale de PFOS et autres substances apparentées¹⁸ est environ de (OECD, 2002) :

- 1 490 tonnes pour la protection des papiers ;
- 160 tonnes pour le traitement de surface ;
- 831 tonnes pour l'amélioration des propriétés des produits chimiques dont 151 tonnes sont utilisés pour les mousses extinctrices de feu.

Au cours de l'année 2001, 3M producteur leader de PFOS a arrêté sa production. Depuis, la production totale de PFOS a diminué et son utilisation également (ECE, 2006 ; OSPAR, 2005).

¹⁷ OECD : OECD : Organisation for Economic Co-Operation and Development; 30 pays industrialisés en Amérique du nord, en Europe, en Asie et dans la région pacifique aussi bien que dans la Communauté Européenne.

¹⁸ La majorité des substances apparentées au PFOS sont des polymères de grande masse moléculaire au sein desquelles, le PFOS représente une fraction du poids moléculaire total (Ochoa-Herrera et al. (2008). "Reductive Defluorination of Perfluorooctane Sulfonate." *Environmental Science & Technology* 42(9): 3260-3264.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Pays de l'OCDE :

L'OCDE suit la fabrication et l'utilisation des PFOS, PFOA, PFAS et autres produits ou mélanges contenant ces substances au moyen d'enquêtes menées tous les 2-3 ans (2004, 2006 et 2009). La dernière enquête¹⁹, datant de 2009, a montré que quatre PFOS et substances apparentées ont été signalées comme ayant été produites en 2008 dans les pays de l'OCDE

Parmi ces 4 substances produites, seulement deux (PFOSH et PFOS d'ammonium) ont été signalées comme étant présentes dans des produits, que ce soit dans le cadre d'une formulation ou sous forme de résidus. La concentration en PFOS et dérivés, dans les produits en contenant, variait entre 10 % et 30 %. La quantité produite de ces substances, pour l'année 2008, était inférieure à 3,5 tonnes (OECD, 2011).

Les résultats de l'enquête menée par l'OCDE (2011) ont montré que les produits contenant des PFOS sont utilisés principalement dans le procédé de photolithographie²⁰ en tant que revêtements antireflets, en tant qu'intermédiaires dans des applications industrielles (par exemple, comme matière première de générateurs photoacides²¹ et dans l'industrie des semi-conducteurs) et en tant que précurseur du PFOS d'ammonium. Le PFOS de potassium (n ° CAS 2795-39-3) avait une variété d'utilisations y compris dans le plaquage du chrome VI, dans la fabrication de fluoropolymères et dans certains produits médicaux.

D'après l'enquête de 2004, plus de 3 000 tonnes de composés de PFOS auraient été fabriquées ou importées en 2003. L'Union Européenne estimait un volume pouvant aller jusqu'à 10 000 tonnes (10 produits chimiques avec un maximum de 1 000 tonnes chacun). L'enquête de 2006 indiquait, quant-à-elle, une quantité de PFOS et substances apparentées comprise entre 74 et 175 tonnes (OECD, 2006). Ces différentes enquêtes, bien que présentant une forte variabilité, montrent que l'utilisation de ces substances est en forte diminution.

Chine :

En 2003, la Chine aurait initié la production de PFOSF et de PFOS. En 2006, dans ce pays, la production annuelle de PFOSF aurait atteint plus de 200 tonnes dont environ 100 tonnes seraient exportées au Brésil, au Japon et dans l'UE (Stockholm Convention, 2009).

¹⁹ 9 des 27 entreprises interrogées ont répondu à cette enquête soit un taux de réponse de 33 %.

²⁰ La photolithographie est l'ensemble des opérations permettant de transférer une image (généralement présente sur un masque) vers un substrat. Cette technique est très utilisée dans l'industrie du semi-conducteur (source wikipedia).

²¹ Le SPFO est utilisé en tant que générateur photoacide dans un mécanisme appelé amplification chimique qui accroît la sensibilité de la photorésine afin d'arriver à graver des motifs plus petits que la longueur d'onde de la lumière (UNEP. (2006). "Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting." UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5.).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

D'après le programme « Arctic Pollution 2009 », la Chine continue de produire du PFOS. Elle était en 2009, le leader mondial (AMAP, 2009).

Japon et Brésil :

Le Japon et le Brésil ont déclaré respectivement un producteur de PFOS avec une production de 1 à 10 tonnes (données de 2005) et un producteur de PFOS de lithium dont la quantité produite est inconnue.

Canada :

Depuis 2002, au Canada, l'importation des sels de PFOS et de ses précurseurs a quasiment cessé. En 2004, une étude a démontré qu'environ 3 tonnes de PFOS sont importées et utilisées comme agent de surface pour le secteur du revêtement électrolytique. Cette étude de l'autorité Canadienne CEPA (2006), a affirmé qu'il n'y avait pas de producteur et d'exportateur de PFOS au Canada. Cependant, un stock d'environ 300 tonnes d'AFFF (Aqueous Film-Forming Foam - Mousse anti-Incendie) qui a été acheté avant 2002 sera probablement utilisé (Environnement Canada, 2009).

En 2009, les sels de PFOS et ses précurseurs ne sont ni produits, ni exportés par le Canada, leur présence vient du fait qu'ils sont importés en tant que matière première, produits et formulations et dans des produits manufacturés. (Gouvernement du Canada, 2009).

Conclusion sur la production :

A ce jour, à l'échelle de la France, il n'y a pas de production de PFOS (Commission Européenne, 2009a).

Il semblerait qu'actuellement seule la Chine produise des quantités importantes. La production globale accuse de toutes façons une baisse sensible depuis 20 ans.

4.1.2.3 Prix du PFOS, sels et dérivés

Une consultation d'un site internet commercial²² vendant des produits en plus grande quantité et de moins grande pureté montre des prix inférieurs à 200 \$/kg (soit entre environ²³ 165 €/kg) pour le PFOS de potassium inférieurs à 150 \$/kg (soit entre environ²³ 124

²² <http://french.alibaba.com/>.

²³ Calcul réalisé pour le cours du dollar américain suivant 1 dollar américain = 0,824130542 euro.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

€/kg) pour le PFOSF. On notera que l'acide perfluorooctane sulfonique n'est pas disponible à la vente sur ce site internet.

Nous n'avons pas trouvé d'information pour les autres composés, sels et dérivés du PFOS.

4.2 SECTEURS D'UTILISATION

4.2.1 UTILISATION DU PFOS, SES SELS ET SES DERIVES

Le PFOS est utilisé dans les domaines industriel et domestique. Il était notamment un ingrédient important du Stochguard, fabriqué par 3M jusqu'au début des années 2000.

Les produits d'utilisation **domestiques** concernés sont (ou ont été) :

- les imperméabilisants pour les cuirs et textiles ;
- les papiers et les emballages traités²⁴ ;
- les enduits pour textiles et peintures ;
- d'autres produits tels que les détergents (produits alcalins, cirages pour les sols, nettoyeurs de dentiers, shampooings) ;
- biocides (appâts pour fourmi et blattes).

Il est employé **industriellement** dans la synthèse d'agents tensio-actifs, de détergents et d'émulsifiants.

L'acide de PFOS, ses sels et ses dérivés ont des propriétés chimiques spécifiques. Ce sont des produits hydrofuges et oléofuges ce qui leur confère des caractéristiques antisalissantes et imperméables. Ils sont immiscibles dans l'eau et dans les solvants hydrocarbonés dont l'octanol. Les solvants utilisés pour le PFOS sont le méthanol et l'acétone. Les sels et ammoniums quaternaires de PFOS sont moins hydrophobes que l'acide de PFOS. Les sulfonamides substitués sont plus hydrophobes et plus volatils que les sels (Stockholm Convention, 2009). Ces propriétés chimiques les caractérisent en tant que (Commission Européenne, 2005) :

- agents de fixation ;
- agents d'imprégnation ;
- agents de surface ;
- agents moussants (émulsion due à leur immiscibilité) ;

²⁴ Traitements apportant au support une résistance aux graisses, huiles et eaux.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

- agents anti-mousses (peu miscibles, aptitude à séparer deux phases) ;
- agents de prévention soit du feu (retardateur de flamme) soit de la formation de brume (lors des traitements de surface).

Chaque substance dérivée du PFOS possède ses propres propriétés chimiques. Ces substances sont utilisées pour des applications différentes en fonction de leurs propriétés.

4.2.1.1 Les principaux secteurs d'utilisation dans l'Union Européenne

Les secteurs actuels d'utilisation du PFOS et les quantités utilisées associées dans l'Union Européenne sont synthétisés dans le Tableau 6 réalisé à partir des données de 2004 (ECE, 2006).

En Europe, le PFOS et ses substances apparentées sont utilisés dans les domaines de traitement du surface, de protection des papiers et pour la modification des propriétés des produits chimiques (OECD, 2002). Dans l'Union Européenne, en 2004, les principaux secteurs sont les revêtements métalliques, la photographie et la photolithographie, la fabrication de semi-conducteurs et les fluides hydrauliques destinés à l'aviation (ECE, 2006). Les quantités de PFOS, l'acide, ses sels et ses dérivés sont présentés par secteur dans le Tableau 6 ci après.

Tableau 6. Principaux secteurs d'utilisation du PFOS et des substances apparentées dans l'Union Européenne en 2004 (ECE, 2006).

| Secteur d'utilisation | Utilisation | Produits finis | Substances utilisées ²⁵ | Quantité utilisée dans l'UE en 2004 |
|---|---|--|---|--|
| Traitement de surface, placage de métal | Agent anti-buée, agent anti-mousse, agent de surface, inhibiteur de corrosion | Chromage dur (VI) non décoratif * | PFOSA sel de K, LI, DEA et NH ₄ | 10 t/an pour le placage de chrome et 20 à 30 kg/an pour le décapage acide et l'anodisation. |
| | Agent tensio-actif | Système contrôlé de dépôts électrolytiques * | PFOS sels et autres dérivés y compris les polymères | |

²⁵ Les abréviations utilisées pour définir les substances chimiques sont mentionnées dans la liste des abréviations situées à la fin de ce rapport.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Secteur d'utilisation | Utilisation | Produits finis | Substances utilisées ²⁵ | Quantité utilisée dans l'UE en 2004 |
|-------------------------|---|---|---|--|
| Imagerie photographique | Agent anti-statique, agent tensio-actif | Revêtement pour papier, film, plaque photographique* | FOSA | 1 t/an dont moins de 0,05 t/an pour les produits en papier, moins de 0,1 t/an pour l'impression sur plaque et un peu plus de 0,85 kg/an pour les produits filmés. |
| Photolithographie | Agent non défini | Revêtement pour les semi-conducteurs, résine photosensible ou photorésine (PAG), traitement anti-reflet * | PFOS sels et autres dérivés y compris les polymères | 0,47 t/an pour les revêtements pour les semi-conducteurs 46 kg/an pour les photorésines, 86 kg/an pour les solvants EBR (Edge Bead Removers), 144 kg/an pour les revêtements anti-reflets et 195 kg/an pour les agents de surface. |
| Aviation | Additif | Fluides hydrauliques pour l'aviation* | PFOS sels et autres dérivés y compris les polymères | 0,73 t/an |
| Protection incendie | Agent tensio-actif | Mousse extinctrice* (AFFF) | PFOSA sel de K, Li, DEA et NH ₄ | Stock restant en 2004 : 122 t/an |

* : Eléments pour lesquels une dérogation de la restriction de vente et d'utilisation du Règlement Européen n° 552/2009 a été établis.

** : Par dérogation du règlement Européen n° 552/2009 : « les mousses anti-incendie qui ont été mises sur le marché avant le 27 décembre 2006 peuvent être utilisées jusqu'au 27 juin 2011 ».

Les utilisations illustrées dans le tableau précédent illustre la situation au début des années 2000 : de par l'évolution de la réglementation, certaines de ces utilisations n'ont plus cours au jour de la rédaction de cette fiche.

Les utilisations récentes au sein de l'Union Européenne se limitent aux applications pour lesquelles aucune alternative appropriée n'a été trouvée (ECE, 2006), c'est-à-dire et selon OSPAR (2005) :

- l'industrie photographique ;
- la photolithographie ;

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

- les semi-conducteurs ;
- les fluides hydrauliques ;
- le traitement de surface des métaux.

Dans l'Union Européenne, le PFOS n'est quasiment plus utilisé dans les produits suivants : tapis, cuirs, textiles, papiers et emballages, revêtements, produits de nettoyage, mousses extinctrices et pesticides/insecticides depuis 2005 (ECE, 2006). Mais il l'est encore dans certains pays (OSPAR, 2005). Une liste des utilisations à l'échelle mondiale est présentée dans le Tableau 7 ci-après.

4.2.1.2 Les autres secteurs d'utilisation à l'échelle mondiale

Les secteurs d'utilisation présentés dans le Tableau 7, ci-après, concernent les applications au niveau mondial. Certaines d'entre elles étaient encore concernées par le PFOS dans l'Union Européenne avant la période 2000-2004 (Commission Européenne, 2005 ; UNECE, 2006a ; Environnement Canada, 2009).

Tableau 7. Autres secteurs d'utilisation du PFOS, ses sels et ses dérivés, à l'échelle mondiale (Commission Européenne, 2005 ; UNECE, 2006a ; Environnement Canada, 2009).

| Secteur d'utilisation | Utilisation | Produits finis | Substances utilisées | Echelle de l'utilisation |
|------------------------|--|---------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| Protection des papiers | Agent répulsif de graisse, huile, solvant et eau | Plat et contenant alimentaire | FOSE | Utilisation moindre dans l'UE* |
| | | Sac et emballage | | |
| | | Carton plié | | |
| | | Container | | |
| | | Papier autocopiant sans carbone | | |
| Papier masque | | | | |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Secteur d'utilisation | Utilisation | Produits finis | Substances utilisées | Echelle de l'utilisation | |
|---------------------------------------|---|---|---|---|--------------------------------|
| Amélioration des propriétés chimiques | Agent tensio-actif | Nettoyant alcalin | PFOSA sel de K, Li, DEA et NH ₄ | Utilisation moindre dans l'UE* | |
| | Agent tensio-actif | Mines et puits de pétrole | Non précisée | Utilisation hors de l'UE | |
| | Agent nettoyant | Nettoyant de dentier | Nettoyant de tapis | PFOSA sel de K, Li, DEA et NH ₄ | Utilisation moindre dans l'UE* |
| | | Shampooing | | | |
| | | Nettoyant de tapis | | | |
| | | Produit contre les moisissures | | | |
| | Cire et polisseur | Emulsifiant dans la cire et polisseur de sols | PFOSA sel de K, Li, DEA et NH ₄ | Non précisée | |
| | Pesticide | Ingrédient actif dans les pesticides | FOSA | N'est plus utilisé depuis 2005 dans l'UE, mais forte utilisation dans l'Amérique du sud et l'Amérique centrale. | |
| | Biocide | Ingrédient actif dans les pièges avec appât pour fourmi | PFOSA amines | | |
| | Synthèse chimique | Produit intermédiaire de réactions chimiques | PFOSF, PFOSA, FOSA, FOSE | Production principalement en Chine | |
| | Application médicale | Platre waterproof, pansement | FOSA | Utilisation hors de l'UE | |
| | | Cathéter radio-opaque en polymère ETFE | Non précisée | Non précisée | |
| Peinture et vernis | Non précisé | Non précisée | Non précisée | | |
| Plomberie | Agent fluidifiant | Non précisée | N'est plus autorisé depuis la restriction d'utilisation en 2006 dans l'UE | | |
| Traitement de surface | Traitement des cuirs | Cuir | FOSE et PFOSA | Utilisation moindre dans l'UE* | |
| | Traitement des tissus (agent répulsif de graisse, huile et eau) | Textile et vêtement | FOSE | | |
| | | Tissus et rembourrage | | | |
| | | Tapis | | | |
| Intérieur d'automobile | | | | | |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Secteur d'utilisation | Utilisation | Produits finis | Substances utilisées | Echelle de l'utilisation |
|---|-------------------------------|---|----------------------|--|
| | Traitement des verres | Verre | | |
| Composants électriques et électroniques | Agent d'étanchéité et adhésif | Courroie de transfert intermédiaire des imprimantes et photocopieurs couleurs et multifonctions | Non définie | Utilisation moindre en Europe, au Etats-Unis et au Japon |

* Utilisation moindre dans l'UE depuis la restriction d'utilisation de 2006 reprise par le règlement européen n°552/2009 (cf. paragraphe 1.3)

Les applications du PFOS, ses sels et ses dérivés, sont très variées. Selon la durée de vie de ces produits, il est possible qu'un certain nombre d'entre eux soit encore en usage.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

5 REJET DANS L'ENVIRONNEMENT

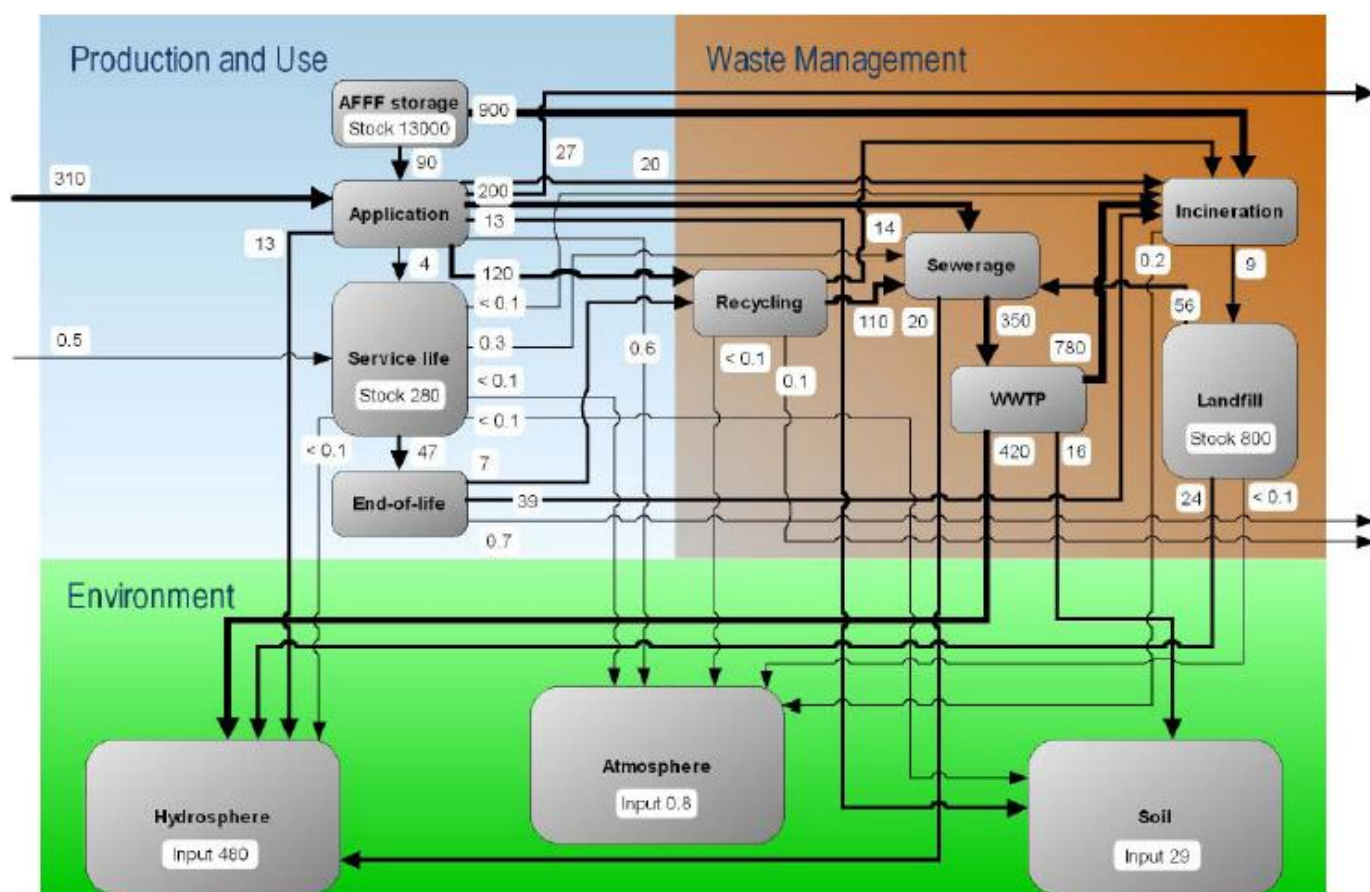
Les composés du PFOS sont émis tout au long du cycle de vie des produits : lors de leurs utilisations industrielles et domestiques (émissions suite à l'utilisation des mousses anti-incendie ou suite à l'usure des produits traités avec des composés de PFOS) et lors de leur élimination (lixiviation des décharges à ordures, rejets des effluents de station d'épuration d'eaux usées, pertes dans l'atmosphère lors de la combustion). Selon l'UNECE (2006a), la source majoritaire des rejets de PFOS dans l'environnement serait diffuse et aurait lieu lors de l'utilisation et l'élimination des produits en contenant.

Les émissions atmosphériques de PFOSF provenant des sites industriels sont beaucoup moins importantes que les émissions vers les milieux aquatiques (Paul *et al.*, 2009). Les sites de production de PFOSF sont peu nombreux mais leur activité est importante, alors que les secteurs d'utilisation ont une activité moins importante mais sont plus répandus. Cette caractéristique augmente le potentiel dispersif des produits à base de PFOSF (Paul *et al.*, 2009).

Les émissions industrielles de PFOS se produisent principalement sous la forme de rejets d'eaux usées vers les stations d'épuration industrielles ou urbaines (ECE, 2006).

A titre illustratif, la Suisse a conduit une analyse des flux de substances pour 2007 portant sur le PFOS et le PFOA en Suisse (FOEN, 2009). Les émissions totales simulées de PFOS dans l'environnement suisse étaient d'environ 500 kg/an. Le résultat de cette analyse est présenté sur la Figure 3 ci-après. On constate que plus de 90 % de ces émissions se font vers le milieu aquatique tandis que les rejets vers les sols et surtout vers l'atmosphère sont nettement plus faibles. Selon cette analyse de flux, environ 90 % des émissions vers l'hydrosphère proviennent des stations d'épuration. Les domaines d'application du placage des métaux et les mousses anti-incendie contribuent majoritairement aux émissions de PFOS.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES



Les flux sont exprimés en kilogrammes.

Légende : AFFF : Fire-fighting foams - mousse extinctrice

Figure 3. Analyse des flux de PFOS en Suisse pour l'année 2007 (FOEN, 2009).

Dans son rapport datant de 2011, l'ANSES recense les sources de contamination directes et indirectes du PFOS et dérivés et les quantités associées estimées. Ces chiffres sont présentés dans le Tableau 8 ci-après.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Tableau 8. Rejets totaux directs et indirects en PFOS et dérivés du PFOS ; la période concernée est indiqué dans le tableau (Paul *et al.*, 2009 ; Armitage *et al.*, 2009 cités par Anses, 2011).

| Source | Rejets environnementaux estimés en tonnes | | | |
|--|---|-----------------|--------------------|---|
| | PFOS | Dérivés du PFOS | Dates | Référence |
| Sources directes | | | | |
| Usines de synthèse de PFAS (sulfonates d'alkyls perfluorés) | 75 - 299 | 681 - 905 | Entre 1957 et 2010 | Armitage <i>et al.</i> , 2009 cités par Anses, 2011 |
| Usines utilisatrices de PFAS | 26 - 500 | 2 600 | Entre 1970 et 2002 | Paul <i>et al.</i> , 2009 |
| Mousses anti-incendie | 91- 460 | 9 150 | Entre 1970 et 2002 | Paul <i>et al.</i> , 2009 |
| Autres usages industriels et domestiques | 320 -1 600 | 32 000 | Entre 1970 et 2002 | Paul <i>et al.</i> , 2009 |
| Sources indirectes | | | | |
| Présence libre de PFOS résiduel dans les produits à base de PFOS et dégradation de ces derniers. | 6 - 232 | - | Entre 1957 et 2010 | Armitage <i>et al.</i> , 2009 cités par Anses, 2011 |

On notera, toutefois que l'un des obstacles à l'estimation des rejets de PFOS dans l'environnement est que, en plus des rejets directs, ils peuvent provenir d'autres dérivés du PFOS se dégradant à des vitesses et en des quantités actuellement inconnues (UNEP, 2011).

Dans le rapport publié par HELCOM (HELCOM, 2009), la répartition des émissions entre les eaux usées, l'air et les déchet calculée pour les différents types d'industries émettrices est présentée (données issues de l'évaluation des risques anglaises (RPA, 2004)). Le Tableau 9 reprend ces valeurs.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Tableau 9. Répartition des émissions de PFOS (HELCOM, 2009).

| Application | | Emissions (%) | | |
|--|-----------------------------|-----------------|-------|---------|
| | | Eau usée | Air | Déchets |
| Placage du métal | Utilisation industrielle | 100 | 0 | 0 |
| Industrie des semi-conducteurs : Résines photosensibles Revêtements anti-reflets | Utilisation industrielle | 53 | 1 | 46 |
| | Utilisation industrielle | > 53 | n. a. | < 46 |
| Imagerie photographique (film) | Formulation | 0,2 | 0,01 | n. a. |
| | Utilisation industrielle | 5 - 10 | n. a. | n. a. |
| Aviation (fluides hydrauliques) | Utilisation industrielle | 0,6 | 0 | 98 |
| Mousses anti-incendie | Formulation | 2 | 0,1 | n. a. |
| | Utilisation professionnelle | 100 | 0 | 0 |
| Textiles (traitement) | Utilisation industrielle | 1,4 | 0 | n. a. |
| Emballage (papier) | Utilisation industrielle | 5 | 0 | 95 |
| Coatings | Utilisation industrielle | 0,5 | 0 | n. a. |

n. a. : non disponible

La société 3M a calculé la répartition des émissions entre air, eau et rejets solides, pour différentes applications du PFOS et des composés à base de PFOS. Cette répartition est rapportée dans l'article de Paul *et al.*, (2009) et reprise dans le Tableau 10 ci-après.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Tableau 10. Répartition des émissions en fonction des différentes applications du POSF (Paul et al., 2009).

| Application | Emissions (%) | | | |
|--|-----------------|-----|--------|----------------------------|
| | Air | Eau | Solide | Autre (émission contrôlée) |
| Tapis | 0 | 47 | 53 | 0 |
| Papier et emballage | 0 | 15 | 85 | 0 |
| traitement des textiles et des vêtements | 0 | 82 | 18 | 0 |
| Amélioration des propriétés chimiques | 7,7 | 0 | 0 | 92.3 |
| Mousses anti-incendie | 0 | 100 | 0 | 0 |

5.1 EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES

Les émissions industrielles proviennent des sites de production et d'utilisation industrielle de PFOS²⁶ et de ses substances apparentées.

- Les industries synthétisant des composés perfluorés

Pour la principale usine 3M (Decatur, Alabama), les rejets dans l'eau en PFOS ont été estimés pour l'année 1998 à 4,5 tonnes dans l'eau et 8,6 tonnes dans l'atmosphère (Armitage *et al.*, 2009 cités par Anses, 2011). Une grande partie des rejets est constituée de solides, qui sont, soit incinérés (298 tonnes), soit déposés en décharge (172 tonnes).

Armitage *et al.* (2009) (cités par Anses, 2011) estiment que ce type d'industries aurait dispersé dans l'environnement (air et eau confondus) entre 75 et 299 tonnes de PFOS et entre 681 et 905 tonnes de produits à base de PFOS, pour la période 1957 - 2010. Paul et al. (2009) donnent des estimations légèrement différentes pour la période 1970-2002, avec 6,5 à 130 tonnes de PFOS et 650 à 2 600 tonnes de produits à base de PFOS. Il faut attendre la fin des années 90, pour voir ces usines s'équiper de stations de traitement spécifiques permettant de réduire leurs rejets dans l'environnement de 40 à 50 % (Paul *et al.*, 2009).

²⁶ Il n'y a pas de site de production de l'acide et des sels de PFOS au sein de l'Union Européenne.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

- L'industrie des semi-conducteurs

Pour l'industrie des semi-conducteurs, les émissions de PFOS ont été globalement estimées à 54 kg en Europe en 2004. Ces émissions représentent 10 % des quantités de PFOS utilisées (ECE, 2006).

- Les installations de recyclage du papier

Les installations de recyclage du papier sont une source potentielle d'émissions de PFOS. Des émissions peuvent en effet avoir lieu lors du recyclage (ECE, 2006).

- Les industries des pays de l'OCDE

D'après la surveillance des substances perfluorées menée par l'OCDE (cf. paragraphe 4.1.2.2), en 2008, moins de 2,5 tonnes de PFOS ou substances apparentées ont été libérées dans l'environnement ou envoyées hors site en 2008. Près de la moitié a été émise vers les cours d'eau tandis qu'un tiers a été transféré hors site pour incinération. Le PSOSF est la substance la plus concernée par les transferts vers un autre site industriel (seule utilisation signalée pour cette substance : matière première). Le PFOS ne constitue qu'une petite fraction (3 %) des rejets en PFOS et substances apparentées vers les cours d'eau locaux (OECD, 2011).

Il convient néanmoins de noter que la plupart des informations présentées dans ce paragraphe date d'avant les modifications réglementaires ayant eu pour conséquence une baisse de l'usage de cette substance : ces informations doivent donc être observées en gardant cette information à l'esprit.

5.2 EMISSIONS INDUSTRIELLES ATMOSPHÉRIQUES

5.2.1 PFOSF

Au niveau mondial, entre 1970 et 2002, il a été estimé des rejets atmosphériques de 45 250 tonnes de PFOSF²⁷ à partir de sources dites « directes » et « indirectes ». Les sources directes sont la production et l'utilisation du PFOSF et des produits de consommation. Les sources indirectes sont les précurseurs du PFOS et/ou des impuretés présentes dans les produits (Paul *et al.*, 2009). Selon cette même source, les émissions mondiales

²⁷ Le PFOSF est mentionné sous l'abréviation POSF dans OECD (2002). Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, Organisation de Coopération et de Développement Economiques., ces molécules sont les fluorures de perfluorooctane de sulfonates.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

atmosphériques issues des sites de production de PFOSF sur la période 1970 à 2002 sont chiffrées entre 435 à 575 tonnes.

Les industries de protection des papiers, tapis, cuirs et l'industrie des semi-conducteurs sont émettrices de ces substances. Les émissions globales de PFOSF sont estimées à environ 56 tonnes vers l'air (Paul *et al.*, 2009).

5.2.2 PFOS

Pour la principale usine 3M (Decatur, Alabama, Etats-Unis), les rejets en PFOS ont été estimés pour l'année 1998 à 8,6 tonnes vers l'atmosphère (Armitage *et al.*, 2009 cités par Anses, 2011).

5.3 EMISSIONS INDUSTRIELLES VERS LES MILIEUX AQUATIQUES

Le PFOS n'a pas fait partie des substances étudiées par l'action nationale RSDE de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux en France (<http://rsde.ineris.fr/>) menée à partir de 2003.

5.3.1 PFOSF

Les émissions mondiales issues des site de production de PFOSF sur la période 1970 à 2002 sont estimées entre 230 à 1450 tonnes dans l'eau (Paul *et al.*, 2009).

Les industries de protection des papiers, tapis, cuirs et l'industrie des semi-conducteurs sont émettrices de ces substances. Pour ces usages, les émissions de PFOSF sont estimées à environ 2 570 tonnes vers l'eau (Paul *et al.*, 2009).

5.3.2 PFOS

La répartition des émissions industrielles de PFOS dans les eaux (en tonnes/an) en Europe en 2007 est présentée en Figure 4 ci-après.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

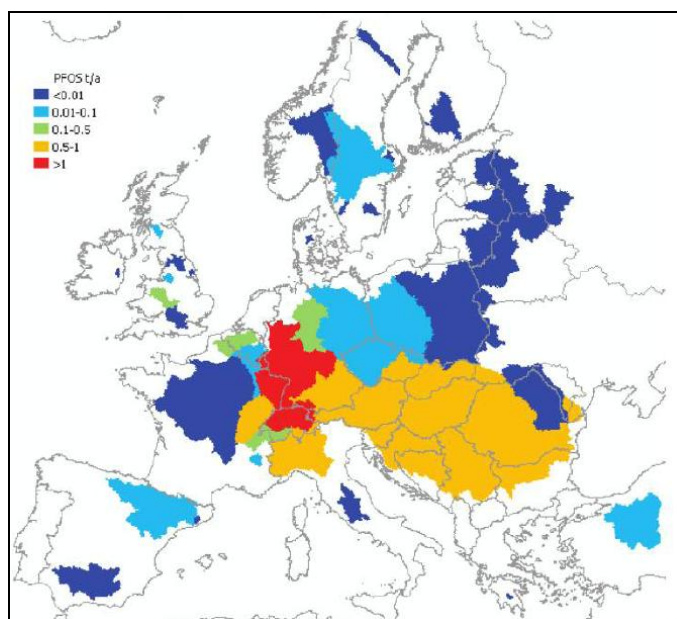


Figure 4. Carte de répartition des émissions industrielles de PFOS dans les eaux (tonnes/an et par bassin versant étudié) en Europe en 2007 (Pistocchi et Loos, 2009).

En 2007, des rejets dans les eaux correspondant à un flux supérieur à 1 tonne de PFOS sont observés sur un bassin versant couvrant l'ouest de l'Allemagne, l'est de la France et le sud de la Suisse.

Au début des années 2000, dans des industries autrichiennes du cuir utilisant du PFOS, des concentrations de l'ordre de 25 à 2 500 ng/L de PFOS ont été détectées dans les effluents (Hohenblum *et al.*, 2004).

Pour la principale usine 3M (Decatur, Alabama, Etats-Unis), les rejets dans l'eau en PFOS ont été estimés pour l'année 1998 à 4,5 tonnes (Armitage *et al.*, 2009 cités par Anses, 2011).

Clara *et al.*, (2008) cités par Anses (2011) ont étudié 9 rejets, provenant d'industries travaillant dans diverses branches (textile, métallurgie, papeterie, ...). Les plus fortes concentrations de PFOS (8 410 ng/L) ont été trouvées dans les rejets des industries travaillant des métaux (galvanisation, placage, ...).

Lin *et al.*, (2009) ont étudié les rejets d'industrie travaillant sur les semi-conducteurs et les composants électroniques, ainsi que leur impact sur les rivières. Dans les cas des semi-conducteurs, le PFOS était le composé majoritaire (130 µg/L), alors que pour les composants électroniques, il s'agissait du PFOA. Les composés majoritairement présents dans les rivières étaient le PFOS, le PFOA et le PFDA, la teneur en PFOS atteignant 5,4 µg/L.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Hansen *et al.*, (2002) cités par Anses (2011) ont analysé l'eau d'un puits situé en aval d'une usine confectionnant des vêtements imperméabilisés. Ils ont détecté la présence de 8 PFC. Les teneurs en PFOS et en PFOA atteignaient chacune 1 400 ng/L.

Dans son rapport de 2011, l'Anses a rapporté des concentrations en substances perfluorées mesurées dans les eaux à l'aval d'activités industrielles. Un extrait de ces résultats pour le PFOS et ses dérivés est présenté dans le Tableau 11 ci-après.

Tableau 11. Concentrations en PFOS et dérivés retrouvées dans les eaux à l'aval d'activités industrielles.

| Substance | Site | Concentration | Références |
|-----------|---|---------------------|---|
| PFOS | 9 rejets industriels | < 4,4 - 8 410 ng/L | Clara <i>et al.</i> , (2008) cités par Anses (2011) |
| PFOS | 5 rejets industriels | 34 - 423 ng/L | Shivakoti <i>et al.</i> , (2010) cités par Anses (2011) |
| PFOS | Amont/aval d'un site industriel synthétisant des perfluorés | 17 - 144 ng/L | Hansen <i>et al.</i> , (2002) cités par Anses (2011) |
| PFOS | Rejet industrie des semi-conducteurs | 128 000 ng/L | Lin <i>et al.</i> , (2009) |
| PFOS | 18 rejets d'une industrie d'électronique | 1 000 - 51 400 ng/L | Lin <i>et al.</i> , (2009) |
| N-EtFOSA | 9 rejets industriels | < 4,4 ng/L | Clara <i>et al.</i> , (2008) cités par Anses (2011) |
| FOSA | 9 rejets industriels | < 4,4 ng/L | Clara <i>et al.</i> , (2008) cités par Anses (2011) |

5.3.2.1 Rejets des stations d'épuration

Des analyses de PFOS ont été effectuées dans les effluents de traitement d'eaux usées de plusieurs stations d'épuration de 6 villes aux Etats-Unis (à proximité de Port St Lucie en Floride et Cleveland au Tennessee). Dans les villes ne présentant aucune activité industrielle utilisant des composés perfluorés, la concentration moyenne en PFOS est de 0,048 à 0,45 ng/L. Dans les villes présentant une fabrication ou un usage industriel de composés perfluorés, la concentration moyenne est de 0,04 à 5,29 ng/L (OPPT, 2002 ; Environnement Canada, 2006).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la présence de PFOS et dérivés dans les rejets de station d'épuration ainsi que dans les boues. Une compilation de ces concentrations est présentée dans les Tableau 12 et Tableau 13 ci-après (Anses, 2011).

Tableau 12. Concentrations en PFOS et dérivés dans les effluents de stations d'épuration.

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne | Gamme de concentration | Référence |
|-----------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--|
| PFOS | 21 STEP (Autriche) | 21 | 60 ng/L | 4-340 ng/L | Clara <i>et al.</i> , 2008 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | 7 STEP (Europe du Nord) | 7 | 18 ng/L | 1,2-62,6 ng/L | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| PFOS | 2 STEP (Taiwan) | 2 | 50 ng/L | 21-79 ng/L | Tseng <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | 5 STEP (Espagne) | 5 | 9,6 ng/L | 4,5-20 ng/L | González-Barreiro <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | 6 STEP (Etats-Unis) | 45 | 11 ng/L | 3-69 ng/L | Sinclair et Kannan, 2006 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | 4 STEP (Allemagne) | 12 | 52 ng/L | 2,4-195 ng/L | Becker <i>et al.</i> , 2008 |
| PFOS | 22 STEP (Corée) | 22 | 2 ng/L | <0,5-8,9 ng/L | Guo <i>et al.</i> , 2010 |
| PFOS | 2 STEP (Singapour) | 10 | 125 ng/L | 7,3-462 ng/L | Yu <i>et al.</i> , (2009) |
| PFOS | 5 STEP (Japon) | 6 | 167 ng/L | 42-635 ng/L | Murakami <i>et al.</i> , 2009b |
| PFOS | 7 STEP (Suisse) | 7 | 114 ng/L | 16-303 ng/L | Huset <i>et al.</i> , 2008 |
| PFOS | 4 STEP (Etats-Unis) | 8 | 73 ng/L | 20-190 ng/L | Plumlee <i>et al.</i> , 2008 |
| N-EtFOSA | 21 STEP (Autriche) | 21 | < 2,3 ng/L | < 2,3 ng/L | Clara <i>et al.</i> , 2008 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSA | 5 STEP (Espagne) | 5 | < 2,3 ng/L | < 2,3 ng/L | González-Barreiro <i>et al.</i> , 2006 |
| FOSA | 21 STEP (Autriche) | 21 | < 1,3 ng/L | < 1,3 - 4 ng/L | Clara <i>et al.</i> , 2008 cités par Anses, 2011 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne | Gamme de concentration | Référence |
|-----------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--|
| FOSA | 7 STEP (Europe du Nord) | 7 | 0,13 ng/L | < 0,05 - 0,48 ng/L | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| FOSA | 5 STEP (Espagne) | 5 | < 1,3 ng/L | < 1,3 - 1,4 ng/L | González-Barreiro <i>et al.</i> , 2006 |
| FOSA | 5 STEP (Japon) | 6 | < 1,5 ng/L | < 1,5 ng/L | Murakami <i>et al.</i> , 2009b |
| FOSA | 7 STEP (Suisse) | 7 | < 24 ng/L | < 24 ng/L | Huset <i>et al.</i> , 2008 |
| FOSA | 4 STEP (Etats-Unis) | 8 | 3,2 ng/L | 2,1 - 4,8 ng/L | Plumlee <i>et al.</i> , 2008 |
| N-EtFOSAA | 4 STEP (Etats-Unis) | 8 | 13 ng/L | 5,5 -23 ng/L | Plumlee <i>et al.</i> , 2008 |

Tableau 13. Concentrations en PFOS et dérivés dans les boues de stations d'épuration.

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne | Gamme de concentration | Référence |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--|
| PFOS | Boues de 6 STEP (Canada) | 6 | 104 ng/g | 0,07 - 460 ng/g | D'Eon <i>et al.</i> , 2009 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Boues de 15 STEP (Europe du Nord) | 19 | 0,53 ng/g | 0,05 - 2,6 ng/g | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| PFOS | Boues de 15 STEP (Suède) | 15 | 6,3 ng/g | 0,43 - 35 ng/g | Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Boues de 9 STEP (Etats-Unis) | 12 | 308 ng/g sec | 14,4 - 2 610 ng/g sec | Higgins <i>et al.</i> , 2005 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Boues de 2 STEP (Etats-Unis) | 5 | 187 ng/g sec | 32,2 - 418 ng/g sec | Yoo <i>et al.</i> , 2009 |
| PFOS | Boues de 2 STEP (Etats-Unis) | 10 | 31 ng/g sec | < 10 - 65 ng/g sec | Sinclair et Kannan, 2006 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Boues de 22 STEP (Corée) | 22 | 10 ng/g sec | < 3 - 54,1 ng/g sec | Guo <i>et al.</i> , 2010 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne | Gamme de concentration | Référence |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--|
| PFOS | Boues de 2 STEP (Singapour) | 6 | 295 ng/g sec | 30,7 - 702 ng/g sec | Yu <i>et al.</i> , 2009 |
| FOSA | Boues de 15 STEP (Europe du Nord) | 19 | < 0,018 ng/g | < 0,018 - 0,09 ng/g | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| FOSA | Boues de 15 STEP (Suède) | 15 | 0,31 ng/g | < 0,2 - 1 ng/g | Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2006 |
| FOSAA | Boues de 9 STEP (Etats-Unis) | 12 | 10 ng/g sec | < 3 - 62,1 ng/g sec | Higgins <i>et al.</i> , 2005 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSAA | Boues de 9 STEP (Etats-Unis) | 12 | 113 ng/g sec | < 11 - 335 ng/g sec | Higgins <i>et al.</i> , 2005 cités par Anses, 2011 |
| N-MeFOSAA | Boues de 9 STEP (Etats-Unis) | 12 | 10 ng/g sec | < 26 - 154 ng/g sec | Higgins <i>et al.</i> , 2005 cités par Anses, 2011 |

Il convient néanmoins de noter que la plupart des informations présentées dans ce paragraphe date d'avant les modifications réglementaires ayant eu pour conséquence une baisse de l'usage de cette substance : ces informations doivent donc être observées en gardant cette information à l'esprit.

5.3.2.2 Lixiviats de décharge

La concentration maximale mesurée dans les lixiviats de décharges dans 4 villes à proximité d'une unité de production de produits perfluorés aux Etats-Unis est de 53,1 µg/L (OPPT, 2002).

Kallenborn *et al.*, (2004) ont trouvé des teneurs importantes en produits perfluorés dans des eaux de ruissellement de décharges (PFOS entre 8,8 et 108 ng/L). Des résultats identiques ont été rapportés par Woldegiorgis *et al.* (2006), avec parfois des teneurs encore plus élevées (> 1 µg/L pour le PFOS).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

5.4 EMISSIONS DIFFUSES LIEES AUX EPENDAGES DE BOUES

5.4.1 PFOSF

La gestion des boues résiduelles et des solides recourait historiquement à l'épandage. A partir de 1998, la plupart des sites industriels ont adopté d'autres systèmes de gestion des boues (Paul *et al.*, 2009).

En considérant que 90 % des rejets industriels fluorés (PFOSF) à l'échelle mondiale sont sous forme solide, 37 % sont gérés en épandage : 33 % de ces déchets fluorés sont gérés en tant que déchets dangereux et 4 % en tant que déchets non dangereux (Paul *et al.*, 2009).

5.4.2 PFOS

L'épandage des boues contenant cette substance semble peu pratiqué à l'échelle européenne. Néanmoins, en cas d'épandage, la quantité de PFOS issue de ces déchets n'est pas connue. Le taux de migration du PFOS à partir des boues vers les eaux de surface est estimé à 80 % (Paul *et al.*, 2009).

5.5 REJETS LIES A L'UTILISATION DE PRODUITS

L'usure de produits finis contenant du PFOS et ses dérivés disperse ces substances dans l'environnement. D'après Paul *et al.*, (2009), le producteur 3M a estimé que 85 % des émissions de PFOSF proviennent de l'utilisation des produits par les consommateurs. Ceci semble cohérent avec le constat en Suisse d'une très forte proportion des flux provenant des stations d'épuration urbaines.

A l'échelle mondiale, les rejets de dérivés du PFOS (ici PFOSF²⁸) dans l'environnement sont estimés par 3M à environ 235 tonnes dans l'air et 42 000 tonnes dans l'eau par an. Ces estimations sont basées sur les hypothèses suivantes :

- les dérivés de PFOS contiennent entre 0,1 et 5 % de PFOS ;
- la dégradation des dérivés du PFOS est considérée comme peu probable (même si certains composés (tel le N-Me FOSE) sont volatils et ont plutôt tendance à se décomposer en PFOS avec les radicaux hydroxydes (OH) de l'atmosphère et à être transportés sur de longues distances).

Ces calculs estimatifs se basent également sur les différentes durées de vie des produits (tapis, emballages, etc.) (Paul *et al.*, 2009).

²⁸ PFOSF ou POSF : fluorure de perfluorooctane sulfonyle.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Sur ces émissions totales estimées par 3M, les émissions de PFOS liées à l'utilisation des produits qui en contiennent sont estimées à environ 45 tonnes dans l'air et 4 900 tonnes dans l'eau.

Selon ECE (2006), les émissions de PFOS provenant de la plupart des produits de consommation lors de leur utilisation sont individuellement faibles mais peuvent persister après l'élimination des produits (par exemple après leur mise en décharge).

Le nettoyage par aspiration des tapis et des moquettes peut entraîner des émissions dans l'air ambiant. Le lavage des tissus peut entraîner des émissions dans les eaux usées (ECE, 2006). L'utilisation des extincteurs à base de PFOS (dont les stocks sont encore disponibles) génère également des rejets de PFOS dans l'environnement.

L'utilisation de mousses anti-incendie lors d'exercices sur des bases militaires entraîne une contamination des sols et des ressources souterraines en eaux. Ce type de pollution a été très étudié aux Etats-Unis (Moody et Field, 2000 cités par Anses, 2011). Dans leur étude, Wilhelm et al. (2010) cités par Anses (2011) signalent la contamination d'un aquifère souterrain, probablement en relation avec la présence d'une zone d'exercices utilisée par une brigade de pompiers et un site sur lequel des mousses anti-incendie ont été employées pour lutter contre un sinistre. La teneur totale en composés perfluorés atteignait les 4 000 ng/L, avec une contribution majoritaire du PFOS (> 80 %).

5.6 FACTEURS D'EMISSIONS

○ Production de PFOS

Paul *et al.*, (2009) ont estimé une production de 96 000 tonnes de PFOS et produits à base de PFOS entre 1970 et 2002 pour des rejets totaux de :

- 435 à 575 tonnes vers l'atmosphère ;
- 230 à 1 450 tonnes vers l'eau ;
- 24 500 tonnes de déchets dont 9000 tonnes placées en décharge et 15 500 tonnes envoyées en incinération.

Par calcul, on obtient un facteur d'émission en PFOS et produits à base de PFOS compris :

- entre 4,5 et 6,0 kg/tonne de PFOS et dérivés produits vers l'atmosphère ;
- entre 2,4 et 15,1 kg/tonne de PFOS et dérivés produits vers le milieu aquatique.

On notera que c'est à la fin des années 1990 que les usines se sont équipées de stations de traitement spécifique permettant de réduire les émissions vers l'air de 40 % et vers les eaux de 50 %. Ainsi, les chiffres les plus élevés incluent la période pré-1997, avant l'équipement des usines de systèmes de traitement (Paul *et al.*, 2009).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

○ Usines utilisant les composés à base de PFOS

Toujours selon la même source (Paul *et al.*, 2009), les rejets découlant de l'ensemble des utilisations des composés à base de PFOS sur la période entre 1970 et 2002, ont été évalués à :

- 56 tonnes vers l'atmosphère ;
- 2 570 tonnes vers l'eau.

Les déchets solides ont été estimés à 24 000 tonnes depuis 1970.

Par calcul, on obtient un facteur d'émission en PFOS et produits à base de PFOS :

- 0,6 kg/tonne de PFOS et dérivés produits vers l'atmosphère ;
- 26,8 kg/tonne de PFOS et dérivés produits vers le milieu aquatique.

○ Stations d'épuration

Huset *et al.*, (2008) ont étudié le devenir des composés fluorés dans la Vallée de la Glatt (canton de Zurich, Suisse) et plus particulièrement l'impact de 7 stations d'épuration. De cette étude, les auteurs ont calculé des facteurs d'émissions pour certains composés perfluorés dont le PFOS et le FOSA, valeurs comparées à celles de la littérature. Ces estimations sont présentées dans le Tableau 14 ci-après.

Tableau 14. Estimation des facteurs d'émissions en PFOS et FOSA via les stations d'épuration.

| Substance | Nombre de station d'épuration étudiées et localisation | | | |
|-----------|---|---|---|---|
| | 7 en Suisse (µg/jour/habitant) Huset <i>et al.</i> , 2008 | 10 aux Etats-Unis (µg/jour/habitant) Schultz <i>et al.</i> , 2005 | 2 aux Etats-Unis (µg/jour/habitant) Sinclair et Kannan, 2006 cités par Huset <i>et al.</i> , 2008 | 1 aux Etats-Unis (µg/jour/habitant) Schultz <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | 57 | 42 | 16 | 13 |
| FOSA | 1,4 | 1,6 | Non reporté | 2,5 |

Les auteurs de l'étude en Suisse précisent que le terme « par habitant » est à prendre avec précaution dans le sens où les apports industriels à la station d'épuration ne sont pas exclus. Les estimations par habitant sont cohérentes entre les deux premières études (Huset *et al.*, 2008 ; Schultz *et al.*, 2005). Concernant la troisième étude sur deux stations d'épuration à

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

New York dont les sources industrielles étaient connues (Sinclair et Kannan, 2006 cités par Huset et al., 2008), les facteurs d'émissions sont plus faibles pour le PFOS.

Il convient néanmoins de noter que la plupart des informations présentées dans ce paragraphe date d'avant les modifications réglementaires ayant eu pour conséquence une baisse de l'usage de cette substance : ces informations doivent donc être observées en gardant cette information à l'esprit.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

6 DEVENIR ET PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Le PFOS est exclusivement un produit originaire de l'industrie chimique : il n'y a donc pas de source naturelle pour cette famille de substances. Suite à sa fabrication ou à son utilisation, le PFOS est présent dans l'environnement : dans les rivières, les estuaires, les lacs, les sédiments et dans le biote aquatique. Cette présence ubiquitaire résulte de l'emploi direct de ces composés ou de la dégradation biologique ou chimique d'autres alkyls perfluorés (aussi appelés précurseurs), dont ils constituent les métabolites ultimes (Anses, 2011).

6.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

Le PFOS et ses dérivés sont présents dans tous les milieux environnementaux. Le PFOS et certains de ses dérivés sont des substances persistantes qui ne subissent aucune dégradation chimique (hydrolyse, dégradation microbienne, photolyse) (AMAP, 2009). Selon Santé Canada (2006), le PFOS est une substance persistante qui dans l'eau et dans l'air, ne peut plus être dégradée ou transformée métaboliquement en d'autres substances. Par contre, les groupements fonctionnels tels les alcools et les sulfonamides vont être rapidement transformés dans l'environnement et dans les organismes. C'est ainsi que les composés fluorés complexes vont se dégrader en composés plus persistants : le PFOS (si présence du groupement sulfonyle) et PFOA²⁹ (si présence du groupement carboxylique). Le groupe des perfluorés est connu pour être très résistant à la décomposition en raison de la liaison C-F très forte (environ 110 kcal.mol⁻¹). La chaîne perfluorée fournit ainsi une forte résistance aux actions thermique et chimique.

Selon la société 3M (citée par UNEP, 2006), la seule situation connue dans laquelle le PFOS se dégrade est l'incinération à haute température dans certaines conditions.

6.1.1 DEGRADATION ABIOTIQUE

La chaîne fluorocarbonée, grâce à la très forte liaison C-F, est très résistante à la chaleur, aux radiations UV, aux agents acides, basiques, réducteurs et oxydants (AMAP, 2009).

Le PFOSF est résistant aux radicaux hydroxyles atmosphériques et a une demi-vie de 3,7 ans (Environnement Canada, 2006). Le PFOSF se dégrade en PFOS, la substance ultime de dégradation (Paul *et al.*, 2009).

²⁹ PFOA : PerFluoroOctanic Acide - Acide perfluorooctanoïque.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

6.1.1.1 Photolyse

Bien que les rayons lumineux n'aient pas d'effet sur le PFOS, certains de ses précurseurs y sont sensibles. EtFOSE alcool, MeFOSE alcool, EtFOSA et MeFOSA aussi bien que les agents de surfaces et les agents moussants se transforment en FOSA et autres dérivés (OPPT, 2002 ; Commission Européenne, 2008a).

6.1.1.2 Adsorption

L'adsorption des acides et sels de PFOS est possible en fonction des médias. Nous n'avons pas plus d'information.

6.1.2 BIODEGRADATION

6.1.2.1 PFOS

Du fait de la présence de la chaîne perfluorée présentant une forte résistance, le PFOS n'est pas sensible aux biodégradations aérobie et anaérobie et au métabolisme des vertébrés.

Dans l'environnement, la persistance de cette substance est importante. Par exemple, une étude de la persistance du PFOS dans l'eau a été réalisée dans un microcosme dans des conditions naturelles. Cette étude a observé que le PFOS a persisté plus de 285 jours (Environnement Canada, 2006).

6.1.2.2 Précurseurs du PFOS

Une étude réalisée par les autorités Canadiennes démontre que sur 175 substances polyfluorées, 109 vont se dégrader en PFOS et 61 en PFOA. La décomposition microbiologique a lieu au sein des boues dans des conditions anaérobiques ou aérobiques. Par exemple, une voie possible de dégradation des précurseurs du PFOS est présentée dans la Figure 5 ci-dessous (Danish EPA, 2005).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

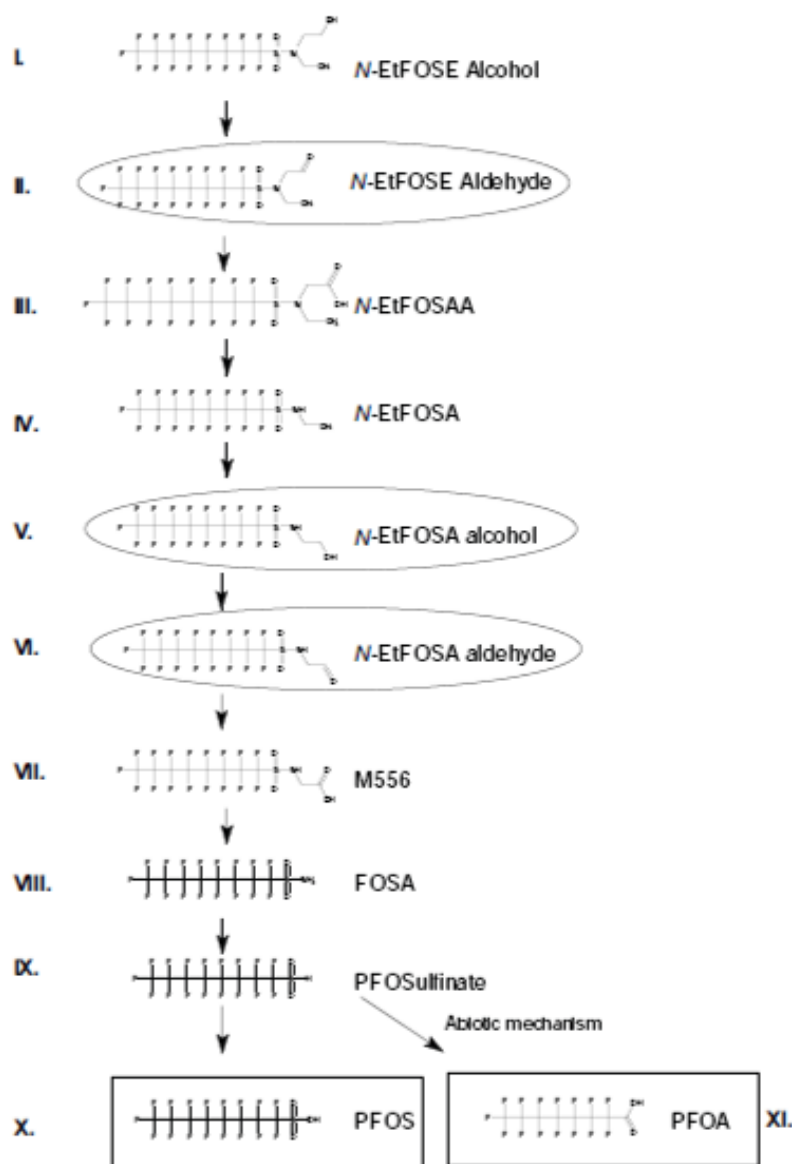


Figure 15. The metabolism of *N*-EtFOSE alcohol as mediated by the microbial activity of aerobic sludge. The pathway shows PFOS and PFOA as end-products.

Figure 5. Etapes de dégradation des précurseurs de PFOS et de PFOA (Danish EPA, 2005).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Les précurseurs se dégradent rapidement dans l'environnement, en formant les persistants PFSA³⁰ (dont le PFOS) et PFCAs³¹ (AMAP, 2009³²). La chaîne perfluorée n'est pas dégradée dans l'environnement, ni dans les organismes (Jensen et Lefferst, 2008).

6.1.3 BIOACCUMULATION

Le PFOS s'accumule dans les organismes. Il a un temps de demi-vie de 8,5 ans dans le corps humain (Jensen et Lefferst, 2008 ; AMAP, 2009). Le PFOS ne se concentre pas dans les tissus adipeux mais dans le sang et le foie (Environnement Canada, 2006). En effet, le PFOS a été retrouvé dans des échantillons de foie et de sang prélevés sur des humains, des oiseaux, des visons et nombreux organismes aquatiques : les poissons, les phoques, les loutres, les otaries, les dauphins (Jensen et Lefferst, 2008).

6.1.4 TRANSPORT SUR DE LONGUES DISTANCES

Le PFOS a été retrouvé dans des régions extrêmement éloignées des zones industrialisées (notamment les régions arctiques). Néanmoins, la faible volatilité du PFOS rend peu probable son transport atmosphérique sur ces longues distances. Selon le Danish EPA (2005), la présence de PFOS dans ces régions pourrait donc s'expliquer par les hypothèses suivantes (hypothèses pouvant être considérées séparément ou bien combinées) :

- certains précurseurs du PFOS, notamment MeFOSE et EtFOSE ont les caractéristiques de volatilité permettant le transport de ces substances des zones industrialisées aux régions arctiques via l'atmosphère ;
- le PFOS peut être transporté par les courants océaniques.

³⁰ PFSA : Perfluorosulfonates (classes de composés perfluorés avec un groupement sulfonyle, dont le PFOS et le PFDS, ou avec un groupement sulfonamide dont le FOSA).

³¹ PFCAs : Perfluorocarboxylates (groupes de composés perfluorés avec un groupement carbonyle, dont les PFOA, PFNA et PFDA).

³² AMAP : Artic Monitoring and Assessment Programme, Olso 2009.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

6.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

La présence de PFOS, ses sels et ses précurseurs résulte de l'activité anthropique. Les sels et les précurseurs de PFOS se retrouvent dans tous les milieux de l'environnement : dans l'eau de pluie, dans les lacs, dans les eaux côtières, dans les eaux et les boues des égouts, dans les effluents des décharges d'ordures, dans les sédiments. Le PFOS est présent dans le monde entier y compris dans les zones non industrialisées (régions polaires) (OSPAR, 2005).

Les concentrations dans les sédiments sont plus importantes que dans les eaux (Environnement Canada, 2006).

6.2.1 AIR

o Concentrations dans les précipitations

Des concentrations en PFOS et dérivés dans les précipitations ont été recensées dans la littérature. Un extrait de ces valeurs est présenté dans le Tableau 15 ci-après.

Tableau 15. Concentrations en PFOS et dérivés dans les précipitations.

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|---------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| PFOS | Europe du nord | 6 | 1,55 | 0,24 - 2,97 | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| PFOS | Albany (état de New-York) | 11 | < 0,25 | < 0,25 - 1,5 | Kim et Kannan, 2007 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Suède | 9 | 2,4 | 0,22 - 7,7 | Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Japon | 4 | 0,5 | 0,1 - 1 | Taniyasu <i>et al.</i> , 2008 |
| PFOS | Japon, USA, Chine, Inde, France | 52 | 0,3 | < 0,1 - 4,2 | Kwok <i>et al.</i> , 2010 cités par Anses, 2011 |
| FOSA | Europe du nord | 6 | 0,06 | < 0,05 - 0,14 | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| FOSA | Albany (état de New-York) | 11 | < 0,25 | < 0,25 | Kim et Kannan, 2007 cités par Anses, 2011 |
| FOSA | Suède | 9 | < 0,2 | < 0,2 - 0,31 | Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2006 |
| FOSA | Japon | 4 | 0,12 | < 0,1 - 0,17 | Taniyasu <i>et al.</i> , 2008 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|---------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| FOSA | Japon, USA, Chine, Inde, France | 52 | 0,06 | < 0,05 - 0,31 | Kwok <i>et al.</i> , 2010 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSAA | Japon, USA, Chine, Inde, France | 52 | < 0,25 | < 0,25 - 1,3 | Kwok <i>et al.</i> , 2010 cités par Anses, 2011 |

o Concentrations dans l'atmosphère

Des concentrations en PFOS et dérivés dans l'atmosphère ont été recensées dans la littérature. Un extrait de ces valeurs est présenté dans le Tableau 16 ci-après.

Tableau 16. Concentrations en PFOS et dérivés dans l'atmosphère.

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [pg/m ³] | Gamme de concentration [pg/m ³] | Référence |
|-----------|-------------------------|---------------------------|--|---|---|
| PFOS | Japon (zone urbaine) | 12 | 5,3 | 2,3 - 22 | Sasaki <i>et al.</i> , 2003 |
| PFOS | Japon (zone rurale) | 12 | 0,6 | 0,1 - 2,1 | Sasaki <i>et al.</i> , 2003 |
| PFOS | Japon (zone urbaine) | 1 | 2,9 | - | Harada <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Japon (zone rurale) | 1 | 2,2 | - | Harada <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Japon (autoroute) | 1 | 6,8 | - | Harada <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Canada, Arctique | 10 | 5,9 | - | Stock <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| PFOS | Hazelrigg (Royaume-Uni) | 10 (hiver)/ 2 (printemps) | 1,6 / < 45 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [pg/m ³] | Gamme de concentration [pg/m ³] | Référence |
|-----------|-------------------------------|---------------------------|--|---|--|
| PFOS | Manchester (Royaume-Uni) | 10 (hiver)/ 2 (printemps) | 7,1 / 46 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| PFOS | Kjeller (Norvège) | 2 | 1 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| PFOS | Mace Head (Irlande) | 4 | < 1,8 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| FOSA | Albany (Etat de New-York) | 8 | 0,35 | < 0,12 - 2,26 | Kim et Kannan, 2007 cités par Anses, 2011 |
| N-MeFOSE | Toronto (centre ville) | 4 | 101 | 86 - 123 | Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011 |
| N-MeFOSE | Canada | 2 | 24 | 16 - 32 | Shoeib <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |
| N-MeFOSE | Long Point (Ontario) | 2 | 35 | 34 - 36 | Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011 |
| N-MeFOSE | Royaume-Uni, Norvège, Irlande | 6 | - | 24 - 49 | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-MeFOSE | Hambourg (Allemagne) | 7 | 41 | 15 - 95 | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |
| N-MeFOSE | Waldhof (Allemagne) | 4 | 8,6 | 3,8 - 12 | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |
| N-EtFOSE | Toronto (centre ville) | 4 | 105 | 51- 393 | Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSE | Canada | 2 | 9 | 8 - 10 | Shoeib <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSE | Long Point (Ontario) | 2 | 76 | 68 - 85 | Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSE | Grands Lacs (Etats-Unis) | 8 | 0,5 | 0,3 - 1 | Boulanger <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [pg/m ³] | Gamme de concentration [pg/m ³] | Référence |
|-----------|-------------------------------|-----------------------|--|---|---|
| N-MeFOSE | Royaume-Uni, Norvège, Irlande | 6 | - | 6,4 - 66 | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-EtFOSE | Hambourg (Allemagne) | 7 | 13 | 6,0 - 30 | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |
| N-MeFOSE | Waldhof (Allemagne) | 4 | 16 | 9,9 - 26 | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |
| N-EtFOSA | Toronto (centre ville) | 4 | 14 | | Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSA | Grands Lacs (Etats-Unis) | 8 | 1,1 | 0,4 - 2,2 | Boulangier <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-EtFOSA | Royaume-Uni, Norvège, Irlande | 6 | - | <1,6 - 9,6 | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-EtFOSA | Hambourg (Allemagne) | 7 | 3,1 | 1,3 - 5,9 | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |
| N-EtFOSA | Waldhof (Allemagne) | 4 | 2,6 | 1,5 - 3,4 | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |
| N-MeFOSA | Royaume-Uni, Norvège, Irlande | 6 | - | <5,3 - 6,1 | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-MeFOSA | Hambourg (Allemagne) | 7 | 9,0 | 3,4 - 20 | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |
| N-MeFOSA | Waldhof (Allemagne) | 4 | 7,0 | 3,8 - 11 | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

○ Concentrations dans l'air intérieur

Des concentrations en PFOS et dérivés en air intérieur ont également été recensées dans la littérature. Un extrait de ces valeurs est présenté dans le Tableau 17 ci-après. De façon générale, les concentrations mesurées en air intérieur sont bien plus élevées qu'en atmosphère extérieure.

Tableau 17. Concentrations en dérivés du PFOS mesurées en air intérieur.

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [pg/m ³] | Gamme de concentration [pg/m ³] | Référence |
|-----------|---------|-----------------------|--|---|--|
| N-MeFOSE | Canada | 59 | 1 970 | 366 - 8 190 | Shoeib <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-MeFOSE | Canada | 4 | 2 590 | 667 - 8 315 | Shoeib <i>et al.</i> , 2004 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase particulaire analysée |
| N-MeFOSE | Norvège | 4 | 6 018 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « vapeur » analysée |
| N-MeFOSE | Norvège | 4 | 363 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-MeFOSE | Norvège | 2 | 727 & 798 | - | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |
| N-EtFOSE | Canada | 59 | 1 110 | 227 - 7 740 | Shoeib <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-EtFOSE | Canada | 4 | 770 | 364 - 1 799 | Shoeib <i>et al.</i> , 2004 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase particulaire analysée |
| N-EtFOSE | Norvège | 4 | 5 755 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « vapeur » analysée |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [pg/m ³] | Gamme de concentration [pg/m ³] | Référence |
|-----------|---------|-----------------------|--|---|--|
| N-EtFOSE | Norvège | 4 | 76 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase particulaire analysée |
| N-EtFOSE | Norvège | 2 | 305 & 815 | - | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |
| N-MeFOSEA | Canada | 59 | 35 | 12 - 109 | Shoeib <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-MeFOSEA | Canada | 4 | 73 | < Limite de détection - 283 | Shoeib <i>et al.</i> , 2004 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase particulaire analysée |
| N-MeFOSA | Norvège | 4 | 6 608 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « vapeur » analysée |
| N-MeFOSA | | 4 | 6 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase particulaire analysée |
| N-EtFOSA | Canada | 59 | 59 | 5,9 - 646 | Shoeib <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 |
| N-EtFOSA | Norvège | 4 | 6 626 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « vapeur » analysée |
| N-EtFOSA | Norvège | 4 | 7 | - | Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « particulaire » analysée |
| N-EtFOSA | Norvège | 2 | 188 & 158 | - | Jahnke <i>et al.</i> , 2007 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

6.2.2 MILIEU AQUATIQUE

6.2.2.1 Eau de surface

Dans l'Union Européenne, le PFOS a été détecté dans plus de 94 % des échantillons issus de plus de 100 rivières des 27 pays européens (Loos *et al.*, 2009). Les sites d'échantillonnage et les bassins versants considérés dans l'étude de Loos *et al.*, (2009) sont présentés dans la Figure 6 ci-dessous.

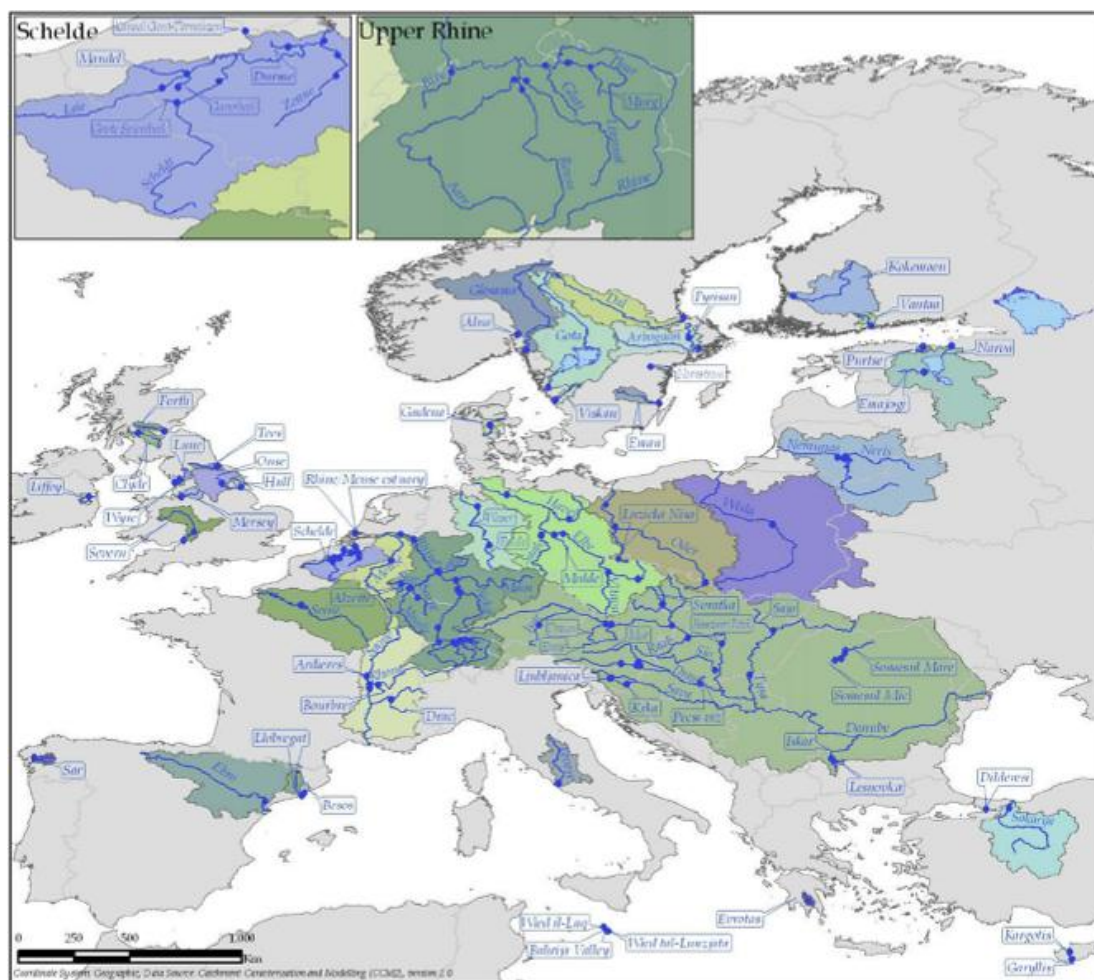


Figure 6. Carte des sites d'échantillonnage et bassins versants analysés (Loos *et al.*, 2009).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Les concentrations de PFOS mesurées dans les différentes rivières européennes sont présentées dans le Tableau 18 ci-après. La concentration moyenne en PFOS est de 39 ng/L et la concentration maximale de 1 371 ng/L (Loos *et al.*, 2009).

Tableau 18. Concentration de PFOS dans les rivières européennes (Loos *et al.*, 2009).

| Pays | Rivière | Concentration en ng/L |
|-------------|-----------------|-----------------------|
| Belgique | Scheld (Escaut) | 154 |
| Pays Bas | Non précisée | 110 |
| France | Seine | 97 |
| Slovénie | Krka | 1371 |
| Royaume-Uni | Severn | 238 |
| Allemagne | Rhin vers Vesel | 32 |

Le PFOS est donc présent d'après cette étude dans les rivières Européennes à des concentrations allant de 32 à 1 371 ng/L. Une carte de contamination au PFOS dans les rivières a été réalisée au niveau européen par modélisation à partir des points d'émissions industrielles où des concentrations ont été mesurées (cf. Figure 4 ci-avant d'après Pistocchi et Loos, 2009).

En France, la concentration de PFOS dans la Seine serait au dessus de la moyenne européenne (39 ng/L).

Dans son rapport de 2011, l'Anses a compilé des données bibliographiques sur les teneurs en composés perfluorés dans le milieu aquatique. Un extrait de ce travail est présenté dans le Tableau 19 ci-après.

Tableau 19. Concentrations en PFOS et dérivés dans le milieu aquatique (extrait d'Anses, 2011).

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|--------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| PFOS | Rivières (Espagne) | 4 | 2,5 | < 0,24 -5,9 | Ericson <i>et al.</i> , 2008 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|---|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| PFOS | Rivières, lacs et eaux souterraines (Japon) | 25 | 3,4 | 0,3 - 22 | Takagi <i>et al.</i> , 2008 |
| PFOS | Rivières, lacs et canaux (Pays-Bas) | 20 | - | 4,7 - 32 | Kwadijk <i>et al.</i> , 2010 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Rivières (Japon) | 5 | 5,5 | < 5,2 - 10 | Senthilkumar <i>et al.</i> , 2007 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Rivières (Autriche) | 9 | 11 | < 5,1 - 35 | Clara <i>et al.</i> , 2009 |
| PFOS | Rivières (Taiwan) | 2 | 42 | 4 - 79 | Tseng <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Rivières (Suisse) | 3 | 49 | 43 - 60 | Huset <i>et al.</i> , 2008 |
| PFOS | Rivières (Italie) | 23 | 7,8 | < 1 - 25 | Loos <i>et al.</i> , 2008 |
| PFOS | Rivières (Europe) | 122 | 39 | < 1 - 1 371 | Loos <i>et al.</i> , 2009 |
| PFOS | Rivières (Europe) | 102 | 9,5 | < 1 - 101 | Loos <i>et al.</i> , 2010b |
| PFOS | Rivières (Etats-Unis) | 100 | 31,2 | < 0,2 - 132 | Nakayama <i>et al.</i> , 2007 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Rivières (Etats-Unis) | 173 | 3 | < 0,02 - 245 | Nakayama <i>et al.</i> , 2010 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Rivières (Allemagne) | 16 | 1,6 | < 0,4 - 7,5 | Quinete <i>et al.</i> , 2009 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Rivières (Allemagne) | 38 | 7 | < 2 - 26 | Skutlarek <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Rivières (Chine) | 17 | 9 | 0,15 - 99 | So <i>et al.</i> , 2007 |
| PFOS | Lac (Italie) | 8 | 7,8 | 7,2 - 8,6 | Loos <i>et al.</i> , 2007 |
| PFOS | Lacs (Norvège) | 4 | < 0,25 | < 0,25 - 0,44 | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| PFOS | Lacs (Etats-Unis) | 11 | 4,14 | < 0,25 - 9,3 | Kim et Kannan, 2007 cités par Anses, 2011 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|---------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| PFOS | Lacs (Etats-Unis) | 51 | 87 | 0,8 - 1 090 | Sinclair <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Lacs (Etats-Unis) | 16 | 43 | 11 - 121 | Boulangier <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Lac (Canada) | 8 | 31 | - | Environnement Canada, 2006 |
| PFOS | Lac (Canada) | 8 | 54 | - | Environnement Canada, 2006 |
| PFOS | Eaux de surface (Etats-Unis) | 12 | - | < 0,56 - 47 | Simcik et Dorweiler, 2005 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Eaux de surface (Japon) | 126 | 2,4 | 0,2 - 135 | Saito <i>et al.</i> , 2003 |
| PFOS | Eaux de surface (Japon) | 79 | 2,3 | 0,24 - 37 | Saito <i>et al.</i> , 2004 |
| PFOS | Eaux souterraines (Europe) | 164 | 4 | < 1 - 135 | Loos <i>et al.</i> , 2010a |
| PFOS | Eaux souterraines (Japon) | 16 | 24 | 0,3 - 133 | Murakami <i>et al.</i> , 2009a cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Ressources en eaux (Etats-Unis) | 29 | < 4 | < 4 - 19 | NJDEP, 2007 |
| FOSA | Rivières (Espagne) | 4 | < 0,19 | < 0,19 - 0,2 | Ericson <i>et al.</i> , 2008 |
| FOSA | Rivières (Japon) | 5 | < 3,7 | < 3,7 | Senthilkumar <i>et al.</i> , 2007 cités par Anses, 2011 |
| FOSA | Rivières (Autriche) | 9 | < 1,4 | < 1,4 | Clara <i>et al.</i> , 2009 |
| FOSA | Rivières (Suisse) | 3 | < 24 | < 24 | Huset <i>et al.</i> , 2008 |
| FOSA | Rivières (Chine) | 17 | 0,06 | < 0,005 - 0,34 | So <i>et al.</i> , 2007 |
| FOSA | Lacs (Norvège) | 4 | < 0,05 | < 0,05 | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|--|
| FOSA | Lacs (Etats-Unis) | 11 | < 0,25 | < 0,25 - 0,47 | Kim et Kannan, 2007 cités par Anses, 2011 |
| FOSA | Lacs (Etats-Unis) | 16 | 0,9 | < 0,3 - 2,3 | Boulanger <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |
| FOSA | Eaux souterraines (Japon) | 16 | 0,2 | < 0,1 - 0,49 | Murakami <i>et al.</i> , 2009a cités par Anses, 2011 |
| FOSAA | Lacs (Etats-Unis) | 16 | 0,5 | < 0,2 - 6,5 | Boulanger <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSAA | Lacs (Etats-Unis) | 16 | 6,6 | < 0,3 - 11 | Boulanger <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSA | Rivières (Autriche) | 9 | < 1,9 | < 1,9 | Clara <i>et al.</i> , 2009 |
| N-EtFOSA | Lacs (Etats-Unis) | 16 | < 0,6 | < 0,6 | Boulanger <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSE | Lacs (Etats-Unis) | 16 | < 2,2 | < 2,2 | Boulanger <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |

6.2.2.2 Eaux marines et saumâtres

Pistocchi et Loos (2009) estiment que pour l'année 2007, l'Europe a déversé dans ses mers côtières 20 tonnes des PFOS. Selon l'Anses (2011), hormis quelques études réalisées certainement sur des baies très polluées, les concentrations retrouvées en mer pour différents PFC restent de l'ordre de quelques ng/L. Les concentrations en PFOS et dérivés dans les eaux marines et saumâtres recensées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 20 ci-après.

Tableau 20. Concentrations en PFOS et dérivés dans les eaux saumâtres ou marines.

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| PFOS | Océan Atlantique | 60 | | < 0,01 - 0,291 | Ahrens <i>et al.</i> , 2009 cités par Anses, 2011 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|-------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|--|
| PFOS | Côtes chinoises | 26 | 0,31 | < 0,1 - 2,25 | Ju <i>et al.</i> , 2008 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Côtes japonaises | 240 | 5,5 (médiane) | 0,78 - 17 | Sakurai <i>et al.</i> , 2010 |
| PFOS | Côtes asiatiques | 40 | | 0,02 - 12 | So <i>et al.</i> , 2007 |
| PFOS | Côtes japonaises | 20 | 3,2 | < 0,017 - 25,1 | Yamashita <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Côtes japonaises | 4 | 1 360 | 13 - 2 880 | Taniyasu <i>et al.</i> , 2005 |
| PFOS | Côtes japonaises | 23 | < 9 | < 9 - 59 | Taniyasu <i>et al.</i> , 2003 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Côtes taïwanaises | 2 | 78 | 60 - 95 | Tseng <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Europe du Nord | 11 | 2,3 | < 0,25 - 21,7 | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| FOSA | Côtes asiatiques | 40 | | < 0,005 - 0,07 | So <i>et al.</i> , 2007 |
| FOSA | Côtes japonaises | 11 | 0,002 | < 0,001 - 0,004 | Yamashita <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011 |
| FOSA | Côtes japonaises | 4 | 183 | 0,3 - 380 | Taniyasu <i>et al.</i> , 2005 |
| FOSA | Europe du Nord | 11 | < 0,05 | < 0,055 - 0,07 | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| FOSA | Océan Atlantique | 60 | | < 0,017 - 0,307 | Ahrens <i>et al.</i> , 2009 cités par Anses, 2011 |
| N-EtFOSA | Côtes japonaises | 4 | < 0,3 | < 0,3 | Taniyasu <i>et al.</i> , 2005 |

6.2.2.3 Eaux potables

En juillet - septembre 2009 et en juin 2010, l'Anses a réalisé une grande campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés en France dans les eaux destinées à la consommation humaine (eau de surface et souterraine). Celle-ci a été menée en deux étapes sur des eaux brutes et des eaux traitées. La première campagne de 2009 avait pour objectif de caractériser la présence de ces substances au plan national. La seconde campagne avait pour but de vérifier la contamination des sites de la première campagne et d'étudier les

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

possibles fluctuations temporelles. Au total, 331 échantillons d'eau brute et 110 échantillons d'eau traitée ont été analysés.

Ces campagnes de mesure nationales ont mis en évidence les éléments suivants :

- Le PFOS est parmi les 3 composés perfluorés recherchés les plus fréquemment retrouvés aussi bien dans les eaux brutes que les eaux traitées ;
- Par rapport aux valeurs réglementaires proposées aux Etats-Unis (200 à 300 ng/L suivant les états) et en Allemagne (Somme des PFOA et PFOS = 300 µg/L), pour le PFOS, la valeur maximale retrouvée en eau traitée au cours de cette étude (22 ng/L) était 4 à 30 fois inférieure à ces valeurs.

Les concentrations mesurées en PFOS sont présentées dans le Tableau 21 ci-après.

Tableau 21. Concentrations en PFOS mesurées lors de la campagne d'occurrence nationale sur les composés alkyls fluorés (Anses, 2011).

| Site | Concentration moyenne [ng/L] | Concentration médiane [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | % > Limite de détection |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Eau brute (eau de surface) | 3 | 1 | < 1 - 62 | 52 |
| Eau brute (eau souterraine) | 1 | < 1 | < 1 - 50 | 24 |
| Eau traitée | - | - | < 4 - 22 | - |

Les concentrations en PFOS et dérivés dans les eaux traitées et conditionnées recensées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 22 ci-après.

Tableau 22. Concentrations en PFOS et dérivés retrouvées dans différentes eaux traitées ou conditionnées.

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|----------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| PFOS | Eau du robinet (Espagne) | 4 | 0,61 | 0,39 - 0,87 | Ericson <i>et al.</i> , 2008 |
| PFOS | Eau conditionnée (Espagne) | 4 | < 0,24 | < 0,24 | Ericson <i>et al.</i> , 2008 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Substance | Site | Nombre d'échantillons | Concentration moyenne [ng/L] | Gamme de concentration [ng/L] | Référence |
|-----------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|--|
| PFOS | Eau du robinet (Japon) | 26 | 2,9 | < 0,1 - 22 | Takagi <i>et al.</i> , 2008 |
| PFOS | Eau du robinet (Chine) | 43 | 3,9 | < 0,02 - 11 | Mak <i>et al.</i> , 2009 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Eau du robinet (Ruhr - Allemagne) | 692 | 15 (médiane) | < 10 - 100 | Wilhelm <i>et al.</i> , 2010 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Eau du robinet (Möhne - Allemagne) | 111 | < 10 (médiane) | < 10 | Wilhelm <i>et al.</i> , 2010 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Eau du robinet (Italie) | 6 | 8,1 | 6,2 - 9,7 | Loos <i>et al.</i> , 2007 |
| PFOS | Eau du robinet (Allemagne) | 7 | 0,8 | < 0,4 - 2 | Quinete <i>et al.</i> , 2009 |
| PFOS | Eau du robinet (Etats-Unis) | 66 | 13 | < 1 - 57 | Quinones et Snyder, 2009 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Eau du robinet (Japon) | 6 | 3 | < 0,1 - 12 | Saito <i>et al.</i> , 2004 |
| PFOS | Eau du robinet (Etats-Unis) | 14 | < 2 | < 2 - 6 | Skutlarek <i>et al.</i> , 2006 |
| FOSA | Eau du robinet (Espagne) | 4 | < 0,19 | < 0,19 | Ericson <i>et al.</i> , 2008 |
| FOSA | Eau conditionnée (Espagne) | 4 | < 0,19 | < 0,19 | Ericson <i>et al.</i> , 2008 |

6.2.3 SEDIMENTS

Selon l'Anses (Anses, 2011), l'occurrence des PFC dans les sédiments a fait l'objet d'un petit nombre d'études. Les concentrations les plus élevées ont été observées pour le PFOS (11 ng/g sec), le FOSA (6,5 ng/g sec) et le PFOA (6,3 ng/g sec).

Les concentrations en PFOS et dérivés dans les sédiments recensées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 23 ci-après.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Tableau 23. Concentrations en PFOS et dérivés dans les sédiments.

| Substance | Site | Nbr d'échantillons | Concentration moyenne | Gamme de concentration | Référence |
|-----------|----------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|---|
| PFOS | Sédiments (Autriche) | 19 | < 0,94 ng/g sec | < 0,94 ng/g sec | Clara <i>et al.</i> , 2009 |
| PFOS | Sédiments (Europe du Nord) | 18 | 0,22 ng/g | < 0,05 - 1,01 | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| PFOS | Sédiments (Pays-Bas) | 19 | | 0,5 - 8,7 ng/g sec | Kwadijk <i>et al.</i> , 2010 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Sédiments (Japon) | 9 | 2,4 ng/g sec | < 2,2 - 11 ng/g sec | Senthilkumar <i>et al.</i> , 2007 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Sédiments (Etats-Unis) | 17 | 0,9 ng/g sec | < 0,4 - 3,76 ng/g sec | Higgins <i>et al.</i> , 2005 cités par Anses, 2011 |
| PFOS | Sédiments (Suède) | 9 | 0,4 ng/g | < 0,2 - 1,6 ng/g | Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2006 |
| PFOS | Sédiments (Chine) | 22 | 0,54 ng/g sec | < 0,12 - 3,1 ng/g sec | Bao <i>et al.</i> , 2010 |
| N-EtFOSA | Sédiments (Autriche) | 19 | < 0,27 ng/g sec | < 0,27 ng/g sec | Clara <i>et al.</i> , 2009 |
| N-EtFOSAA | Sédiments (Etats-unis) | 17 | 0,52 ng/g sec | < 0,24 - 3,94 ng/g sec | Higgins <i>et al.</i> , 2005 cités par Anses, 2011 |
| N-MeFOSAA | Sédiments (Etats-unis) | 17 | 0,33 ng/g sec | < 0,24 - 1,67 ng/g sec | Higgins <i>et al.</i> , 2005 cités par Anses, 2011 |
| FOSA | Sédiments (Autriche) | 19 | < 0,15 ng/g sec | < 0,15 ng/g sec | Clara <i>et al.</i> , 2009 |
| FOSA | Sédiments (Europe du Nord) | 18 | < 0,018 ng/g | < 0,018 ng/g | Kallenborn <i>et al.</i> , 2004 |
| FOSA | Sédiments (Japon) | 9 | 1,7 ng/g sec | < 1,5 - 6,5 ng/g sec | Senthilkumar <i>et al.</i> , 2007 cités par Anses, 2011 |
| FOSA | Sédiments (Suède) | 9 | < 0,1 ng/g | < 0,1 ng/g | Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2006 |
| FOSAA | Sédiments (Etats-Unis) | 17 | < 0,12 ng/g sec | < 0,12 - 1,12 ng/g sec | Higgins <i>et al.</i> , 2005 cités par Anses, 2011 |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

7 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

En 2002, la société 3M, leader sur le marché du PFOS, a volontairement arrêté la production. Quelques années après, certains pays (dont ceux de l'Union Européenne, le Canada et les Etats Unis) ont interdit la production de PFOS. Des sociétés asiatiques produisent encore le PFOS, ses sels et précurseurs (AMAP, 2009).

Au sein de l'Union Européenne, d'un point de vue réglementaire, ces substances peuvent (ou pouvaient récemment) être utilisées pour les activités pour lesquelles aucune alternative n'est actuellement disponible. Des dérogations ont ainsi été inscrites dans la réglementation pour les éléments suivants : les résines photosensibles, les revêtements appliqués dans la photographie (aux films, etc.), aux traitements attribués pour le chromage dur (Cr VI) et les agents tensioactifs utilisés dans le contrôle des dépôts électrolytiques et aux fluides hydrauliques pour l'aviation (Code de l'environnement, 2009).

7.1 PRODUITS ALTERNATIFS

7.1.1 ALTERNATIVES

Une réduction à la source par la réduction de l'utilisation du PFOS est le moyen le plus efficace pour lutter contre la dispersion de ces substances.

L'OCDE documente le cas de 3 sociétés qui ont arrêté l'utilisation du PFOS. L'une utilise d'autres PFAS et des télomères fluorés, une autre des agents tensio-actifs à base de silicone et d'hydrocarbure et autres composés sans fluor pour les mousses extinctrices et une dernière société remplace le perfluorooctane de sulfonate par du perfluorobutane de sulfonate comme agent de traitement des tapis, textiles, cuirs et comme agent de surface (cette nouvelle molécule comporte 4 carbones au lieu des 8 présents dans le PFOS) (OECD, 2005). Cependant, il est possible que d'autres sociétés aient continué à produire et/ou utiliser du PFOS, notamment dans les Pays asiatiques (Danish EPA, 2005). Toutefois, nous ne disposons pas d'informations complémentaires à ce sujet.

Les alternatives au PFOS pour les secteurs concernés au sein de l'Union Européenne sont répertoriées dans le Tableau 24 ci-après. Les sources utilisées pour réaliser cette synthèse sont : Danish EPA, 2005; OSPAR, 2005 ; UNECE, 2006a ; Environnement Canada, 2009 ; Commission Européenne, 2006 ; International Workshop, 2009 Swedish Chemicals Inspectorate, 2005 ; UNEP, 2010. Néanmoins notons que les informations de base ayant servi pour rédiger ce tableau ne proviennent pas exclusivement de pays européens mais de l'ensemble des pays dits « développés ».

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Tableau 24. Synthèses des alternatives au PFOS et ses dérivés (Danish EPA, 2005; OSPAR, 2005 ; UNECE, 2006a ; Environnement Canada, 2009 ; Swedish Chemicals Inspectorate, 2005 ; Commission Européenne, 2006 ; International Workshop, 2009 ; UNEP, 2010).

| Secteur d'utilisation | Utilisation / Application | Substances (PFOS et dérivés) utilisées | Réalité de l'emploi | Produits ou procédés de substitution | Avantages | Inconvénients | Coût |
|--|--|--|---|--|---|---|--|
| Placage de métal - Traitement de surface | Agent anti-buée, agent anti-mousse, agent de surface, inhibiteur de corrosion / Chromage dur (VI) non décoratif | PFOSA sel de K, Li, DEA et NH ₄ | Des composés du SPFO sont encore utilisés pour le chromage dur. Le chrome III a remplacé le chrome VI dans le chromage décoratif. | Plusieurs procédés n'utilisant pas de PFOS existent. Il s'agit de remplacer le chromage dur (VI) par du chromage (III) ou d'améliorer les systèmes d'aération (le PFOS étant utilisé pour éviter les vapeurs de chrome). | Le procédé utilisant du chrome III est plus cher, mais le bilan financier de la substitution pourrait être positif si l'on considère la suppression de coût pour le traitement de déchets, la surveillance de l'air, et la réduction des maladies professionnelles. | <ul style="list-style-type: none"> - Le chromage au Cr(III) n'est pas efficace sur les métaux lourds. - Le chromage au Cr(III) est insuffisant pour les pièces nécessitant une grande fiabilité³³ (ex : les pompes pour automobiles). - Coût d'investissement - Les alternatives ne sont pas forcément accessibles aux petites entreprises | Dans le cas de l'amélioration de la ventilation, si on considère un investissement sur 15 ans, cela représente 3400€/an/unité. Dans l'UE, il y a entre 200 et 400 unités, ce qui reviendrait à 1 à 2 M€. |

³³ Selon ECOCHROM (2006), dans les applications pour lesquelles les performances du chrome III sont insuffisantes, deux technologies (PVD et HVOF, cf. glossaire pour leurs définitions) sont souvent déjà appliquées industriellement. Leur diffusion est en expansion, même si elles représentent des investissements importants, pour le moment réservés à des pièces à forte valeur ajoutée (Aviation). Ces techniques semblent encore peu appliquées pour les pièces de forme complexe (par exemple pour des pièces présentant de petits diamètres, des trous, ...).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Secteur d'utilisation | Utilisation / Application | Substances (PFOS et dérivés) utilisées | Réalité de l'emploi | Produits ou procédés de substitution | Avantages | Inconvénients | Coût |
|-------------------------|--|---|--|---|--|--|---|
| | Agent tensio-actif / Système contrôlé de dépôts électrolytiques (Bain de traitement de métaux, traitement au zinc alcalin sans acide, dépôt de zinc, anodisation et traitement à l'or et à l'acide fort) | PFOS sels et autres dérivés y compris les polymères | | Il s'agit d'améliorer les systèmes d'aération (le PFOS étant utilisé pour éviter les vapeurs de chrome). | Ce système permettrait d'éliminer l'usage du PFOS. | Coût d'investissement | |
| Imagerie photographique | Agent anti-statique, agent tensio-actif / Revêtement pour papier, film, plaque photographique | FOSA | Le passage aux techniques numériques a permis de réduire de façon drastique son utilisation. | -Surfactant hydrocarbonés, substances chimiques perfluorés (C3-C4), silicones, télomères - Reformulation des revêtements, moins sensibles à l'accumulation de l'électricité statique -Développement des procédés numériques | -Le développement des procédés numériques diminue la demande de 83 % en papier photographique depuis 2000 dans l'UE. | -Les substances proposées ne sont pas applicables à l'échelle industrielle. -Il n'y a pas d'inconvénient pour le numérique. | - Pour l'ensemble des USA, le remplacement des produits les plus faciles à remplacer coûterait entre 20 et 40 M€ soit environ 2M\$/tonne, les 10 tonnes restantes reviendraient à 50 M\$/tonne. |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Secteur d'utilisation | Utilisation / Application | Substances (PFOS et dérivés) utilisées | Réalité de l'emploi | Produits ou procédés de substitution | Avantages | Inconvénients | Coût |
|-----------------------|---|---|--|---|------------|--|---|
| Photolithographie | Agent non défini / Revêtement pour les semi-conducteurs, résine photosensible ou photorésine (PAG), traitement anti-reflet | PFOS sels et autres dérivés y compris les polymères | Le PFOS est encore utilisé, mais dans des concentrations plus faibles. | - Développement de nouvelles photo-résines - Les industriels des semi-conducteurs ont signé un accord afin de réduire l'utilisation de produits chimiques à base de PFOS. Des alternatives devraient voir le jour prochainement. | Non connus | - Le développement pourrait nécessiter 5 ans pour mettre au point un nouveau système. | - Aux USA, le développement de nouvelles photo-résines coûterait selon le type de résine entre 192-287 M\$. Sur 20 ans (rejet moyen 50 kg/an soit 1000 kg) le cout de réduction des rejets est estimé à environ 0,7 M\$/kg de PFOS. |
| | Agent de gravure / Masqueurs pour la production des semi-conducteurs et des écrans à cristaux liquides | non défini | Le PFOS est encore utilisé, mais dans des concentrations plus faibles. | - Autres procédés dit « voie sèche » - Surfactants non fluorés | Non connus | -Le procédé « voie sèche » a un mauvais rendement (de 15 à 20 % de moins que l'utilisation des masqueurs). Les surfactants non fluorés ne sont pas stables et pas performants pour abaisser la tension de surface. | Non connu |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Secteur d'utilisation | Utilisation / Application | Substances (PFOS et dérivés) utilisées | Réalité de l'emploi | Produits ou procédés de substitution | Avantages | Inconvénients | Coût |
|-----------------------|--|---|---|---|---|--|--|
| Aviation | Agent utilisé dans les huiles hydrauliques / Fluides hydrauliques pour l'aviation | PFOS sels et autres dérivés y compris les polymères | Substances pouvant encore être utilisées. | Peu de données sur les alternatives (recherche en cours depuis 30 ans) Certaines substances fluorées ou phosphatées ont été identifiées comme alternatives. | Non connus | -Le changement de la formulation des huiles hydrauliques semble être la seule solution, cependant les tests de validation de nouvelle technologie dans ce secteur peuvent être très longs (10 ans) | Non connu |
| Protection incendie | Agent tensio-actif / Mousse extinctrice (AFFF) | PFOSA sel de K, Li, DEA et NH ₄ | L'utilisation de ces substances dans les nouveaux produits a été arrêtée dans la plupart des pays de l'OCDE. Les stocks sont encore utilisés. | -Surfactant fluoré sans PFOS, fluorotélomères en C6, surfactant à base de silicone ou d'hydrocarbure. Mousse sans fluor. | -Les mousses sans fluor sont moins persistantes dans l'environnement. | -Coût élevé. Ces mousses ne fonctionnent pas aussi bien. | -Les mousses sans fluor sont 5 à 10 fois plus chères. - Dans l'UE le coût de remplacement et de destruction est estimé à 6000 €/tonne (coût de réduction 6 €/kg PFOS ; après remplacement uniquement le coût de destruction sera à prendre en compte soit 1 €/kg PFOS). |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Secteur d'utilisation | Utilisation / Application | Substances (PFOS et dérivés) utilisées | Réalité de l'emploi | Produits ou procédés de substitution | Avantages | Inconvénients | Coût |
|---|---|--|---|--|------------|---------------|-----------|
| Composants électriques et électroniques | Agent d'étanchéité et adhésif / Courroie de transfert intermédiaire des imprimantes et photocopieurs couleurs et multifonctions | PFOS | Ces substances sont ou ont été utilisées. | - Des solutions sont en cours de développement, mais nous n'avons pas plus de précision. Des groupes de l'industrie ont indiqué qu'il n'existe pas de solutions de remplacement pour ces applications | Non connus | Non connus | Non connu |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Notons que certains des alternatives ci-dessus identifiées peuvent s'avérer encourager l'utilisation de précurseurs (ou potentiels précurseurs de PFOS) : pour plus de détails, une fiche technico-économique dédiée à ces précurseurs est disponible via les sites internet <http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr>.

Selon le rapport de l'UNEP datant de 2010 et concernant les alternatives au PFOS et dérivés, ces substances ont été éliminées dans la plupart des pays de l'OCDE dans les applications suivantes :

- Imprégnation des textiles, du cuir et des tapis ;
- Imprégnation du papier et du carton ;
- Nettoyants, cires et produits de polissage pour automobiles et sols ;
- Revêtements de surface, peintures et vernis.

Un aperçu des principaux composés de remplacement du PFOS est présenté dans le Tableau 25 ci-après (UNEP, 2010).

Tableau 25. Principales substances alternatives au PFOS (UNEP, 2010).

| Alternative | Nom commercial | Société | Utilisation |
|--|-----------------------|---------|--|
| Dérivés du perfluorobutane sulfonate (PFBS) ou autres substances de remplacement basées sur divers composés perfluorés en C ₄ | Novac™ Scotchgard™ | 3M | Industrie des peintures et revêtements, revêtements électroniques, nettoyage industriel et commercial, agents de protection contre les tâches pour les tapis et le cuir, les meubles, les applications dans l'automobile, les surfaces dures et des articles d'habillement, catalyseurs, retardateurs de flamme, additifs dans les matières plastiques, revêtements industriels, suppressions de buée, antimousse pour moules de caoutchouc en électrodéposition, etc. |
| Perfluorobutyl méthyl éthers | Novac™ | 3M | Nettoyage industriel |
| Dodécafluoro-2 méthylpentan-3-one | Novac™ 1230 | 3M | Mousses anti-incendie |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| Alternative | Nom commercial | Société | Utilisation |
|--|----------------------|-------------------------------|---|
| Polyfluorodialkyl éther sulfonates | FC-53 | Shanghai SYNICA ³⁴ | Anti-buée dans le chromage dur |
| Perfluoroéthyl cyclohexylsulfonate de potassium | FC-98 | 3M | Fluides hydrauliques |
| Alcools et esters de fluorotélomères | Zonyl® Capstone® | DuPont | Surfactants, revêtements, imprimerie, industries textile et chimique, chromage |
| Composés sulfomanides à base de fluorotélomères en C ₆ | Forafac™ 1157, 1183 | DuPont | Mousses anti-incendie |
| Copolymères fluorés | Foraperle® 225, etc. | DuPont | Imprégnation du cuir et du capitonnage intérieur des automobiles |
| Polyéthers fluoroalkylés à structures CF ₃ ou C ₂ F ₅ | PolyFox™ | OMNOVA Solutions Inc. | Surfactant et additifs mouillants pour les formulations de revêtement et les produits de polissage des sols |
| Naphtalènes ou biphényles propylés | Ruetasolv™ | Rütgers Kureha Solvents | Agents hydrofuges pour les systèmes de protection contre la rouille, peintures marines, revêtements, etc. |
| Sulfosuccinate | Lutensit™ | BASF | Agents de nivelage et agents mouillants Industrie des peintures et revêtements : agents mouillants et agents dispersants pour des applications à base d'eau telles que les apprêts pour bois |
| | Edaplan™ LA 451 | Münzing Chemie | |
| | Hydropalat™ 875 | Cognis | |
| Siloxanes et polymères de silicones | WorléeAdd™ | Worlée-Chemie | Agents mouillants dans l'industrie des peintures et des encres |
| | Advantex™ | Bluestar Silicones | Imprégnation des textiles tous temps. Également, produits apparentés de polissage pour automobiles, nettoyeurs, agents anti-mousse, cires pour automobiles |
| Éthers de polypropylèneglycol | Emulphor™ Enthone | BASF Cookson Electronics | Agents nivelants et mouillants Chromage décoratif, etc. |

³⁴ <http://www.synica.com.cn/zk/en/>.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

Néanmoins, l'intérêt environnemental d'avoir recours à ces alternatives au PFOS et dérivés devrait être étudié.

Cas particulier du placage des métaux - chromage dur (non décoratif) :

Le Danish EPA a publié, en 2011, un rapport concernant la substitution du PFOS dans le domaine du chromage dur (Danish EPA, 2011). Ce projet avait pour but d'étudier les différentes possibilités de substitution du PFOS en tant qu'anti-buée dans le chromage dur non-décoratif.

Dans un premier temps, une enquête sur les produits chimiques et physiques alternatifs a été réalisée. Cette enquête a montré que les solutions suivantes étaient le plus prometteuses :

- Alternative physique : utilisation de billes recouvertes de PTFE ;
- Alternatives chimiques :
 - o Le Fumetrol® 21 de la société Atotech, substance à base de l'acide 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridécafluorooctanesulfonique (CAS : 27619-97-2) ;
 - o Le TIB Suract CR-H de la société TIB Chemicals, substance sans fluor (pas d'information sur la substance en raison du secret commercial).

Dans un second temps, des tests sur ces alternatives en laboratoire ont été mis en œuvre afin de choisir l'alternative la plus prometteuse pour les essais à grande échelle. Afin d'évaluer l'efficacité de ces alternatives, les émissions en chrome VI ont été mesurées.

Les résultats ont montré que l'ajout de Fumetrol® 21 permettait une meilleure réduction des émissions de chrome VI (Cr^{6+}) par rapport au TIB Suract CR-H et à l'utilisation des billes de PTFE. De plus, l'addition de billes de PTFE en combinaison avec le Fumetrol® 21 a tendance à augmenter les émissions de (Cr^{6+}). En conséquence, le Fumetrol® 21 a été testé à grande échelle.

L'objectif du test à grande échelle était de voir si le Fumetrol® 21 était capable de réduire autant que le PFOS les émissions de chrome VI. Pendant 14 jours, des essais ont donc été réalisés à la fois en utilisant du PFOS et du Fumetrol® 21 sous forme d'un fin brouillard. Les résultats de ces essais ont montré que le Fumetrol® 21 :

- était aussi efficace que le PFOS en tant qu'agent anti-buée ;
- semble avoir la même durabilité et être dans les mêmes prix que le PFOS ;
- apporte une amélioration du point de vue environnementale par rapport au PFOS : moins persistante, moins bioaccumulative et moins toxique.

Ce projet a donc montré qu'il était possible d'utiliser un anti-buée sans PFOS pour le chromage dur non-décoratif (Danish EPA, 2011).

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

7.1.2 ASPECTS ECONOMIQUES DES ALTERNATIVES

Les coûts de réduction des substances apparentées au PFOS dans l'UE, présentés dans le Tableau 26 ci-dessous sont estimés soit en vue du remplacement des substances soit en vue du changement de procédé (nouvelles photo-résines, amélioration des systèmes de ventilation des unités de traitement de surface).

Tableau 26. Coût de réduction des substances apparentées au PFOS dans l'UE (International Workshop, 2009 ; ECE, 2006 ; UNEP, 2007).

| Application | Coût unitaire de la réduction | Coût total pour l'UE | Coût |
|--------------------------------------|--|------------------------------|--|
| Placage de métal | 3400 €/an/unité (UE : 200-400 unités investissement sur 15 ans) | 1 à 2 M€ | 510 €/kg de PFOS |
| Imagerie photographique | non défini | 20 à 40 M€ | 18,6 M€/kg de PFOS |
| Mousse Extinctrice | non défini | 0,732 M€ | 6 à 7 €/kg |
| Semi-conducteurs | non défini | 520 M€ (échelle mondiale) | 0,52 M€/kg de PFOS (échelle mondiale) |
| Fluides hydrauliques pour l'aviation | non défini | non défini | non défini |

Les coûts de réduction des substances apparentées au PFOS sont très variables selon les applications. Cela peut représenter, par kg, quelques euros pour les mousses extinctrices (remplacement d'une mousse contenant du PFOS par une n'en contenant pas) et des millions d'euros dans l'imagerie photographique (modification nécessitant une refonte de la filière de production) (UNEP, 2007).

Enfin, selon l'UNEP (2010), les données économiques concernant les alternatives peuvent être rares et manquer d'objectivité. Les informations reçues jusqu'ici laissent toutefois à penser que les prix des substances de remplacement sont comparables à ceux des composés apparentés au PFOS (dans le cas des revêtements et des peintures en particulier, les produits

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

de remplacement non fluorés sont meilleur marché). Néanmoins, cette conclusion n'est valable que pour la substitution d'une substance par une autre, si ces changements de procédés industriels sont nécessaires, la mise en place de ceux-ci peut s'avérer coûteuse.

7.1.3 CONCLUSION SUR L'EVALUATION DES ALTERNATIVES

En 2006, dans l'Union Européenne, il n'existait pas d'alternative au PFOS en termes de produits chimiques dans le domaine du traitement de surface des métaux concernant le dépôt de chrome (VI) dur. Néanmoins, le récent rapport des danois laisse penser qu'actuellement des alternatives au PFOS sont disponibles (Danish EPA, 2011). Le PFOS est aussi largement utilisé dans les opérations de dépôts de zinc, dans certaines opérations d'anodisation et dans les traitements à l'or et à l'acide fort (ECE, 2006).

L'intérêt du PFOS dans ces secteurs est qu'il permet de conserver des fonctions de sécurité : il permet le contrôle de l'émanation des solutions dangereuses. La non utilisation du PFOS est susceptible d'entraîner une extraction plus importante de chrome hexavalent et par conséquent une épuration et un traitement supplémentaire. L'alternative à cette utilisation est l'usage d'un substitut qui doit avoir les caractéristiques d'un isolant flottant. Sinon, il faut envisager le changement du procédé (Commission Européenne, 2005).

Dans le secteur de l'industrie des semi-conducteurs et de l'aviation (huiles hydrauliques), de nouvelles technologies sont en développement mais ne semblent pas actuellement applicables (Swedish Chemicals Inspectorate, 2005).

Dans le secteur de l'industrie photographique, les possibles alternatives identifiées sont les produits perfluorés ayant 3 à 4 carbones (C3-C4), les agents de surface hydrocarbonés, les produits à base de télomères et les produits siliconés (Swedish Chemicals Inspectorate, 2005).

Enfin, dans le rapport de l'UNEP datant de 2010, les auteurs précisent qu'une évaluation comparative du PFOS et de ses solutions de remplacement possibles compte tenu des considérations techniques, socio-économiques, environnementales, sanitaires constitue un processus très complexe pour lequel beaucoup plus de données et autres informations que celles qui sont disponibles actuellement sont nécessaires. Les informations disponibles sur le PFOS sont plus abondantes que pour les alternatives possibles, qui peuvent être constituées par des substances ou des formulations mises au point récemment et couvertes par le secret commercial.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

7.2 TRAITEMENT DES REJETS INDUSTRIELS

7.2.1 REJETS SOLIDES

La seule méthode efficace pour détruire totalement le PFOS et ses dérivés est l'incinération à haute température (International Workshop, 2009). La destruction totale du PFOS, sels et dérivés, a lieu durant l'incinération fonctionnant à haute température de 760 à 980°C (Environnement Canada, 2006).

Les autres technologies de destruction de ces substances sont la gazéification plasma, les micro-ondes plasma et l'élimination du PFOS par adsorption sur du charbon suivi d'une incinération à 1200°C (Environnement Canada, 2006).

7.2.2 REJETS LIQUIDES, TRAITEMENT DES EFFLUENTS

En raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques (forte liaison fluor-carbone et faible pression de vapeur), les PFOS et PFOA résistent aux technologies de traitement les plus classiques tels que l'oxydation directe, la biodégradation ou la photolyse directe (Hartten, 2009 ; Vecitis *et al.*, 2009 cités par US EPA, 2012).

La méthode de traitement optimale dépend de la concentration en PFOS, la concentration en matière organique et en métaux et d'autres conditions particulières (Vecitis *et al.*, 2009 cités par US EPA, 2012).

- Stations d'eau potable

Les unités de traitement par charbon actif et osmose inverse semblent être efficaces pour abattre les concentrations en PFOS dans les eaux à des niveaux inférieurs à 0,2 µg/L. Cependant, l'incinération des déchets (concentrats) reste nécessaire pour l'élimination totale du PFOS (Hartten, 2009 ; Vecitis *et al.*, 2009 cités par US EPA, 2012 ; MDH, 2008).

- Stations d'épuration

Les composés perfluorés ne sont pas efficacement éliminés dans les stations d'épuration. Il semblerait qu'il soit fréquemment observé des concentrations plus élevées en sortie de station d'épuration qu'en entrée (Ratola *et al.*, 2012).

Une étude portant sur la dégradation de 10 composés perfluorés dans les eaux a mis en évidence l'inefficacité de nombreux traitements. Les traitements d'épuration consistaient en un traitement primaire et secondaire classique et un traitement tertiaire avec combinaison de procédés différents pour les 4 études expérimentales. Les procédés sont la filtration sur média, la chloration, la chloramination, le traitement par polymères, le traitement sur

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

bioréacteur à lit fixe et la floculation. La concentration en PFOS dans les eaux issues de ces 4 stations de traitement varie entre 20 et 190 ng/L (Plumbee *et al.*, 2008).

Il semblerait également que le flux de PFOS dans les eaux usées en entrée de station d'épuration puisse diminuer de moitié en sortie par absorption de cette substance dans les boues d'épuration (Becker *et al.*, 2010). Ce ratio entre l'eau et les boues serait influencé par de nombreux facteurs tels que le taux de formation de PFOS à partir de précurseurs, la quantité de boues, la température... (Sinclair et Kannan, 2006 cités par Becker *et al.*, 2010). Toutefois, aucun abattement des composés perfluorés via les boues d'épuration n'a été constaté par Huset *et al.*, (2008) dans l'étude réalisée sur les 7 stations d'épuration près de Zurich, en Suisse.

Schultz *et al.*, (2005) ont étudié le comportement des substances perfluorées ou polyfluorées dans 10 stations d'épuration aux Etats-Unis. Des comportements uniques pour les substances étudiées ont été recensés sur ces stations d'épuration en dépit de similitudes dans les processus de traitement. Les concentrations en PFOS ont diminué de manière significative (21-70%) en sortie de station d'épuration dans six des dix stations d'épuration étudiées et aucun abattement n'a été noté dans les quatre autres stations d'épuration. L'abattement du PFOS peut être attribué selon l'auteur à sa sorption dans les boues d'épuration (en raison du fait qu'il n'y a pas de voie de biodégradation connue).

Rayne et Forest (2009) cités par Ratola *et al.*, (2012) ont mentionné que les méthodes de filtration et de sorption étaient les approches les plus prometteuses concernant l'abattement des composés perfluorés.

Le charbon actif peut se révéler relativement efficace pour adsorber le PFOS et ses substances dérivées. Ces systèmes ont permis la réduction des émissions vers l'eau et l'air respectivement de 40 et 50 % lors de tests réalisés aux USA et en Belgique (Paul *et al.*, 2009).

7.2.3 ASPECTS ECONOMIQUES DES TRAITEMENTS

○ Traitement des eaux usées industrielles par charbon actif

Une étude récente d'un grand site allemand (Fath³⁵) a estimé des coûts d'investissement de 30 000 à 60 000 € et les coûts de fonctionnement entre 20 000-30 000 € pour un système de traitement par charbon actif. L'efficacité de cette technique a été évaluée à 85 %. Bien que l'étude souligne que les coûts et l'efficacité sont très spécifiques au site, le coût est estimé entre 4 et 20 millions d'euro/kg de PFOS abattu (HELCOM, 2011). On notera enfin que ce traitement permet également d'abattre de nombreux autres polluants, élément à mettre en perspective des coûts extrêmement élevés.

³⁵ <http://www.fath.de/index.php?id=1001&language=6>.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

- Traitement par charbon actif en station d'épuration urbaine

L'analyse économique dans le projet suisse « StrategyMicroPoll³⁶ » a estimé des coûts de 10 à 60 € par habitant et par an incluant les coûts d'investissement et de fonctionnement. Cependant, les coûts spécifiques sont fortement dépendants de la taille de la station d'épuration. Pour une station d'épuration de plus de 100 000 équivalents habitants et une efficacité de traitement de 75 %, le coût est estimé entre 4 et 20 millions d'euro/kg de PFOS abattu (HELCOM, 2011). On notera enfin que ce traitement permet également d'abattre de nombreux autres polluants tels que par exemple les paraffines chlorées à chaîne courte ou à moyenne chaîne, les octylphénols, élément à mettre en perspective des coûts à la tonne de PFOS, qui sont extrêmement élevés.

³⁶ http://www.eawag.ch/forschung/eng/schwerpunkte/abwasser/strategie_micropoll/index_EN.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

7.3 TECHNOLOGIES EMERGENTES DE RÉDUCTION DES ÉMISSIONS

Les technologies alternatives étudiées pour la dégradation du PFOS et PFOA comprennent :

- l'oxydation photochimique (Vecitis *et al.*, 2009 cités par US EPA, 2012 ; Hartten, 2009) ;
- la dégradation sonochimique³⁷ pour traiter les PFOS et PFOA dans les eaux souterraines (Cheng *et al.*, 2008 ; Vecitis *et al.*, 2009 cités par US EPA, 2012 ; Vecitis *et al.*, 2008) ;
- la dégradation dans l'eau sous-critique³⁸ avec ajout de fer pour décomposer le PFOS et ses dérivés. Hori *et al.*, (2006) ont testé la décomposition du PFOS dans l'eau sous-critique et cela, dans différentes conditions expérimentales. En l'absence de métal, la majorité du PFOS (plus de 90 %) reste en solution. Suivant le métal ajouté, la décomposition du PFOS est plus ou moins favorisée: sans métal \approx aluminium < Cuivre < Zinc << Fer. Après un traitement de 6 heures environ dans l'eau sous-critique avec du fer, le PFOS n'est plus détecté en solution. Cette méthode est également efficace pour décomposer des composés dérivés du PFOS à chaîne plus courte (C2-C6) et a été appliquée avec succès pour décomposer le PFOS contenu dans un agent de revêtement anti-reflet utilisé dans la fabrication de semi-conducteurs (réaction réalisée au laboratoire) (Hori *et al.*, 2006) ;
- la défluoration : dans des conditions très précises, une étude a démontré la possibilité de réduire le PFOS sur le principe de la défluoration. La réaction biomimétique a lieu en présence d'un catalyseur : la vitamine B12 et un agent de réduction le Ti(III)-citrate dans une solution aqueuse à 70°C et à pH 9. Ce procédé a mis en évidence la réduction de 18 % de PFOS et 71 % des dérivés de PFOS substitués (Ochoa-Herrera *et al.*, 2008). Nous n'avons pas d'éléments d'application de ce procédé, si ce n'est pour la compréhension du phénomène de transformation microbienne des dérivés du PFOS en condition anaérobie et pour la conception de composés fluorés plus dégradables.

³⁷ Les techniques sonochimiques utilisent les ultrasons pour produire un environnement oxydant *via* la cavitation acoustique. En effet, dans l'eau, les températures atteintes au sein des bulles de cavitation permettent la génération de radicaux hydroxyles et la pyrolyse des solutés organiques hydrophobes et volatils, soit dans les bulles de cavitation, soit dans l'enveloppe externe, à l'interface bulle-eau (Techniques de l'ingénieur (2009). Sonochimie organique. K 1 250.).

³⁸ L'eau sous-critique est une eau chaude dans des conditions de pression telles que l'eau est maintenue à l'état liquide (T < 330°C et P < 150 bar) tandis que concernant l'eau supercritique, les conditions de pression et de température (T > 374 °C et P > 221 bar) font qu'on ne distingue plus la phase liquide de la phase gazeuse : il n'y a plus qu'une seule phase fluide.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

8 CONCLUSION

Le PFOS, ses sels et dérivés sont des substances organiques d'origine exclusivement anthropique. Ces substances sont utilisées dans plusieurs secteurs industriels et sont présentes dans différents produits : elles permettent d'imperméabiliser les textiles, les moquettes et les papiers contre l'eau et l'huile. Elles sont (ou ont été) utilisées dans les industries de la galvanoplastie, de la photographie et des semi-conducteurs, dans les fluides hydrauliques des avions, dans les mousses anti-incendie, dans les retardateurs de flammes, dans les procédés photographiques, comme ingrédients actifs dans les pesticides et les insecticides, dans des produits de nettoyage industriels et domestiques, dans des applications médicales ou dans les mines et comme agents tensioactifs de l'huile.

Le PFOS est une substance préoccupante du fait de sa présence ubiquitaire et persistante dans l'environnement et de son accumulation dans les organismes (les mammifères aquatiques, les oiseaux, l'homme, etc.). Le transfert entre les milieux se fait principalement par voie atmosphérique pour les précurseurs du PFOS qui sont volatils et par les milieux aquatiques pour le PFOS. Cette substance est également préoccupante du fait de son caractère toxique avéré.

La réglementation de nombreux pays, dont la France, a adopté des restrictions d'utilisation (Code de l'Environnement, 2009). Ces mesures semblent s'accompagner de la limitation de la présence de ces substances dans l'environnement. Cependant, de potentielles productions et utilisations marginales de ces substances sont possibles. Il existe encore un stock de PFOS présent dans les produits al existe encore un stock de PFOS présent dans les produits ayant été fabriqués avant son interdiction (textiles, mousses anti-incendie,...)

Il existe des substances de remplacement fluorées ou non fluorées pour presque toutes les utilisations actuelles. Les solutions de remplacement peuvent ne pas être idéales et n'équivalent pas nécessairement au PFOS sur les plans économique et technique (notamment si elles impliquent des modifications de procédés industriels) ; elles peuvent en outre présenter un certain degré de risque pour l'environnement et la santé. Les substances de remplacement du PFOS utilisées le plus couramment sont les fluorotélomères, qui sont des précurseurs des acides alkylcarboxyliques perfluorés.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

9 LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|--------------|--|
| AMAP | Arctic monitoring and Assessment Program |
| APFO | Acide PerfluoroOctanoïque (ou PFOA) |
| BRE | Building. Research Establishment |
| CE | Communauté Européenne |
| CLRTAP | Convention on Long Range Transboundary Air Pollution (ou PATLD) |
| ECE | Commission Economique pour l'Europe |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| FOSA | perfluorooctanesulfonamide |
| FOSAA | perfluorooctanesulfonamidoacétate |
| FOSE | perfluorooctanesulfonamidoéthanol |
| HVOF | Projection/Pulvérisation thermique "High Velocity Oxygenated Fuel (HVOF) flame spraying" : ce procédé alternatif au chromage dur implique la projection à haute température de composés comprenant des combinaisons des métaux suivants : Tungstène, Molybdène, Nickel, Chrome, Bore, Cobalt, Fer,.... |
| IUCLID | International Uniform Chemical Information Database |
| JOUE | Journal Officiel de l'Union Européenne |
| LCPE | Loi canadienne sur la protection de l'environnement |
| N,N-diMeFOSA | N,N-diMéthyl perfluorooctanesulfonamide |
| N,N-EtFOSAA | N,N-diéthylperfluorooctanesulfonamidoacétate |
| N-Et-FOSA | 2-N-éthylperfluorooctanesulfonamide |
| N-EtFOSAA | N-éthylperfluorooctanesulfonamidoacétate |
| N-Et-FOSE | 2-N-éthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol |
| N-Et-FOSEA | acrylate de 2-[éthyl[(heptadécafluorooctyl) sulfonyl]amino]éthyle |
| N-Me-FOSA | 2-N-méthylperfluorooctane sulfonamide |
| N-Me-FOSE | 2-N-méthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol |
| N-Me-FOSEA | acrylate de 2-[[heptadécafluorooctyl) sulfonyl]méthylamino]éthyle |
| OECD | Organisation for Economic Co-operation and Development |
| OSPAR | OSPAR Commission, protecting and conserving the North-East Atlantic and its resources - Commission pour la protection et la conservation du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est et ses ressources |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

| | |
|-------|---|
| PATLD | Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (ou CLRTAP) |
| PFAS | perfluorosulfonate |
| PFBS | perFluoroButaneSulfonate ou l'ion sulfonate de perfluorobutane (4 carbones) |
| PFBS | Perfluorobutyl |
| PFC | perfluorochemical |
| PFCA | perfluorocarboxylate |
| PFOA | perfluorooctnoic acid (ou APFO) |
| PFOS | perfluorooctane sulfonate (anion, 8 carbones)ou Sulfonate de perfluorooctane (ou SPFO) |
| PFOSA | acide perfluorooctane sulfonique (ou PFOSH) |
| PFOSF | fluorure de perfluorooctane sulfonyle (ou POSF) |
| PFOSH | voir PFOSA |
| POP | Polluants Organiques Persistants |
| POSF | voir PFOSF |
| PVD | Physical Vapor Deposition : cette famille de procédés alternatifs au chromage dur consiste à condenser des vapeurs de céramiques métalliques sur la pièce que l'on place dans une enceinte hermétique (carbures de tungstène, nitrures). |
| REACH | Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union européenne (UE) sur les produits chimiques. |
| RPA | Risk and Policy Analysis |
| SGH | Système Général Harmonisé Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et étiquetages des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) à été créée. Il est rentré en vigueur en France (et dans tout les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009. |
| SNUR | Significant New Use Rule |
| SPFO | voir PFOS |
| STEP | STation d'EPuration des eaux usées |
| UE | Union Européenne |

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

UNECE

United Nations Economic Commission for Europe - Commission économique des Nations Unies pour l'Europe (CENUE).
La convention UNECE sur la protection et l'utilisation des cours d'eau et des lacs internationaux a été récemment adoptée par 36 parties à Genève le 12 Novembre 2009.
<http://www.unece.org>

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

10 BIBLIOGRAPHIE

- Ahrens, L., J. L. Barber, et al. (2009). "Longitudinal and Latitudinal Distribution of Perfluoroalkyl Compounds in the Surface Water of the Atlantic Ocean." *Environmental Science & Technology* **43**(9): 3122-3127.
- AMAP (2009). *Artic Pollution 2009*. Oslo, Artic Monitoring and Assessment Programme: 97.
- Anses (2011). Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine.
- Armitage, J. M., U. Schenker, et al. (2009). "Modeling the Global Fate and Transport of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Precursor Compounds in Relation to Temporal Trends in Wildlife Exposure." *Environmental Science & Technology* **43**(24): 9274-9280.
- Bao, J., W. Liu, et al. (2010). "Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China." *Chemosphere* **80**(2): 123-130.
- Barber, J. L., U. Berger, et al. (2007). "Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe." *Journal of Environmental Monitoring* **9**(6): 530-541.
- Becker, A., M. Suchan, et al. (2010). "Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate released from a waste water treatment plant in Bavaria, Germany." *Environmental Science and Pollution Research* **17**(9): 1502-1507.
- Becker, A. M., S. Gerstmann, et al. (2008). "Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution." *Chemosphere* **72**(1): 115-121.
- Bouchex-Bellomie, communication personnelle du 05 décembre 2011.
- Boulanger, B., A. M. Peck, et al. (2005). "Mass Budget of Perfluorooctane Surfactants in Lake Ontario." *Environmental Science & Technology* **39**(1): 74-79.
- Boulanger, B., J. Vargo, et al. (2004). "Detection of Perfluorooctane Surfactants in Great Lakes Water." *Environmental Science & Technology* **38**(15): 4064-4070.
- Cheng, J., C. D. Vecitis, et al. (2008). "Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Landfill Groundwater: Environmental Matrix Effects." *Environmental Science & Technology* **42**(21): 8057-8063.
- Clara, M., O. Gans, et al. (2009). "Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study." *Water Research* **43**(18): 4760-4768.
- Clara, M., C. Scheffknecht, et al. (2008). "Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources-identification of relevant branches." *Water science and technology* **58**(1): 8.
- Code de l'environnement (2009). Sulfonate de perfluorooctane (SPFO). France. **Livre V, Titre II, chapitre 1er, Section 2, Sous section 2, paragraphe 16.**
- Commission Européenne (2005). BREF-Traitement de surface des métaux et matières plastiques, Commission Européenne, Directeurat-Général JRC, Centre commun de recherche, Institut d'études prospectives technologies.
- Commission Européenne. (2006). "BREF-Traitement de surface des métaux et matières plastiques." from http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm.
- Commission européenne (2007). Règlement n° 1376/2007 du 23/11/07 modifiant l'annexe I du règlement (CE) n° 304/2003 du Parlement européen et du Conseil concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux, Journal Officiel de l'Union Européenne. **L307.**
- Commission Européenne (2008a). RAR-Risk assessment report - zinc metal, R072_0805_env: 368.
- Commission Européenne. (2009a). "ESIS." *European chemical Substances Information System* from <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

- Commission européenne (2009b). Règlement (CE) n° 552/2009 de la commission du 22 juin, modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne l'annexe XVII, Journal Officiel de l'Union Européenne. **L164**.
- Commission Européenne. (2012a). "ESIS." European chemical Substances Information System from <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.
- Commission Européenne (2012b). Proposal for a directive of the European Parliament and of the council - amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water polic. **COM(2011) 876 final - 2011/0429 (COD)**.
- D'Eon, J. C., P. W. Crozier, et al. (2009). "Observation of a Commercial Fluorinated Material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in Human Sera, Wastewater Treatment Plant Sludge, and Paper Fibers." Environmental Science & Technology **43**(12): 4589-4594.
- Danish EPA (2005). More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA: 162.
- Danish EPA (2011). Substitution of PFOS for use in nondecorative hard chrome plating. Environmental Project No. 1371 2011.
- ECE (2006). Contribution technique à l'examen des substances dans le cadre du protocole sur les polluants organiques persistants de 1998 Genève, Commission Economique pour l'Europe 20.
- Environnement Canada (2006). Ecological Screening Assessment Report on Perfluorooctane Sulfonate, Its Salts and Its Precursors that Contain the C8F17SO2, C8F17SO3 or C8F17SO2N Moiety. CEPA Environment Registry.
- Environnement Canada (2009). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), its salts and its precursors - Risk Management Strategy. CEPA Environmental Registry.
- Ericson, I., M. Nadal, et al. (2008). "Levels of perfluorochemicals in water samples from Catalonia, Spain: is drinking water a significant contribution to human exposure?" Environmental Science and Pollution Research **15**(7): 614-619.
- FOEN (2009). Substance flow analysis for Switzerland - Perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). Federal Office for the Environment.
- Fromme, H., S. A. Tittlemier, et al. (2009). "Perfluorinated compounds â€“ Exposure assessment for the general population in western countries." International Journal of Hygiene and Environmental Health **212**(3): 239-270.
- González-Barreiro, C., E. Martínez-Carballo, et al. (2006). "Method optimization for determination of selected perfluorinated alkylated substances in water samples." Analytical and Bioanalytical Chemistry **386**(7): 2123-2132.
- Gouvernement du Canada. (2009). "Règlements." Autres substances chimiques d'intérêts, from http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/plan/approach-approche/other_chem-autres_sub-fra.php.
- Guo, R., W.-J. Sim, et al. (2010). "Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants." Water Research **44**(11): 3476-3486.
- Hansen, K. J., H. O. Johnson, et al. (2002). "Quantitative Characterization of Trace Levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River." Environmental Science & Technology **36**(8): 1681-1685.
- Harada, K., S. Nakanishi, et al. (2006). "Particle Size Distribution and Respiratory Deposition Estimates of Airborne Perfluorooctanoate and Perfluorooctanesulfonate in Kyoto Area, Japan." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **76**(2): 306-310.
- Hartten, A. S. (2009). "Water Treatment of PFOA and PFOS." DuPont Corporate Remediation group, 2012, from <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/Water%20Treatment%20Methods%20Hartten%20Oct16-09.pdf>.
- HELCOM (2009). Hazardous substances of specific concern to the Baltic Sea - Final report of the HAZARDOUS project. Helsinki Commission.
- HELCOM. (2011). "Cohiba Guidance Document n° 4 - Measures for emission reduction of PFOS and PFOA in the Baltic Sea Area." from http://www.cohiba-project.net/management/documents/en_GB/documents/.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

- Higgins, C. P., J. A. Field, et al. (2005). "Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge." *Environmental Science & Technology* **39**(11): 3946-3956.
- Hohenblum, P., O. Gans, et al. (2004). "Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria." *Science of The Total Environment* **333**(1-3): 185-193.
- Hori, H., Y. Nagaoka, et al. (2006). "Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals Using Zerovalent Iron in Subcritical Water." *Environmental Science & Technology* **40**(3): 1049-1054.
- Huset, C. A., A. C. Chiaia, et al. (2008). "Occurrence and Mass Flows of Fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland." *Environmental Science & Technology* **42**(17): 6369-6377.
- International Workshop (2009). Managing perfluorinated chemicals and transitioning to safer alternatives. Genève.
- Jahnke, A., S. Huber, et al. (2007). "Development and application of a simplified sampling method for volatile polyfluorinated alkyl substances in indoor and environmental air." *Journal of Chromatography A* **1164**(1-2): 1-9.
- Jensen, A. A. and H. Lefferst (2008). "Emerging endocrine disrupters : perfluoroalkylated substances." *International Journal of Andrology* **31**: 161-169.
- Ju, X., Y. Jin, et al. (2008). "Perfluorinated Surfactants in Surface, Subsurface Water and Microlayer from Dalian Coastal Waters in China." *Environmental Science & Technology* **42**(10): 3538-3542.
- Kallenborn, R., U. Berger, et al. (2004). "Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment." *Norden TemaNord* **552**: 1-112.
- Kim, S.-K. and K. Kannan (2007). "Perfluorinated Acids in Air, Rain, Snow, Surface Runoff, and Lakes: Relative Importance of Pathways to Contamination of Urban Lakes." *Environmental Science & Technology* **41**(24): 8328-8334.
- Kwadijk, C. J. A. F., P. Korytar, et al. (2010). "Distribution of Perfluorinated Compounds in Aquatic Systems in The Netherlands." *Environmental Science & Technology* **44**(10): 3746-3751.
- Kwok, K. Y., S. Taniyasu, et al. (2010). "Flux of Perfluorinated Chemicals through Wet Deposition in Japan, the United States, And Several Other Countries." *Environmental Science & Technology* **44**(18): 7043-7049.
- Lehmler (2005) "Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants - a review." *Chemosphere* **Volume**, 1471-1496 DOI:
- Lin, A. Y.-C., S. C. Panchangam, et al. (2009). "The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers." *Environmental Pollution* **157**(4): 1365-1372.
- Loos, R., B. M. Gawlik, et al. (2009). "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters." *Environmental Pollution* **157**(2): 561-568.
- Loos, R., G. Locoro, et al. (2010a). "Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water." *Water Research* **44**(14): 4115-4126.
- Loos, R., G. Locoro, et al. (2010b). "Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis." *Water Research* **44**(7): 2325-2335.
- Loos, R., G. Locoro, et al. (2008). "Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy." *Chemosphere* **71**(2): 306-313.
- Loos, R., J. Wollgast, et al. (2007). "Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **387**(4): 1469-1478.
- Mak, Y. L., S. Taniyasu, et al. (2009). "Perfluorinated Compounds in Tap Water from China and Several Other Countries." *Environmental Science & Technology* **43**(13): 4824-4829.
- Martin, J. W., D. C. G. Muir, et al. (2002). "Collection of Airborne Fluorinated Organics and Analysis by Gas Chromatography/Chemical Ionization Mass Spectrometry." *Analytical Chemistry* **74**(3): 584-590.
- MDH (2008). MDH Evaluation of Point-of-Use Water Treatment Devices for Perfluorochemical Removal. Final Report Summary. M. D. o. Health.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

- Moody, C. A. and J. A. Field (2000). "Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams." *Environmental Science & Technology* 34(18): 3864-3870.
- Murakami, M., K. Kuroda, et al. (2009a). "Groundwater Pollution by Perfluorinated Surfactants in Tokyo." *Environmental Science & Technology* 43(10): 3480-3486.
- Murakami, M., H. Shinohara, et al. (2009b). "Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFs)." *Chemosphere* 74(4): 487-493.
- Nakayama, S., M. J. Strynar, et al. (2007). "Perfluorinated Compounds in the Cape Fear Drainage Basin in North Carolina." *Environmental Science & Technology* 41(15): 5271-5276.
- Nakayama, S. F., M. J. Strynar, et al. (2010). "Determination of Perfluorinated Compounds in the Upper Mississippi River Basin." *Environmental Science & Technology* 44(11): 4103-4109.
- NJDEP (2007). Determination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Aqueous Samples. Final Report January.
- Ochoa-Herrera, V., R. Sierra-Alvarez, et al. (2008). "Reductive Defluorination of Perfluorooctane Sulfonate." *Environmental Science & Technology* 42(9): 3260-3264.
- OECD (2002). Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, Organisation de Coopération et de Développement Economiques.
- OECD (2005). Results of survey on production and use of PFOS, PFAS and PFOA, related substances and products/mixtures containing these substances. *Series on Risk Management No. 19*. H. a. S. P. OECD Environment, Organisation de Coopération et de Développement Economiques.
- OECD (2006). Results of the 2006 survey on production and use of pfos, pfas, pfoa, pfca their related substances and products/mixtures containing these substances. . *ENV/JM/MONO(2006)36*.
- OECD (2011). PFCs : Outcome of the 2009 survey
Survey on the production, use and release of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, their related substances and products/mixture containing these substances.
- OFEV (2010). Ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques: modification arrêtée.
- OPPT (2002). Sulfonated perfluorochemicals in the environments : sources of dispersion, fate and effect. 3M.
- OSPAR (2005). Perfluorooctane Sulphonate (PFOS). (*update 2006*). H. S. Series, OSPAR.
- OSPAR. (2011). "Review of statement for the OSPAR Background Document on perfluorooctane sulphonate." Retrieved juillet, 2012, from http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00536_pfos_review_statement.pdf.
- Paul, A. G., K. C. Jones, et al. (2009). "A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate." *Environmental Science & Technology* 43(2): 386-392.
- Pistocchi, A. and R. Loos (2009). "A Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA." *Environmental Science & Technology*.
- Plumlee, M. H., J. Larabee, et al. (2008). "Perfluorochemicals in water reuse." *Chemosphere* 72(10): 1541-1547.
- Quinete, N., F. Orara, et al. (2009). "Determination of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in the rhine river, Germany." *Fresenius Environmental Bulletin* 18(7B): 1356-1362.
- Quinones, O. and S. A. Snyder (2009). "Occurrence of Perfluoroalkyl Carboxylates and Sulfonates in Drinking Water Utilities and Related Waters from the United States." *Environmental Science & Technology* 43(24): 9089-9095.
- Ratola, N., A. Cincinelli, et al. (2012). "Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review." *Journal of Hazardous Materials*.
- Rayne, S. and K. Forest (2009). "Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods." *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 44(12): 55.
- RPA (2004). Perfluorooctane Sulfonate - Risk Reduction Strategie and Analysis of Avantages and Drawbacks.
- Saito, N., K. Harada, et al. (2004). "Perfluorooctanoate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan." *Journal of Occupational Health* 46(1): 49-59.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

- Saito, N., K. Sasaki, et al. (2003). "Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan." Archives of Environmental Contamination and Toxicology 45(2): 149-158.
- Sakurai, T., S. Serizawa, et al. (2010). "Spatial, Phase, And Temporal Distributions of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Tokyo Bay, Japan." Environmental Science & Technology 44(11): 4110-4115.
- Santé Canada (2006). Le sulfonate de perfluorooctane. Ses sels et ses précurseurs contenant la fraction C8F14SO2 ou C8F17SO3, santé canada: 30.
- Sasaki, K., K. Harada, et al. (2003). "Impact of airborne perfluorooctane sulfonate on the human body burden and the ecological system." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 71(2).
- Schultz, M. M., D. F. Barofsky, et al. (2005). "Quantitative Determination of Fluorinated Alkyl Substances by Large-Volume-Injection Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Characterization of Municipal Wastewaters." Environmental Science & Technology 40(1): 289-295.
- Schultz, M. M., C. P. Higgins, et al. (2006). "Fluorochemical Mass Flows in a Municipal Wastewater Treatment Facility" Environmental Science & Technology 40(23): 7350-7357.
- Senthikumar, K., E. Ohi, et al. (2007). "Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 79(4): 5.
- Shivakoti, B. R., S. Tanaka, et al. (2010). "Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand." Journal of Environmental Monitoring 12(6): 1255-1264.
- Shoeib, M., T. Harner, et al. (2004). "Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers." Environmental Science & Technology 38(5): 1313-1320.
- Shoeib, M., T. Harner, et al. (2005). "Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure." Environmental Science & Technology 39(17): 6599-6606.
- Simcik, M. F. and K. J. Dorweiler (2005). "Ratio of Perfluorochemical Concentrations as a Tracer of Atmospheric Deposition to Surface Waters." Environmental Science & Technology 39(22): 8678-8683.
- Sinclair, E. and K. Kannan (2006). "Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants." Environmental Science & Technology 40(5): 1408-1414.
- Sinclair, E., D. Mayack, et al. (2006). "Occurrence of Perfluoroalkyl Surfactants in Water, Fish, and Birds from New York State." Archives of Environmental Contamination and Toxicology 50(3): 398-410.
- Skutlarek, D., M. Exner, et al. (2006). "Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters." Environmental Science and Pollution Research 13(5): 299-307.
- So, M. K., Y. Miyake, et al. (2007). "Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China." Chemosphere 68(11): 2085-2095.
- Stock, N. L., V. I. Furdui, et al. (2007). "Perfluoroalkyl Contaminants in the Canadian Arctic: Evidence of Atmospheric Transport and Local Contamination." Environmental Science & Technology 41(10): 3529-3536.
- Stockholm Convention. (2009). "The 9 new POPs under the Stockholm Convention." from <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx>.
- Swedish Chemicals Inspectorate (2005). "An Economic Assessment of Regulation PFOS in LRTAP."
- Takagi, S., F. Adachi, et al. (2008). "Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan." Chemosphere 72(10): 1409-1412.
- Taniyasu, S., K. Kannan, et al. (2003). "A Survey of Perfluorooctane Sulfonate and Related Perfluorinated Organic Compounds in Water, Fish, Birds, and Humans from Japan." Environmental Science & Technology 37(12): 2634-2639.
- Taniyasu, S., K. Kannan, et al. (2005). "Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota." Journal of Chromatography A 1093(1-2): 89-97.

PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES

- Taniyasu, S., K. Kannan, et al. (2008). "Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2â€“C4) in precipitation by liquid chromatographyâ€“tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5â€“C18)." Analytica Chimica Acta **619**(2): 221-230.
- Techniques de l'ingénieur (1998). Fluorations: 9.
- Techniques de l'ingénieur (2009). Sonochimie organique. K 1 250.
- Tseng, C.-L., L.-L. Liu, et al. (2006). "Analysis of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in water and biological tissue samples by liquid chromatographyâ€“ion trap mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1105**(1-2): 119-126.
- UNECE (2005). Best available scientific information on the effects of deposition of POPs. Convention on Long-range Transboundary Air Pollution Protocol on Persistent Organic Pollutants. N. C. P. I. a. N. A. Canada: 42.
- UNECE (2006a). Overview of existing information on PFOS production, Use, Emissions and Pathways to environment and Cost/benefits with alternatives/substitutes.
- UNECE (2006b). Rapport de la vingt-troisième session de l'organe executif de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance ECE/EB.AIR/87.
- UNEP. (2006). "Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting." UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5.
- UNEP. (2007). "Projet d'évaluation de la gestion des risques : sulfonate de perfluorooctane." UNEP/POPS/POPRC.3/13.
- UNEP (2010). Guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonate and its derivatives. UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3.
- UNEP (2011). Evaluation pour les pays méditerranéens des nouveaux POP ajoutés à la liste de la Convention de Stockholm. UNEP(DEPI)/MED WG.352/Inf.5.
- US EPA. (2012). "Emerging Contaminants - Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA)." 2012, from http://www.epa.gov/fedfac/pdf/emerging_contaminants_pfos_pfoa.pdf.
- Vecitis, C., D., H. Park, et al. (2009). "Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA)." Frontiers of environmental science & engineering in China **3**(2): 23.
- Vecitis, C. D., H. Park, et al. (2008). "Enhancement of Perfluorooctanoate and Perfluorooctanesulfonate Activity at Acoustic Cavitation Bubble Interfaces." The Journal of Physical Chemistry C **112**(43): 16850-16857.
- Wilhelm, M., S. Bergmann, et al. (2010). "Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs." International journal of hygiene and environmental health **213**(3): 9.
- Woldegiorgis, A., J. Andersson, et al. (2006). Results from the Swedish National Screening Programme 2005. Subreport 3: Perfluorinated Alkylated Substances (PFAS).
- Yamashita, N., K. Kannan, et al. (2004). "Analysis of Perfluorinated Acids at Parts-Per-Quadrillion Levels in Seawater Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry." Environmental Science & Technology **38**(21): 5522-5528.
- Yoo, H., J. W. Washington, et al. (2009). "Analysis of perfluorinated chemicals in sludge: Method development and initial results." Journal of Chromatography A **1216**(45): 7831-7839.
- Yu, J., J. Hu, et al. (2009). "Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants." Water Research **43**(9): 2399-2408.