

PRECURSEURS DU PFOS

Dernière mise à jour : 03/06/2013

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

A. GOUZY : AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR

Veuillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2012. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PRECURSEURS DU PFOS, DRC-12-126866-13681A, 58 p.
(<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

PRECURSEURS DU PFOS

RESUME

Les précurseurs du PFOS étudiés au sein de cette fiche sont des substances organiques d'origine exclusivement anthropique 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 volontairement cessé de produire du PFOS et ses précurseurs en 2002 pour passer à la fabrication des substances chimiques polyfluorées à chaîne plus courte. La Chine a ensuite commencé à produire du PFOSF en 2003. En 2006, la production annuelle de PFOSF (un des précurseurs détaillés au sein de cette fiche) 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 pour elles-mêmes dans plusieurs industries 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 photographie et des semi-conducteurs, dans les fluides hydrauliques des avions, dans les procédés photographiques, comme ingrédients actifs dans les pesticides, dans des applications médicales 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. Cependant, ces substances sont encore produites et utilisées pour la fabrication de produits finis (les teneurs en précurseurs de PFOS dans ces produits teneurs sont mal connues à ce jour).

Etant donné le large éventail des applications et des produits dans lesquels des précurseurs de PFOS sont utilisés, les voies de pénétration dans l'environnement sont nombreuses. La source majoritaire de précurseurs 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. En ce qui concerne les précurseurs étudiés, ceux-ci se dégradent en PFOS, molécule finale de dégradation à la résistance très importante. Il est donc important de s'intéresser également au comportement du PFOS lorsqu'il s'agit de dégradation ou traitement des précurseurs du PFOS.

PRECURSEURS DU PFOS

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 se révèlent être des techniques de réduction les plus performantes. Concernant les rejets solides, l'incinération semble être une méthode efficace pour détruire le PFOS et ses précurseurs.

Concernant les alternatives à l'utilisation de ces précurseurs, il existe des substances de remplacement fluorées ou non fluorées pour presque toutes les utilisations actuelles. Les composés à base de PFOS sont ainsi progressivement remplacés par les fluoro-télomères qui présentent les mêmes propriétés que les composés à base de PFOS. Ce sont généralement des composés avec des chaînes perfluorées plus courtes (nombre de carbone perfluoré inférieur à 8), comme le PFBS. Ce dernier composé est produit par la société 3M depuis juin 2003.

PRECURSEURS DU PFOS

SOMMAIRE

1	GÉNÉRALITÉS	5
1.1	DEFINITION	5
1.2	CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES	10
1.3	RÉGLEMENTATION	11
1.4	CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE.....	15
1.5	SOURCES DES PRECURSEURS DE PFOS	18
2	PRODUCTION ET UTILISATION.....	19
2.1	PRODUCTION ET VENTE	19
2.2	SECTEURS D'UTILISATION	23
3	REJET DANS L'ENVIRONNEMENT	28
3.1	EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES	28
3.2	EMISSIONS INDUSTRIELLES ATMOSPHÉRIQUES	29
3.3	EMISSIONS INDUSTRIELLES VERS LES MILIEUX AQUATIQUES	29
3.4	EMISSIONS DIFFUSES LIEES AUX EPANDAGES DE BOUES	31
3.5	REJETS LIES A L'UTILISATION DE PRODUITS	31
3.6	FACTEURS D'EMISSIONS.....	32
4	DEVENIR ET PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	33
4.1	COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT	33
4.2	PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	38
5	PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	46
5.1	PRODUITS ALTERNATIFS	46
5.2	TRAITEMENT DES REJETS INDUSTRIELS.....	49
5.3	TECHNOLOGIES EMERGENTES DE RÉDUCTION DES ÉMISSIONS.....	51
6	CONCLUSION.....	52
7	LISTE DES ABREVIATIONS	53
8	BIBLIOGRAPHIE.....	55

PRECURSEURS DU PFOS

1 GÉNÉRALITÉS

Le sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et ses précurseurs font partie d'une catégorie de substances chimiques fluorées désignées sous le nom de composés alkyle perfluorés (PFC). Les atomes de carbone des composés perfluorés comme le PFOS sont entièrement saturés de fluor. C'est la force des liaisons C-F qui explique l'extrême stabilité et les propriétés physicochimiques de ces composés (Anses, 2011).

Les alkyles perfluorés (PFC) constituent un groupe extrêmement complexe, dont le trait commun est d'avoir une chaîne carbonée de longueur variable, sur laquelle l'ensemble ou une importante partie des atomes d'hydrogène a été remplacé par des atomes de fluor. Le composé le plus connu est le sulfonate de perfluorooctane (PFOS). De façon schématique, les alkyls perfluorés peuvent être classés en trois catégories (Anses, 2011) :

- Les carboxylates d'alkyls perfluorés (PFCA) : ce sont des composés perfluorés comportant à l'extrémité de la chaîne carbonée une fonction carboxylique.
- Les sulfonates d'alkyls perfluorés (PFAS) : ce sont des composés perfluorés comportant à l'extrémité de la chaîne carbonée une fonction sulfonate. Le principal représentant est le PFOS.
- Les fluoro-télomères et autres composés à base de PFC : ce sont des composés également perfluorés, mais qui ont conservé une chaîne hydrocarbonée, généralement de petite taille (2 atomes de carbone le plus souvent). On trouve également des composés à base de PFOS, les sulfonamides d'alkyl-perfluorés (précurseurs du PFOS). Enfin, il existe des acides saturés et insaturés, ainsi que des composés phosphorés. Il existe au total plusieurs centaines de fluoro-télomères et autres composés à base de PFC, qui sont synthétisés par l'industrie chimique pour diverses applications.

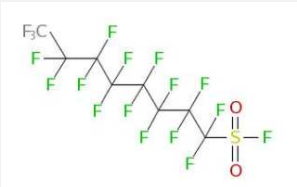
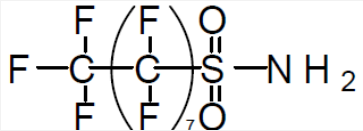
1.1 DEFINITION

Environnement Canada (2009) définit les précurseurs du PFOS comme des substances contenant le groupement sulfonyle de perfluorooctyle ($C_8F_{17}SO_2$, $C_8F_{17}SO_3$ ou $C_8F_{17}SO_2N$) et qui peuvent être transformées ou dégradées en PFOS.

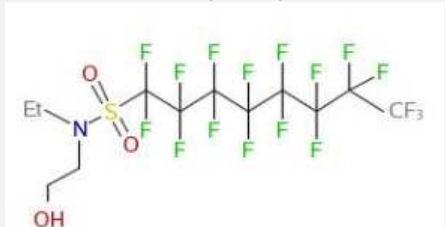
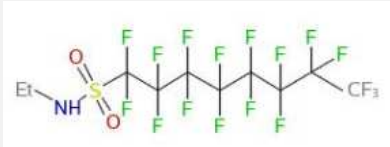
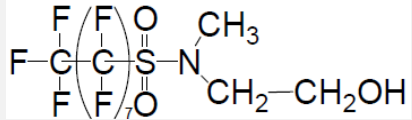
Le tableau 1 suivant présente les 8 précurseurs du PFOS étudiés dans cette fiche : ces 8 substances ont été identifiées sur la base d'un rapport OSPAR (2005).

PRECURSEURS DU PFOS

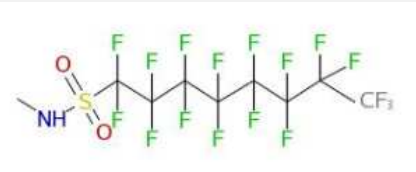
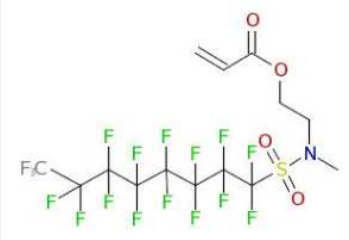
Tableau 1 : Présentation des 8 précurseurs du PFOS (OSPAR, 2005).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Formule chimique
PFOSF ou POSF fluorure de perfluorooctane sulfonyle	307-35-7	206-200-6	heptadecafluorooctanesulphonylfluoride fluorure d'heptadécafluorooctane sulfonyle	$\text{C}_8\text{F}_{18}\text{SO}_2$ 
FOSA	754-91-6	212-046-0	Perfluorooctanesulfonamide	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}_2$ 

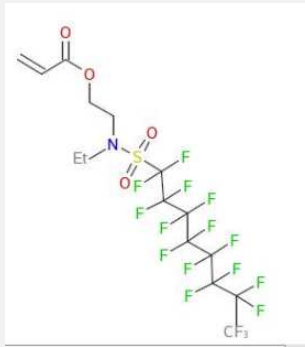
PRECURSEURS DU PFOS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Formule chimique
N-Et-FOSE alcohol	1691-99-2	216-887-4	2-N-éthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol N-éthylheptadécafluoro-N-(2-hydroxyéthyl)octanesulfonamide	$C_{12}H_{10}F_{17}NO_3S$ 
N-Et-FOSA	4151-50-2	223-980-3	2-N-éthylperfluorooctanesulfonamide N-éthylheptadécafluorooctanesulfonamide	$C_{10}H_6F_{17}NO_2S$ 
N-Me-FOSE alcohol	24448-09-7	246-262-1	2-N-méthylperfluorooctane sulfonamidoéthanol heptadécafluoro-N-(2-hydroxyéthyl)-N-méthyl-octanesulfonamide	$C_{11}H_8F_{17}NO_3S$ 

PRECURSEURS DU PFOS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Formule chimique
N-Me-FOSA	31506-32-8	250-665-8	2-N-méthylperfluorooctane sulfonamide heptadécafluoro-N-méthyl octanesulfonamide	$C_9H_4F_{17}NO_2S$ 
N-Me-FOSEA	25268-77-3	246-779-2	acrylate de 2-[[heptadécafluorooctyl) sulfonyl]méthylamino]éthyle	$C_{14}H_{10}F_{17}NO_4S$ 

PRECURSEURS DU PFOS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Formule chimique
N-Et-FOSEA	423-82-5	207-031-0	acrylate de 2-[éthyl[(heptadécafluorooctyl)sulfonyl]amino]éthyle	$C_{15}H_{12}F_{17}NO_4S$ 

PRECURSEURS DU PFOS

1.2 CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

Le tableau 2 ci-dessous présente les principales caractéristiques chimiques des substances étudiées.

Tableau 2. Caractéristiques chimiques des précurseurs du PFOS (OSPAR, 2005).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
PFOSF ou POSF fluorure de perfluorooctane sulfonyle $C_8F_{18}SO_2$	307-35-7	206-200-6	heptadecafluorooctanesulphonylfluoride fluorure d'heptadécafluorooctane sulfonyle	solide
FOSA $C_8F_{17}SO_2NH_2$	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- hydroxyéthyl)octanesulfonamide	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- méthyloctanesulfonamide	ND
N-Me-FOSA $C_9H_4F_{17}NO_2S$	31506-32-8	250-665-8	2-N-méthylperfluorooctane sulfonamide heptadécafluoro-N- méthyloctanesulfonamide	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

PRECURSEURS DU PFOS

1.3 RÉGLEMENTATION

1.3.1 LEGISLATION EUROPEENNE

Le **Règlement REACH** régit la vente et l'utilisation du PFOS depuis le 27 juin 2008, ainsi que les sulfonates de perfluorooctane de formule $C_8F_{17}SO_2X$ ($X = OH$, sel métallique (O-M +), halogénure, amide et autres dérivés, y compris les polymères). Ce règlement concerne donc tous les précurseurs du PFOS étudiés (qui possèdent la base du PFOS $C_8F_{17}SO_2$).

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 PFOS est égale ou supérieure à 0,1 % en poids calculée à partir de la masse de parties structurellement ou microstructurellement distinctes qui contiennent des PFOS ou, pour les textiles ou les autres matériaux enduits, si la quantité de PFOS est égale ou supérieure à 1 $\mu g/m^2$ 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 PFOS 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 du Parlement européen et du Conseil¹ ;*

d) *fluides hydrauliques pour l'aviation.*

Ce règlement stipule néanmoins un certain nombre de dérogations dont les plus notables sont reprises ci-dessous :

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. *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*

¹ JO L 24 du 29.1.2008, p. 8.

PRECURSEURS DU PFOS

chacune des dérogations visées au paragraphe 3, points a) à d), de sorte que: a) l'utilisation de PFOS 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 PFOS dans l'environnement soient minimisés par l'utilisation des meilleures techniques disponibles.

[...]

Le **Règlement n°1376/2007 de la Commission du 23 novembre 2007** (JOUE n° L 307 du 24 novembre 2007) sur le PFOS modifiant le règlement n° 304/2003/CE du 28/01/03 concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux est présenté dans l'Annexe 1, dans la :

- Partie 1 : Liste des produits chimiques soumis à la procédure de notification d'exportation (Article 7 du présent règlement),
- Partie 2 : Liste des produits chimiques répondant aux critères requis pour être soumis à la notification CIP (Article 10 du présent règlement).

Il est défini tel que : Sulfonates de perfluorooctane (PFOS) $C_8F_{17}SO_2X$ [$X = OH$, sel métallique ($O-M^+$), halogénure, amide et autres dérivés, y compris les polymères] ; substance de CAS : 1763-23-1, 2795-39-3 et autres. ; i(1)=Produits chimiques industriels à usage professionnel ; Strictement réglementé (Commission européenne, 2007).

Le **règlement n°689/2008/CE du 17/06/08** concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux reprend également les dispositions d'importation/exportation concernant le PFOS et ses précurseurs.

La **Directive n°2006/122/CE du 12/12/06** (et portant trentième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil) concerne le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses et plus particulièrement les sulfonates de perfluorooctane.

1.3.2 LEGISLATION NATIONALE

Le **Règlement REACH** est traduit en droit français dans le code de l'environnement. 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 PFOS ». 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) :

PRECURSEURS DU PFOS

- 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 PFOS mentionnée à l'article R. 521-42-6 du code de l'environnement.

Bien que ce texte ne soit pas abrogé, le site internet de déclaration ne présente aucune donnée et a été fermé en 2012.

1.3.3 VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE

Nous n'avons pas trouvé de valeurs propres aux précurseurs pour la population générale.

1.3.4 VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL - FRANCE

Nous n'avons pas trouvé de valeurs spécifiques en milieu de travail pour les précurseurs du PFOS.

1.3.5 NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

Nous n'avons trouvé aucune information sur une norme de qualité environnementale applicable aux précurseurs du PFOS.

1.3.6 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).

1.3.6.1 La directive cadre sur l'eau

Les précurseurs du PFOS ne sont pas mentionnés dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau.

PRECURSEURS DU PFOS

1.3.6.2 Appartenance à la liste des Polluants Organiques Persistants

Depuis mai 2009, le fluorure de perfluorooctanesulfonyl (PFOSF) fait partie des 9 substances rajoutées sur la liste des substances couvertes par la Convention de Stockholm sur les Polluant Organique Persistant (POP) (Stockholm Convention, 2009). A ce titre, il est concerné 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 1).

Le PFOSF figure à l'Annexe B de la Convention de Stockholm et à ce titre est soumis aux restrictions suivantes :

- Sa production est autorisée uniquement pour la fabrication de substances destinées aux utilisations mentionnées à l'alinéa suivant :
- Son utilisation n'est autorisée que pour la production des produits à usage suivants :
 - Photo-imagerie ;
 - Photorésines et revêtements antireflet pour semi-conducteurs ;
 - Agent d'attaque pour la gravure de semi-conducteurs composés et de filtres céramiques ;
 - Fluides hydrauliques pour l'aviation ;
 - Métallisation en circuit fermé ;
 - Certains appareils médicaux ;
 - Mousses anti-incendie ;
 - Appâts pour lutter contre les fourmis coupeuses de feuille (fourmis tropicales présentes principalement en Amazonie).
- Une dérogation spécifique peut être accordée pour la production de substances destinées aux applications suivantes :
 - Photomasques dans les industries des semi-conducteurs et des écrans à cristaux liquides ;
 - Métallisation ;
 - Composants électriques et électroniques de certaines imprimantes et photocopieurs en couleur
 - Insecticides pour la lutte contre les fourmis rouges importées et les termites ;
 - Production pétrolière chimiquement assistée ;
 - Tapis ;
 - Cuir et habillement ;
 - Textiles et capitonnage ;
 - Papier et emballages ;

PRECURSEURS DU PFOS

- Revêtements et additifs pour revêtements ;
- Caoutchouc et matières plastiques.

Les restrictions imposées par l'annexe XVII du règlement REACH à laquelle le PFOSF est soumis, au même titre que les autres précurseurs du PFOS, sont plus contraignantes que les dispositions prévues à l'annexe B de la convention de Stockholm, notamment pour les utilisations comme insecticide, appât, utilisation dans les textiles, papiers, revêtements, composants électriques et électroniques, tapis, cuirs ou plastiques pour lesquelles aucune dérogation n'est possible dans REACH.

Les autres précurseurs du PFOS faisant l'objet de cette fiche ne sont pas inclus dans l'Annexe B de la Convention de Stockholm sur les POP.

1.3.6.3 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 (LCPE, 1999). Suite à cette loi, plusieurs règlements ont été publiés. Le règlement entré en vigueur le 11 juin 2008 interdit la fabrication, l'utilisation, la vente, la mise en vente et l'importation du PFOS ainsi que des produits manufacturés contenant du PFOS (comprenant les précurseurs du PFOS faisant l'objet de cette fiche). Le règlement apporte des exemptions de cinq ans pour l'utilisation, à des fins autres que la formation et les essais, des stocks existants de mousses AFFF (mousses d'extinction d'incendie) à base de PFOS, et pour la fabrication, l'utilisation, la vente, la mise en vente et l'importation de suppressors de fumée à base de PFOS utilisés dans l'industrie de l'électrodéposition. Le règlement apporte d'autres exemptions pour l'utilisation, la vente et la mise en vente des produits manufacturés qui étaient importés ou manufacturés avant l'entrée en vigueur du règlement, ainsi que la fabrication, l'importation, la vente, la mise en vente et l'utilisation de dispositifs à semi-conducteurs et de matériel photographique (Environnement Canada, 2013).

1.4 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

1.4.1 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

Selon le règlement (CE) n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP² (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la

² 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

PRECURSEURS DU PFOS

réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, les précurseurs du PFOS listés précédemment n'ont pas de classification.

Néanmoins, des informations ont pu être obtenues pour certains précurseurs via l'Agence Européenne des produits chimiques (ECHA³) sur le site internet dédié à la classification et l'étiquetage <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database> ; elles sont présentées dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage de certains précurseurs du PFOS.

Substance (n° CAS)	Système Global Harmonisé (SGH) (règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009)		
	Classification		Etiquetage
	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes de mention d'avertissement	Code des mentions des dangers
PFOSF OU POSF 307-35-7	H301 H314 H318 H331 H360 H372 H411	GHS05 GHS06 GHS08 GHS09	H301 H314 H318 H331 H360 H372 H411
FOSA 754-91-6	H315 H319 H335	GHS07	H315 H319 H335
N-Et-FOSA 4151-50-2	H302 H312 H411	-	H302 H312 H411

Le Tableau 4 ci-après présente la signification des codes de danger et des informations additionnelles d'après la Commission Européenne (2012) ainsi que la signification des pictogrammes du règlement CLP pour les précurseurs du PFOS.

de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

³ ECHA : European Chemicals Agency

PRECURSEURS DU PFOS

Tableau 4. Signification des codes de danger et des Informations additionnelles attachées aux précurseurs du PFOS d'après la Commission Européenne (2012) ainsi que des pictogrammes.

Code de danger et information additionnelle	
H301	Toxique en cas d'ingestion
H302	Nocif en cas d'ingestion
H312	Nocif par contact cutané
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
H315	Provoque une irritation cutanée
H318	Provoque des lésions oculaires graves
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H331	Toxique par inhalation
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H360	Peut nuire à la fertilité ou au fœtus
H372	Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme
Pictogrammes	
GHS05	 Corrosif
GHS06	 Toxique
GHS08	 Sensibilisant, mutagène, cancérigène, reprotoxique
GHS07	 Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique
GHS09	 Dangereux pour l'environnement

PRECURSEURS DU PFOS

1.4.2 TOXICITE

Certains précurseurs du PFOS ont fait l'objet d'études toxicologiques, synthétisées dans le rapport sur l'état des connaissances scientifiques sous-jacentes à une évaluation préalable des effets sur la santé (Santé Canada, 2006).

Les substances listées dans ce document et qui font l'objet de la présente fiche sont les suivantes : POSF (307-35-7), N-Et-FOSA (4151-50-2), N-Et-FOSE (1691-99-2), N-Me-FOSA (31506-32-8) et N-Me-FOSE (24448-09-7).

1.4.3 AUTRE CLASSIFICATION

Les précurseurs du PFOS 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).

1.5 SOURCES DES PRECURSEURS DE PFOS

Les précurseurs du PFOS sont des substances d'origine exclusivement anthropique.

On distingue alors plusieurs types de sources :

- Les industries synthétisant les produits à base de PFOS: ces produits ont principalement été synthétisés par la société 3M sur trois sites aux Etats-Unis (Decatur, Alabama ; Cottage Grove, Minnesota ; Cordova, Illinois), ainsi qu'en Belgique (Anvers), Italie, Allemagne, Suisse, Russie, Chine, Inde et Japon (Armitage *et al.*, 2009). Cette production a commencé dans les années 60 et s'est accrue jusqu'en 2002, date à laquelle le principal producteur (3M), qui détenait 80 à 90 % du marché, a arrêté sa production (Prevedouros *et al.*, 2006).
- Les industries utilisant les précurseurs du PFOS : les précurseurs sont des produits à base de PFOS qui ont été utilisés dans les mêmes applications que celles pour lesquelles les fluoro-télomères sont aujourd'hui employés (OECD, 2007). Il s'agit principalement d'applications comme les traitements antisalissure pour les tapis, les vêtements, les traitements anti-graisse pour les papiers et les emballages, les fluides hydrauliques pour l'aéronautique, et les mousses anti-incendie (Paul *et al.*, 2009).
- Les mousses anti-incendie : A partir des années 70, les composés à base de PFOS ont remplacé les PFCA dans cette catégorie de produit (Prevedouros *et al.*, 2006).
- Les produits industriels et domestiques à base de précurseurs de PFOS : Armitage *et al.* (2009) estiment qu'entre 1957 et 2010, un total de 64 à 3 146 tonnes de produits à base de PFOS sont entrés dans l'environnement, du fait également de leur présence en tant que résidus libres dans les produits commercialisés (Anses, 2011).

PRECURSEURS DU PFOS

2 PRODUCTION ET UTILISATION

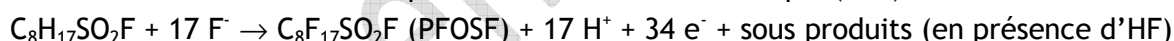
2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 PROCEDE DE PRODUCTION DES COMPOSES FLUORES

2.1.1.1 Production du PFOSF

La production des composés fluorés est réalisée très majoritairement par le procédé de fluoration électrochimique (ECF⁴). La société 3M a particulièrement développé la production de fluorure de perfluorooctanesulfonyl : $C_8F_{17}SO_2F$ (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 $C_8F_{17}SO_2F$, le groupement fonctionnel est le SO_2). 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 $C_8H_{17}SO_2F$ en $C_8F_{17}SO_2F$ 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 :



2.1.1.2 Production des autres précurseurs du PFOS

Plusieurs précurseurs du PFOS peuvent être générés à partir du PFOSF (307-35-7) dont notamment le FOSA (754-91-6) en présence d'ammoniac. Le N-Et-FOSE alcool (1691-99-2), N-Et-FOSA (4151-50-2), N-Me-FOSE alcool (24488-09-7) et N-Me-FOSA (31503-35-8) sont synthétisés à partir du FOSA (754-91-6). (Lehmler, 2005).

Aucune information concernant la synthèse du N-Me-FOSEA (25268-77-3) et N-Et-FOSEA (423-82-5) n'a été trouvée.

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

⁴ ECF : Electro-Chemical Fluorination

PRECURSEURS DU PFOS

2.1.2 DONNEES QUANTITATIVES

2.1.2.1 A l'échelle de l'Union Européenne

Nous n'avons trouvé aucune information quantitative sur la production de précurseurs du PFOS à l'échelle de l'Union européenne, bien que les fabricants, importateurs ou utilisateurs de sulfonates de perfluorooctane (PFOS) se doivent de respecter l'arrêté du 26/11/08 relatif à la déclaration annuelle à l'administration.

Pour la France, bien que ce texte ne soit pas abrogé, le site internet de déclaration ne présente aucune donnée et a été fermé en 2012.

La consultation du site de l'ECHA montre que le PFOSF (CAS : 307-35-7) a fait l'objet d'un enregistrement REACH en tant qu'intermédiaire ; à ce titre aucune information n'est fournie sur les tonnages.

Néanmoins, le tableau 5 en page suivante montre que certains pays européens tels que l'Allemagne, le Royaume-Uni ou la France sont des fournisseurs de précurseurs du PFOS.

2.1.2.2 A l'échelle internationale

Pays de l'OCDE :

Dans le cadre de son suivi sur la fabrication et l'utilisation des PFOS et autres produits ou mélanges contenant ces substances, l'OCDE a recensé la production de PFOSF en 2008 dans les pays membres (OECD, 2011).

Chine :

En 2003, la Chine aurait initié la production de PFOSF. 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).

Canada :

Depuis 2002, au Canada, l'importation des précurseurs du PFOS a quasiment cessé.

En 2009, les précurseurs du PFOS n'étaient 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 produits manufacturés. (Environnement Canada, 2009).

Etats-Unis :

PRECURSEURS DU PFOS

En 2000, la société 3M produisait environ 3 600 tonnes de PFOSF (307-35-7) puis en 2003 cette production est tombée à zéro suite à la décision de cesser la fabrication (US EPA, 2012).

Les fournisseurs de précurseurs du PFOS ont également été identifiés sur le site internet Chemical Book consulté en janvier 2013⁵ ; ils sont regroupés dans le tableau 5 suivant.

Tableau 5 : Nombre de fournisseurs de précurseurs du PFOS par Pays (Chemical book, janvier 2013).

Substance	Pays	Nombre de fournisseurs
PFOSF ou POSF 307-35-7	Chine	39
	Belgique	2
	France	1
	Allemagne	4
	Japon	4
	Russie	1
	Suisse	1
	Royaume-Uni	9
	Etats-Unis	19
	Slovaquie	1
FOSA 754-91-6	Chine	14
	Allemagne	2
	Norvège	1
	Royaume-Uni	5
	Etats-Unis	7
	Danemark	2
N-Et-FOSE 1691-99-2	Chine	17
	Allemagne	1
	Royaume-Uni	2
	Etats-Unis	4
	Slovaquie	1
N-Et-FOSA 4151-50-2	Chine	41
	Canada	1
	France	1
	Allemagne	3
	Russie	1
	Royaume-Uni	7

⁵ <http://www.chemicalbook.com/>

PRECURSEURS DU PFOS

Substance	Pays	Nombre de fournisseurs
	Etats-Unis	17
	Slovaquie	1
N-Me-FOSE 24448-09-7	-	aucun
N-Me-FOSA 31506-32-8	-	aucun
N-Me-FOSEA 25268-77-3	-	aucun
N-Et-FOSEA 423-82-5	Chine	7
	Allemagne	2
	Suisse	1
	Royaume-Uni	2
	Etats-Unis	6

2.1.2.3 Prix des précurseurs du PFOS

Une consultation d'un autre site internet commercial⁶ vendant des produits en plus grande quantité et de moins grande pureté a été réalisée. Les prix sont présentés dans le tableau 6 ci-après.

Tableau 6 : Prix précurseurs du PFOS vendus par Alibaba (site internet consulté en janvier 2013).

Nom et n° CAS	Prix (FOB ⁷) en USD ⁸ / Kg	Vendeur(s)	Commentaire
PFOSF ou POSF 307-35-7	73	Jadchem Chemicals Co.,Ltd (Chine)	
FOSA 754-91-6	255	Haihang Industry Co., Ltd (Chine)	
N-Et-FOSE alcohol 1691-99-2	218	Bright Chemicals (Chine)	
N-Et-FOSA 4151-50-2	195	Bright Chemicals (Chine)	
N-Me-FOSE alcohol 24448-09-7	-	-	Aucun fournisseur identifié
N-Me-FOSA 31506-32-8	-	-	Aucun fournisseur identifié

⁶ <http://french.alibaba.com/>.

⁷ FOB : « Free on board », soit en français *Sans frais à bord* (ne prenant pas en compte les frais de transport).

⁸ USD : US Dollars

PRECURSEURS DU PFOS

Nom et n° CAS	Prix (FOB ⁷) en USD ⁸ / Kg	Vendeur(s)	Commentaire
N-Me-FOSEA 25268-77-3	-	-	Aucun fournisseur identifié
N-Et-FOSEA 423-82-5	-	-	

Les prix renseignés ci-dessus ne doivent pas être considérés comme très représentatifs, considérant le faible nombre d'industriels ayant répondu aux demandes de devis et l'influence importante de la taille d'une commande sur le prix par kilogramme des produits.

2.2 SECTEURS D'UTILISATION

La huitième réunion du Comité d'étude des polluants organiques persistants (POPRC-8) a initié une demande d'informations relatives à certaines substances comme les précurseurs du PFOS dans une lettre du 25 octobre 2012. Les différentes informations récoltées sont réunies dans le formulaire 3 référence 2 édité par le secrétariat de la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (disponible à l'adresse suivante : <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/LatestMeeting/POPRC8/POPRC8Followup/tabid/2911/Default.aspx>). Les informations de ce chapitre sont issues de ce document.

Les précurseurs de PFOS sont utilisés pour de nombreuses applications, dont certaines sont communes avec les applications du PFOS. On peut citer notamment l'utilisation comme additif anti-érosion dans les fluides hydrauliques pour l'aviation; l'utilisation comme composant d'une substance photorésine, y compris un générateur photoacide ou un surfactant, ou comme composant d'un revêtement antireflet utilisé en microphotolithographie pour produire des semi-conducteurs ou composants similaires d'appareils électroniques ou d'autres appareils miniaturisés; l'utilisation dans les revêtements pour la tension superficielle, les décharges d'électricité statique et le contrôle de l'adhérence pour les films analogiques et numériques, les papiers et les plaques d'impression, ou comme agent tensioactif dans les mélanges utilisés pour traiter les films; et l'utilisation comme intermédiaire pour fabriquer d'autres substances chimiques qui serviront uniquement pour les utilisations susmentionnées. Les précurseurs du PFOS sont aussi utilisés de longue date comme agents tensioactifs dans les mousses anti-incendie; comme composants des revêtements pour les tapis, les tissus, le cuir et le papier ; ainsi que dans les produits insecticides pour les termites et les fourmis.

Tissus/capitonnage, tapis, cuir/vêtements

Les précurseurs du PFOS sont utilisés pour améliorer la résistance des tissus, vêtements, meubles et capitonnages, tapis et produits en cuir aux salissures, à l'huile et à l'eau. Depuis

PRECURSEURS DU PFOS

que la société 3M s'est retirée du marché en 2002, ces substances sont utilisées dans une bien moindre mesure pour ces applications.

Papier et emballages

Les précurseurs du PFOS ont été utilisés dans les industries de l'emballage et du papier aussi bien pour les emballages alimentaires que pour des applications commerciales visant à assurer la résistance du papier, du carton et des éléments d'emballage aux graisses, à l'huile et à l'eau. D'après 3M, les produits chimiques fluorés ont été utilisés aussi bien pour des applications en contact avec des denrées alimentaires (plats, récipients à aliments, sacs et papiers d'emballage) que pour des applications non alimentaires (boîtes pliantes, conteneurs, formulaires autocopiants et papier-cache).

Industrie de la photographie

Des précurseurs de PFOS sont utilisés pour les applications suivantes dans des revêtements appliqués aux films photographiques, aux papiers et aux plaques d'impression :

- o Agents tensioactifs ;
- o Agents de contrôle de la charge électrostatique ;
- o Agents de réglage des frictions ;
- o Agents anti-saleté ;
- o Agents de contrôle de l'adhérence.

Photolithographie et semi-conducteurs

Photorésistance : la fabrication de semi-conducteurs comprend jusqu'à 500 étapes, dont quatre processus physiques fondamentaux :

- Implant
- Dépôt
- Gravure
- Photolithographie

Les précurseurs de PFOS sont utilisés 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.

Fluides hydrauliques (pour l'industrie de l'aviation)

Les fluides hydrauliques étaient initialement utilisés dans l'aéronautique pour exercer une pression de freinage. A mesure que la taille et la vitesse des avions ont augmenté, il a fallu utiliser une plus grande quantité de ces fluides. Face à la recrudescence des incendies dus aux fluides hydrauliques dans les années 40, des travaux ont été engagés pour mettre au

PRECURSEURS DU PFOS

point des fluides résistants au feu. Le premier de ces fluides a été élaboré vers 1948, avec l'apparition de fluides hydrauliques ignifuges à base d'esterphosphorique.

Les anions perfluorés modifient le potentiel électrique à la surface du métal, empêchant ainsi l'oxydation électrochimique de cette surface dans des conditions de fort débit de liquide. Ainsi, des fluides hydrauliques à base d'esterphosphorique et incorporant des additifs intégrant des anions perfluorés sont utilisés dans toute l'aviation commerciale et dans nombre d'aéronefs utilisés à des fins militaires ou autres partout dans le monde, ainsi que par chaque monteur de cellules d'avion.

Placage métallique

Les principales utilisations des précurseurs de PFOS dans l'industrie du placage du métal concernent le chromage, l'anodisation et le décapage aux acides. Ces substances diminuent la tension de surface de la solution de placage, de sorte que les brouillards contenant de l'acide chromique formés par l'activité de placage sont piégés sous forme de solution et ne sont pas rejetés dans l'air.

Le précurseur N-Et-FOSA (CAS : 4151-50-2) a également été utilisé comme pesticide dans les zones tropicales (hors territoire français) et comme insecticide à une concentration de 0.01 à 0.1 % en quantité allant jusqu'à 17 tonnes par an (OCDE, 2006).

2.2.1 LES PRINCIPAUX SECTEURS D'UTILISATION DANS L'UNION EUROPEENNE

En Europe, le PFOS et ses précurseurs sont utilisés dans les domaines de traitement de 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).

Le FOSA (CAS : 754-91-6) était utilisé dans le secteur de l'imagerie photographique en tant qu'agent anti-statique et agent tensio-actif. Il était utilisé dans les revêtements pour papier, les films et les plaques photographiques. En 2004, son utilisation au sein de l'Union Européenne a été estimée à environ 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.

2.2.2 LES AUTRES SECTEURS D'UTILISATION A L'ECHELLE MONDIALE

Les secteurs d'utilisation présentés dans le tableau 7, ci-après, concernent les applications au niveau mondial.

PRECURSEURS DU PFOS

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

Substances utilisées	Secteur d'utilisation	Utilisation	Produits finis	Echelle de l'utilisation
PFOSF ou POSF 307-35-7	Protection des papiers	Agent répulsif de graisse, huile, solvant et eau	Plat et contenant alimentaire Sac et emballage Carton plié Container Papier autocopiant sans carbone Papier masque	Utilisation interdite dans l'UE
	Industrie chimique	Synthèse chimique	Produit intermédiaire de réactions chimiques	Production principalement en Chine
FOSA 754-91-6 et N-Et-FOSA 4151-50-2 et N-Me-FOSA 31506-32-8		Pesticides	Ingrédient actif dans les pesticides	N'est plus utilisé depuis 2005 dans l'UE, mais forte utilisation dans l'Amérique du sud et l'Amérique centrale.
	Industrie chimique	Synthèse chimique	Produit intermédiaire de réactions chimiques	Production principalement en Chine
			Application médicale	Plâtre waterproof, pansement
N-Et-FOSE alcool 1691-99-2 et N-Me-FOSE alcool 24448-09-7	Traitement de surfaces	Traitement des cuirs	Cuir	Utilisation interdite dans l'UE
		Traitement des tissus (agent répulsif de graisse, huile et eau)	Textile et vêtement et Tissus rembourrage Tapis Intérieur d'automobile	
		Traitement des verres	Verre	
N-Me-FOSEA 25268-77-3	Aucune information trouvée spécifique à cette substance			
N-Et-FOSEA 423-82-5	Aucune information trouvée spécifique à cette substance			

Les applications des précurseurs du PFOS 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.

PRECURSEURS DU PFOS

2.2.2.1 Utilisations des mélanges de produits chimiques

Nous n'avons pas trouvé de données complémentaires concernant les utilisations de mélanges de produits chimiques pour les précurseurs du PFOS.

Document de travail

PRECURSEURS DU PFOS

3 REJET DANS L'ENVIRONNEMENT

Les émissions atmosphériques de PFOSF (307-35-7) 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).

Enfin, dans son rapport datant de 2011, l'Anses recense les sources de contamination par du PFOS et précurseurs et les quantités associées estimées. Ces chiffres sont présentés dans le tableau 8 ci-après.

Tableau 8. Rejets de PFOS et précurseurs du PFOS (Anses, 2011).

Source	Rejets totaux estimés en tonnes sur la période donnée (t)			
	PFOS	PFOSF	Période	Référence
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

De manière générale, le PFOSF (307-35-7) est le précurseur pour lequel les informations sont les plus précises, c'est d'ailleurs à partir du PFOSF que les autres précurseurs sont synthétisés. Cependant des informations spécifiques à chaque autre précurseur (FOSA (754-91-6), N-Et-FOSE alcool (1691-99-2), N-Et-FOSA (4151-50-2), N-Me-FOSE alcool (24488-09-7), N-Me-FOSA (31506-32-8), N-Me-FOSEA (25268-77-3), N-Et-FOSEA (423-82-5)) ne sont pas souvent disponibles, seules des statistiques globales regroupant l'ensemble des substances étudiées sont disponibles.

3.1 EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES

Dans le cadre de la surveillance des substances perfluorées menée par l'OCDE en 2008, le PSOSF (CAS : 307-35-7) est la substance la plus concernée par les transferts vers un autre site industriel (seule utilisation signalée pour cette substance : matière première) (OECD, 2011).

PRECURSEURS DU PFOS

Les informations spécifiques aux autres précurseurs du PFOS n'ont pas été trouvées.

3.2 EMISSIONS INDUSTRIELLES ATMOSPHÉRIQUES

Les émissions mondiales totales issues des manufactures de PFOSF sur la période 1970 à 2002 sont chiffrées entre 435 à 575 tonnes dans l'air (Paul *et al.*, 2009).

Le secteur industriel d'utilisation du PFOSF a enregistré des émissions totales de 56 tonnes vers l'air entre 1970 et 2002 (Paul *et al.*, 2009).

3.3 EMISSIONS INDUSTRIELLES VERS LES MILIEUX AQUATIQUES

Les précurseurs du PFOS n'ont pas fait partie des substances étudiées par l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux : RSDE réalisée en 2003.

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).

Dans son rapport de 2011, l'Anses a rapporté des concentrations en substances perfluorées mesurées dans les eaux à l'aval d'activité industrielle. Un extrait de ces résultats pour certains précurseurs du PFOS est présenté dans le tableau 10 ci-après.

Tableau 10. Concentrations en dérivés du PFOS retrouvées dans les eaux à l'aval d'activités industrielles.

Substance	Site	Concentration	Références
FOSA (754-91-6)	9 rejets industriels	< 4,4 ng/L	Clara <i>et al.</i> , (2008) cités par Anses (2011)
N-Et-FOSA (4151-50-2)	9 rejets industriels	< 4,4 ng/L	Clara <i>et al.</i> , (2008) cités par Anses (2011)

Ce rapport de l'Anses ne rend pas compte des concentrations dans les eaux en aval d'activités industrielles pour les autres précurseurs du PFOS.

Aucune autre information sur les rejets des précurseurs du PFOS vers les milieux aquatiques n'a été trouvée.

PRECURSEURS DU PFOS

3.3.1 REJETS DES STATIONS D'EPURATION

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la présence de PFOS et certains de ses précurseurs dans les rejets de station d'épuration ainsi que dans les boues. Une compilation de ces concentrations est présentée dans les tableaux 11 et 12 ci-après (Anses, 2011).

Tableau 11. Concentrations en dérivés du PFOS dans les effluents de stations d'épuration (Anses 2011).

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne	Gamme de concentration	Référence
FOSA 754-91-6	STEP (Autriche)	21	< 1,3 ng/L	< 1,3 - 4 ng/L	Clara <i>et al.</i> , 2008 cités par Anses, 2011
	7 STEP (Europe du Nord)	7	0,13 ng/L	< 0,05 - 0,48 ng/L	Kallenborn <i>et al.</i> , 2004
	5 STEP (Espagne)	5	< 1,3 ng/L	< 1,3 - 1,4 ng/L	González-Barreiro <i>et al.</i> , 2006
	5 STEP (Japon)	6	< 1,5 ng/L	< 1,5 ng/L	Murakami <i>et al.</i> , 2009b
	7 STEP (Suisse)	7	< 24 ng/L	< 24 ng/L	Huset <i>et al.</i> , 2008
	4 STEP (Etats-Unis)	8	3,2 ng/L	2,1 - 4,8 ng/L	Plumlee <i>et al.</i> , 2008
N-Et-FOSA 4151-50-2	21 STEP (Autriche)	21	< 2,3 ng/L	< 2,3 ng/L	Clara <i>et al.</i> , 2008 cités par Anses, 2011
	5 STEP (Espagne)	5	< 2,3 ng/L	< 2,3 ng/L	González-Barreiro <i>et al.</i> , 2006

Tableau 12. Concentrations en FOSA dans les boues de stations d'épuration (Anses, 2011).

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne	Gamme de concentration	Référence
FOSA 754-91-6	Boues de 15 STEP (Europe du Nord)	19	< 0,018 ng/g	< 0,018 - 0,09 ng/g	Kallenborn <i>et al.</i> , 2004
	Boues de 15 STEP (Suède)	15	0,31 ng/g	< 0,2 - 1 ng/g	Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2006

Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans cette fiche.

Une modélisation a permis d'estimer qu'une grande partie du N-Et-FOSE (1691-99-2) qui arrive dans une station d'épuration à boues activées est probablement éliminée dans

PRECURSEURS DU PFOS

l'atmosphère (76 %). Parmi les quantités restantes, une partie se transformerait en N-ET-FOSAA⁹ (13 %) sous l'action des bactéries (Anses, 2011).

3.3.2 LIXIVIATS DE DECHARGE

Kallenborn *et al.* (2004) ont trouvé des teneurs importantes en produits perfluorés dans des eaux de ruissellement de décharges. Des résultats identiques ont été rapportés par Woldegiorgis *et al.* (2006), avec parfois des teneurs encore plus élevées.

Aucune information spécifique n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans cette fiche.

3.4 EMISSIONS DIFFUSES LIEES AUX EPANDAGES DE BOUES

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).

- PFOSF (307-35-7) : en considérant que 90 % des rejets industriels fluorés 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).
- Autres précurseurs : aucune donnée relative aux émissions liées à l'épandage de boues n'a été trouvée.

3.5 REJETS LIES A L'UTILISATION DE PRODUITS

L'usure de produits finis contenant des précurseurs de PFOS disperse ces substances dans l'environnement. D'après Paul *et al.* (2009), le producteur 3M a estimé que 85 % des émissions de PFOSF (307-35-7) proviennent de l'utilisation des produits par les consommateurs.

Les rejets mondiaux de PFOSF (307-35-7) dans l'environnement sont estimés par 3M à environ 235 tonnes dans l'air et 42 000 tonnes dans l'eau dans le pire scénario imaginé pour la période 1970-2002. Les émissions sont basées sur les hypothèses suivantes :

- Le PFOSF contient entre 0,1 et 5 % de PFOS ;
- la dégradation des précurseurs du PFOS est considérée comme peu probable (même si certains composés (tel le N-Me FOSE (24488-09-7)) sont volatils et ont plutôt tendance

⁹ N-ET-FOSAA : N-éthylperfluorooctanesulfonamidoacétate

PRECURSEURS DU PFOS

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).

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 (sans distinction) atteignait les 4 000 ng/L.

3.6 FACTEURS D'EMISSIONS

Nous n'avons trouvé aucune information générale sur les facteurs d'émissions des précurseurs du PFOS.

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 FOSA (754-91-6), valeurs comparées à celles de la littérature. Ces estimations sont présentées dans le tableau 13 ci-après.

Tableau 13. Estimation des facteurs d'émissions pour le 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
FOSA 754-91-6	1,4	1,6	Non rapporté	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).

PRECURSEURS DU PFOS

4 DEVENIR ET PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Les dérivés du PFOS sont exclusivement des produits originaires 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, les dérivés du PFOS sont présents dans l'environnement : dans les rivières, les estuaires, les lacs, les sédiments et dans le biote aquatique. Cette présence ubiquitaire résulte principalement de l'emploi direct de ces composés.

4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

Les précurseurs du PFOS sont présents dans tous les milieux environnementaux. Certains des précurseurs du PFOS sont des substances persistantes qui ne subissent aucune dégradation chimique (hydrolyse, dégradation microbienne, photolyse) (AMAP, 2009).

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 (Santé Canada, 2006).

4.1.1 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). Les précurseurs du PFOS se dégradent tous en PFOS (C₈F₁₇SO₂) qui est lui très résistant. La spécificité de chaque précurseur réside dans le temps nécessaire à se dégrader en PFOS, on peut lister les temps de demi-vie suivants :

- Le PFOSF (307-35-7) : il 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).
- Le N-Et FOSE (1691-99-2) et N-Me-FOSE (24488-09-7) sont beaucoup plus réactifs principalement de par leur fonction amine. Le N-Et-FOSE a notamment une demi-vie de 16 heures dans l'atmosphère (Environment Agency, 2004).
- Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS concernant leur demi-vie respective même si on peut observer dans la littérature que les dérivés du PFOS autres que le N-me-FOSE et N-et-FOSE ont une faible volatilité qui induit une tendance faible à se décomposer.

4.1.1.1 Photolyse

Certains des précurseurs du PFOS tels que N-Et-FOSE alcool (1691-99-2), N-Me-FOSE alcool (24488-09-7), N-Et-FOSA (4151-50-2) et N-Me-FOSA (31506-32-8) aussi bien que les agents de

PRECURSEURS DU PFOS

surfaces et les agents moussants sont sensibles aux rayons lumineux et se transforment en FOSA (754-91-6) et autres dérivés (OPPT, 2002 ; Commission Européenne, 2008a).

4.1.1.2 Adsorption

Nous n'avons pas trouvé d'information sur l'adsorption des précurseurs du PFOS.

4.1.2 BIODEGRADATION

Une étude réalisée par les autorités Canadiennes démontre que sur 175 substances polyfluorées, 109 vont se dégrader en PFOS et 61 en PFOA. Les substances apparentées au PFOS ne se dégradent pas dans des conditions aérobies. La décomposition microbiologique a lieu au sein des boues dans des conditions anaérobies ou aérobies.

Par exemple, une voie possible de dégradation des précurseurs du PFOS est présentée dans la Figure 1 ci-dessous (Danish EPA, 2005). Il s'agit de la dégradation du N-Et-FOSE (1691-99-2) dans des boues activées, sur une période de 10 jours qui conduit à la production de PFOS.

PRECURSEURS DU PFOS

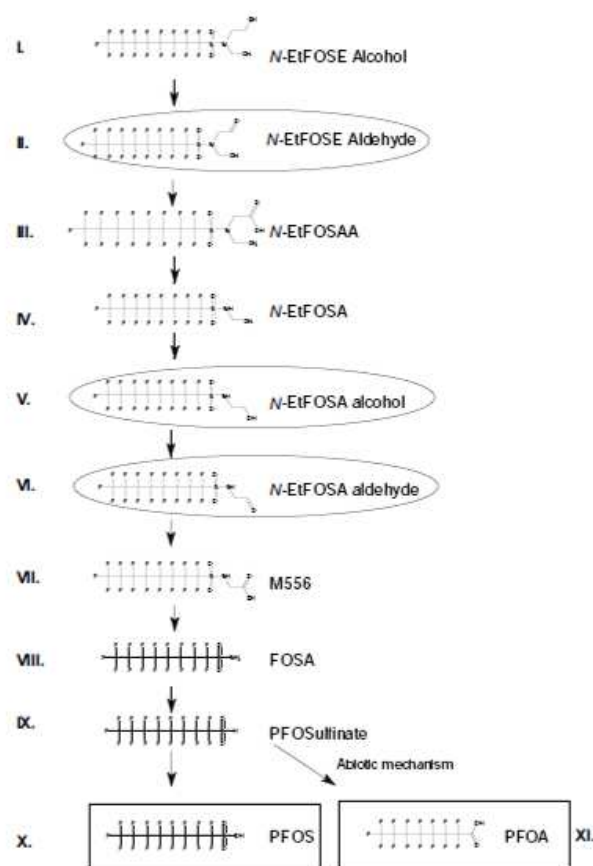


Figure 15. The metabolism of *N*-EtFOSE alcohol as mediated by the microbial activity of aerobic sludge. The pathway shows PFOS and PFOA as end-products.

Figure 1. Etapes de dégradation des précurseurs de PFOS et de PFOA (Danish EPA, 2005).

Les précurseurs se dégradent rapidement dans l'environnement formant les persistants PFASs¹⁰ (dont le PFOS) et PFCAs¹¹ (AMAP, 2009¹²). La chaîne perfluorée n'est pas dégradée dans l'environnement, ni dans les organismes (Jensen et Lefferst, 2008).

¹⁰ PFASs : Perfluorosulfonates (classes de composés perfluorés avec un groupement sulfonyle, dont le PFOS et le PFDS, ou avec un groupement sulfonamide dont le FOSA).

¹¹ PFCAs : Perfluorocarboxylates (groupes de composés perfluorés avec un groupement carbonyle, dont les PFOA, PFNA et PFDA).

¹² AMAP : Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo 2009.

PRECURSEURS DU PFOS

4.1.3 BIOACCUMULATION

L'EPA¹³ définit la bioaccumulation comme étant l'impregnation et la rétention d'une substance par un organisme aquatique en intégrant l'ensemble des modes d'exposition.

Selon la littérature, des concentrations en FOSA (754-91-6) ont été retrouvées dans le biote aquatique ; elles sont présentées dans le tableau 14 ci-après.

Tableau 14. Concentrations en FOSA dans le biote aquatique.

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne	Gamme de concentration	Référence
FOSA 754-91-6	Sang des morues (Baltique)	18	5.7 µg/L	< 1.2-1.3 µg/L	Falandyz <i>et al.</i> (2006)
	Brochets (Europe du Nord)	9	88 ng/g	48-141 ng/g	Kallenborn <i>et al.</i> (2004)
	Foie de poissons (Japon)	5	< 6.2 ng/g	< 6.2 ng/g	Senthilkumar <i>et al.</i> (2007)
	Foie de poissons (Etats-Unis)	24	4.2 ng/g	< 1.5-10 ng/g	Sinclair <i>et al.</i> (2006)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46	1.15 ng/g	0.25-2.1 ng/g	Furdui <i>et al.</i> (2007)

Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans la présente fiche.

4.1.4 CONCENTRATION DANS LES EAUX CONTINENTALES

Différentes sources bibliographiques présentent des concentrations en précurseurs du PFOS dans les eaux continentales dans la littérature ; elles sont présentées dans le tableau 15 ci-après.

¹³ EPA : Environmental Protection Agency

PRECURSEURS DU PFOS

Tableau 15. Concentrations en dérivés du PFOS dans les eaux continentales.

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne [ng/L]	Gamme de concentration [ng/L]	Référence
FOSA 754-91-6	Rivières (Espagne)	4	< 0.19	< 0.19 - 0.2	Ericson <i>et al.</i> (2008)
	Lacs (Norvège)	4	< 0.05	< 0.05	Kallenborn <i>et al.</i> (2004)
	Lacs (Etats-Unis)	11	< 0.25	< 0.25 - 0.47	Kim and Kannan (2007)
	Rivières (Japon)	5	< 3.7	< 3.7	Senthilkumar <i>et al.</i> (2007)
	Rivières (Autriche)	9	< 1.4	< 1.4	Clara <i>et al.</i> (2009)
	Lacs (Etats-Unis)	16	0.9	< 0.3 - 2.3	Boulanger <i>et al.</i> (2004)
	Rivières (Suisse)	3	< 24	< 24	Huset <i>et al.</i> (2008)
	Rivières (Chine)	17	0.06	< 0.005 - 0.34	So <i>et al.</i> (2007)
N-Et-FOSE 1691-99-2	Lacs (Etats-Unis)	16	< 2.2	< 2.2	Boulanger <i>et al.</i> (2004)
N-Et-FOSA 4151-50-2	Rivières (Autriche)	9	< 1.9	< 1.9	Clara <i>et al.</i> (2009)
	Lacs (Etats-Unis)	16	< 0.6	< 0.6	Boulanger <i>et al.</i> (2004)

Les concentrations moyennes observées sont du même ordre de grandeur pour chacun des précurseurs étudié dans ces études.

Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans la présente fiche.

4.1.5 TRANSPORT SUR DE LONGUES DISTANCES

Certains précurseurs du PFOS, notamment N-Me-FOSE (24488-09-7) et N-Et-FOSE (1691-99-2) possèdent des caractéristiques de volatilité permettant le transport depuis des zones industrialisées jusqu'aux régions arctiques via l'atmosphère (Anses, 2011).

En 2002, une étude a mis en évidence la présence de N-Et-FOSE (1691-99-2), N-Me-FOSE (24488-09-7) et FOSA (754-91-6) dans des échantillons d'air prélevés dans une zone urbanisée et dans une zone rurale (Martin *et al.*, 2002) mettant ainsi en évidence le transport atmosphérique de précurseurs du PFOS.

PRECURSEURS DU PFOS

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

La présence des précurseurs du PFOS dans l'environnement résulte de l'activité anthropique. Ils se retrouvent dans tous les milieux de l'environnement : dans l'air, l'eau (eau de pluie, lacs, eaux côtières, eaux en sortie de STEP, etc.) mais également dans les sédiments.

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

4.2.1 AIR

o Concentrations dans les précipitations

Des concentrations en FOSA (754-91-6) dans les précipitations ont été recensées dans la littérature. Un extrait de ces valeurs est présenté dans le tableau 16 ci-après.

Tableau 16. Concentrations en FOSA dans les précipitations.

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne [ng/L]	Gamme de concentration [ng/L]	Référence
FOSA 754-91-6	Europe du nord	6	0,06	< 0,05 - 0,14	Kallenborn <i>et al.</i> , 2004
	Albany (état de New-York)	11	< 0,25	< 0,25	Kim et Kannan, 2007 cités par Anses, 2011
	Suède	9	< 0,2	< 0,2 - 0,31	Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2006
	Japon	4	0,12	< 0,1 - 0,17	Taniyasu <i>et al.</i> , 2008
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,06	< 0,05 - 0,31	Kwok <i>et al.</i> , 2010 cités par Anses, 2011

Les concentrations moyennes observées sont du même ordre de grandeur pour chacun des précurseurs étudié dans ces études.

Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans la présente fiche.

o Concentrations dans l'atmosphère

Des concentrations de certains précurseurs du PFOS dans l'atmosphère ont été recensées dans la littérature. Un extrait de ces valeurs est présenté dans le Tableau 17 ci-après.

PRECURSEURS DU PFOS

Tableau 17. Concentrations en dérivés du PFOS dans l'atmosphère.

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne [pg/m ³]	Gamme de concentration [pg/m ³]	Référence
FOSA 754-91-6	Albany (Etat de New-York)	8	0,35	< 0,12 - 2,26	Kim et Kannan, 2007 cités par Anses, 2011
N-Et-FOSE 1691-99-2	Toronto (centre ville)	4	105	51- 393	Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011
	Canada	2	9	8 - 10	Shoeib <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011
	Long Point (Ontario)	2	76	68 - 85	Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011
	Hambourg (Allemagne)	7	13	6,0 - 30	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
	Grands Lacs (Etats-Unis)	8	0,5	0,3 - 1	Boulanger <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
N-Et-FOSA 4151-50-2	Toronto (centre ville)	4	14		Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011
	Grands Lacs (Etats-Unis)	8	1,1	0,4 - 2,2	Boulanger <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
	Royaume-Uni, Norvège, Irlande	6	-	<1,6 - 9,6	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
	Hambourg (Allemagne)	7	3,1	1,3 - 5,9	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
	Waldhof (Allemagne)	4	2,6	1,5 - 3,4	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
N-Me-FOSE 24488-09-7	Waldhof (Allemagne)	4	8,6	3,8 - 12	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
	Toronto (centre ville)	4	101	86 - 123	Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011
	Canada	2	24	16 - 32	Shoeib <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011
	Long Point (Ontario)	2	35	34 - 36	Martin <i>et al.</i> , 2002 cités par Anses, 2011
	Royaume-Uni, Norvège, Irlande	6	-	24 - 49	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009

PRECURSEURS DU PFOS

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne [pg/m ³]	Gamme de concentration [pg/m ³]	Référence
	Hambourg (Allemagne)	7	41	15 - 95	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
	Royaume-Uni, Norvège, Irlande	6	-	6,4 - 66	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
	Waldhof (Allemagne)	4	16	9,9 - 26	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
N-Me-FOSA 31506-32-8	Royaume-Uni, Norvège, Irlande	6	-	<5,3 - 6,1	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
	Hambourg (Allemagne)	7	9,0	3,4 - 20	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
	Waldhof (Allemagne)	4	7,0	3,8 - 11	Jahnke <i>et al.</i> , 2007

Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans la présente fiche.

PRECURSEURS DU PFOS

o Concentrations dans l'air intérieur

Des concentrations en dérivés du PFOS dans l'air intérieur ont également été recensées dans la littérature. Un extrait de ces valeurs est présenté dans le Tableau 18 ci-après.

Tableau 18. 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-Et-FOSE 1691-99-2	Canada	59	1 110	227 - 7 740	Shoeib <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
	Canada	4	770	364 - 1 799	Shoeib <i>et al.</i> , 2004 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase particulaire analysée
	Norvège	4	5 755	-	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « vapeur » analysée
	Norvège	4	76	-	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase particulaire analysée
	Norvège	2	305 & 815	-	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
N-Et-FOSA 4151-50-2	Canada	59	59	5,9 - 646	Shoeib <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
	Norvège	4	6 626	-	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « vapeur » analysée
	Norvège	4	7	-	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « particulaire » analysée
	Norvège	2	188 & 158	-	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
N-Me-FOSE 24488-09-7	Canada	59	1 970	366 - 8 190	Shoeib <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
	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

PRECURSEURS DU PFOS

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne [pg/m ³]	Gamme de concentration [pg/m ³]	Référence
	Norvège	4	6 018	-	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « vapeur » analysée
	Norvège	4	363	-	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
	Norvège	2	727 & 798	-	Jahnke <i>et al.</i> , 2007
N-Me-FOSA 31506-32-8	Norvège	4	6 608	-	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase « vapeur » analysée
		4	6	-	Barber <i>et al.</i> , 2007 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009 Rmq : phase particulaire analysée
N-Me-FOSEA 25238-77-3	Canada	59	35	12 - 109	Shoeib <i>et al.</i> , 2005 cités par Fromme <i>et al.</i> , 2009
	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

Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans la présente fiche.

PRECURSEURS DU PFOS

4.2.2 MILIEU AQUATIQUE

4.2.2.1 Eau de surface

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 dérivés du PFOS dans le milieu aquatique (extrait d'Anses, 2011).

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne [ng/L]	Gamme de concentration [ng/L]	Référence
FOSA 754-91-6	Rivières (Espagne)	4	< 0,19	< 0,19 - 0,2	Ericson <i>et al.</i> , 2008
	Rivières (Japon)	5	< 3,7	< 3,7	Senthilkumar <i>et al.</i> , 2007 cités par Anses, 2011
	Rivières (Autriche)	9	< 1,4	< 1,4	Clara <i>et al.</i> , 2009
	Rivières (Suisse)	3	< 24 ¹⁴	< 24	Huset <i>et al.</i> , 2008
	Rivières (Chine)	17	0,06	< 0,005 - 0,34	So <i>et al.</i> , 2007
	Lacs (Norvège)	4	< 0,05	< 0,05	Kallenborn <i>et al.</i> , 2004
	Lacs (Etats-Unis)	11	< 0,25	< 0,25 - 0,47	Kim et Kannan, 2007 cités par Anses, 2011
	Lacs (Etats-Unis)	16	0,9	< 0,3 - 2,3	Boulanger <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011
N-Et-FOSE 1691-99-2	Lacs (Etats-Unis)	16	< 2,2	< 2,2	Boulanger <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011
N-Et-FOSA 4151-50-2	Rivières (Autriche)	9	< 1,9	< 1,9	Clara <i>et al.</i> , 2009
	Lacs (Etats-Unis)	16	< 0,6	< 0,6	Boulanger <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011

Les concentrations moyennes observées sont du même ordre de grandeur pour chacun des précurseurs étudié dans ces études.

Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans la présente fiche.

¹⁴ Echantillon moyen hebdomadaire.

PRECURSEURS DU PFOS

4.2.2.2 Eaux marines et saumâtres

Selon l'Anses (2011), hormis quelques études réalisées certainement sur des baies très polluées, les concentrations retrouvées en mer pour différents composés perfluorés restent de l'ordre de quelques ng/L. Les concentrations de certains précurseurs du PFOS 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
FOSA 754-91-6	Côtes asiatiques	40		< 0,005 - 0,07	So <i>et al.</i> , 2007
	Côtes japonaises	11	0,002	< 0,001 - 0,004	Yamashita <i>et al.</i> , 2004 cités par Anses, 2011
	Côtes japonaises	4	183	0,3 - 380	Taniyasu <i>et al.</i> , 2005
	Europe du Nord	11	< 0,05	< 0,055 - 0,07	Kallenborn <i>et al.</i> , 2004
	Océan Atlantique	60		< 0,017 - 0,307	Ahrens <i>et al.</i> , 2009 cités par Anses, 2011
N-Et-FOSA 4151-50-2	Côtes japonaises	4	< 0,3	< 0,3	Taniyasu <i>et al.</i> , 2005

Les concentrations moyennes observées sont du même ordre de grandeur pour chacun des précurseurs étudié dans ces études, excepté au Japon où les données sont très différentes. Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans la présente fiche.

4.2.2.3 Eaux potables

Les concentrations en FOSA (754-91-6) dans les eaux marines et saumâtres recensées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 21 ci-après.

Tableau 21. Concentrations en FOSA retrouvées dans différentes eaux traitées ou conditionnées.

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne [ng/L]	Gamme de concentration [ng/L]	Référence
FOSA	Eau du robinet (Espagne)	4	< 0,19	< 0,19	Ericson <i>et al.</i> , 2008

PRECURSEURS DU PFOS

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne [ng/L]	Gamme de concentration [ng/L]	Référence
754-91-6	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,19	< 0,19	Ericson <i>et al.</i> , 2008

Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans la présente fiche.

4.2.3 SEDIMENTS

Selon l'Anses (Anses, 2011), l'occurrence des composés perfluorés dans les sédiments a fait l'objet d'un petit nombre d'études. Une concentration de 6,5 ng/g sec a été observée pour le FOSA (754-91-6).

Les concentrations en dérivés du PFOS dans les sédiments et recensés dans la littérature sont présentés dans le Tableau 22 ci-après.

Tableau 22. Concentrations en dérivés du PFOS dans les sédiments.

Substance	Site	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne	Gamme de concentration	Référence
FOSA 574-91-6	Sédiments de rivières (Autriche)	19	< 0,15 ng/g sec	< 0,15 ng/g sec	Clara <i>et al.</i> , 2009
	Sédiments d'eaux douces (Europe du Nord)	18	< 0,018 ng/g	< 0,018 ng/g	Kallenborn <i>et al.</i> , 2004
	Sédiments marins (Japon)	9	1,7 ng/g sec	< 1,5 - 6,5 ng/g sec	Senthilkumar <i>et al.</i> , 2007 cités par Anses, 2011
	Sédiments de lacs (Suède)	9	< 0,1 ng/g	< 0,1 ng/g	Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2006
N-Et-FOSA 4151-50-2	Sédiments de rivière (Autriche)	19	< 0,27 ng/g sec	< 0,27 ng/g sec	Clara <i>et al.</i> , 2009

Les concentrations moyennes observées sont du même ordre de grandeur pour chacun des précurseurs mesurés dans ces études.

Aucune information n'a été trouvée pour les autres précurseurs du PFOS étudiés dans la présente fiche.

PRECURSEURS DU PFOS

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

Au sein de l'Union Européenne, d'un point de vue réglementaire, les précurseurs du PFOS peuvent être utilisés pour les activités pour lesquelles aucune alternative n'est actuellement disponible. Des dérogations ont 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).

5.1 PRODUITS ALTERNATIFS

5.1.1 ALTERNATIVES

Une réduction à la source par la réduction de l'utilisation des précurseurs du PFOS est le moyen le plus efficace pour lutter contre la dispersion de ces substances. La limitation des précurseurs permettrait également de réduire les émissions dues au PFOS lui-même.

Selon le rapport de l'UNEP datant de 2010 et concernant les alternatives pour l'utilisation des précurseurs du PFOS, 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.

Les alternatives aux précurseurs du PFOS pour les secteurs d'utilisation définis précédemment sont répertoriées dans le Tableau 23 ci-après. Les sources utilisées pour réaliser cette synthèse sont : Danish EPA, 2005 ; OSPAR, 2005 ; UNECE, 2006a ; Environnement Canada, 2009 ; Commission Européenne, 2009 ; International Workshop, 2009 ; Swedish Chemicals Inspectorate, 2005.

PRECURSEURS DU PFOS

Tableau 23. Synthèses des alternatives aux précurseurs du PFOS (Danish EPA, 2005; OSPAR, 2005 ; UNECE, 2006a ; Environnement Canada, 2009 ; Swedish Chemicals Inspectorate, 2005 ; Commission Européenne, 2006 ; International Workshop, 2009 ; UNEP, 2010).

Substances utilisées	Secteur d'utilisation	Utilisation	Produits ou procédés de substitution
Produits à base de PFOS (tous les précurseurs sont inclus)	Aéronautique	Agent utilisé dans les huiles hydrauliques / Fluides hydrauliques	Peu de données sur les alternatives (recherche en cours depuis 30 ans) Certaines substances fluorées ou phosphatées ont été identifiées comme alternatives.
	Photolithographie	Revêtement pour les semi-conducteurs, résine photosensible ou photorésine (PAG), traitement anti-reflet	- Développement de nouvelles photo-résines - Les industriels des semi-conducteurs ont signé un accord au niveau mondial afin de réduire l'utilisation de produits chimiques à base de PFOS (dont font partie les précurseurs du PFOS). Des alternatives devraient voir le jour
PFOSF ou POSF 307-35-7	Protection des papiers	Agent répulsif de graisse, huile, solvant et eau	Substance en voie d'élimination dans ces applications. Utilisation de fluoro-télomères notamment
	Industrie chimique	Produit intermédiaire de réactions chimiques	Non connus
FOSA 754-91-6 et N-Et-FOSA 4151-50-2 et N-Me-FOSA 31506-32-8	Pesticides	Ingrédient actif dans les pesticides	Non connus
	Industrie chimique	Produit intermédiaire de réactions chimiques	Non connus
	Médical	Plâtre waterproof, pansement	Non connus
	Imagerie	Agent anti-statique, agent tensio-actif / Revêtement pour papier, film, plaque photographique	- Surfactant hydrocarbures, substances chimiques perfluorés (C3-C4), silicones, télomères - Reformulation des revêtements, moins sensibles à l'accumulation de l'électricité statique - Développement des procédés numériques
N-Et-FOSE alcohol 1691-99-2 et N-Me-FOSE alcohol 24448-09-7	Traitement de surfaces	Traitement des cuirs	Substance en voie d'élimination dans ces applications. Utilisation de fluoro-télomères notamment
		Traitement des tissus (agent répulsif de graisse, huile et eau)	Substance en voie d'élimination dans ces applications. Utilisation de fluoro-télomères notamment

PRECURSEURS DU PFOS

Substances utilisées	Secteur d'utilisation	Utilisation	Produits ou procédés de substitution
		Traitement des verres	Substance en voie d'élimination dans ces applications. Utilisation de fluoro-télomères notamment
N-Me-FOSEA 25268-77-3	Aucune information trouvée spécifique à cette substance		
N-Et-FOSEA 423-82-5	Aucune information trouvée spécifique à cette substance		

5.1.2 ASPECTS ECONOMIQUES DES ALTERNATIVES

Les coûts de réduction des substances apparentées au PFOS sont très variables selon les applications. Le coût de réduction par kilogramme de composés à base de PFOS (dont les précurseurs du PFOS font partie) varie entre quelques euros pour les mousses extinctrices et des millions d'euro dans l'imagerie photographique (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 de remplacement non fluorés sont meilleur marché.

5.1.3 CONCLUSION SUR L'EVALUATION DES ALTERNATIVES

On s'aperçoit globalement que la réglementation pousse à l'élimination des substances étudiées dans les domaines de traitement du papier et du textile, même si leurs remplaçants n'ont pas été identifiés (UNEP, 2010).

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 alternatives possibles 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 mettent en garde et 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 nouvellement mises au point et couvertes par le secret commercial. Cette mise en garde est tout à fait applicable

PRECURSEURS DU PFOS

aux précurseurs du PFOS et ses alternatives qui sont soumises au même contexte technico-économique.

5.2 TRAITEMENT DES REJETS INDUSTRIELS

5.2.1 REJETS SOLIDES

La seule méthode efficace pour détruire totalement le PFOS et ses dérivés (dont les précurseurs) 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 par adsorption sur du charbon suivi d'une incinération à 1200°C (Environnement Canada, 2006).

5.2.2 REJETS LIQUIDES, TRAITEMENT DES EFFLUENTS

Les précurseurs du PFOS sont des composés perfluorés à base de PFOS, ce qui implique qu'ils possèdent la même base commune avec le PFOS : $C_8F_{17}SO_2$. C'est cette base commune qui a des propriétés physico-chimiques uniques (fortes liaisons fluor-carbone) et qui résiste 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).

Nous considérons dans cette étude, que dès lors que les précurseurs étudiés se dégradent en PFOS, il est pertinent de se référer aux procédés de traitement du PFOS (INERIS, 2012. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES) à proprement parler puisque c'est cette substance qui pose le plus de contraintes.

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).

o 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 inférieures 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).

o 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).

PRECURSEURS DU PFOS

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'abatement 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).

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 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 abatement 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 abatement n'a été noté dans les quatre autres stations d'épuration. L'abatement du PFOS peut être attribué à sa sorption dans les boues d'épuration (en raison du fait qu'il n'y a pas de voie de biodégradation connue).

5.2.3 ASPECTS ECONOMIQUES DES TRAITEMENTS

o Traitement des eaux usées industrielles par charbon actif

Une étude récente d'un grand site allemand (Fath¹⁵) a estimé des coûts d'investissement de 30 000 à 60 000 € et les coûts de fonctionnement entre 20 000 et 30 000 € pour un système de traitement par charbon actif. L'efficacité de cette technique a été évaluée à 85 %. Le rapport coût-efficacité résultant se situe dans la gamme de 5-10 T€/kg de PFOS éliminées. L'étude

¹⁵ <http://www.fath.de/index.php?id=1001&language=6>.

PRECURSEURS DU PFOS

souligne que les coûts et l'efficacité sont très spécifiques au site, mais néanmoins la valeur déclarée est incluse dans les calculs (HELCOM, 2011).

o Traitement par charbon actif en station d'épuration urbaine

L'analyse économique dans le projet suisse « StrategyMicroPoll¹⁶ » 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 d'autres polluants tels que les paraffines chlorées à chaîne courte ou à moyenne chaîne, les octylphénols, élément à mettre en perspective des coûts.

5.3 TECHNOLOGIES EMERGENTES DE RÉDUCTION DES ÉMISSIONS

Nous n'avons trouvé aucune information sur des technologies émergentes qui permettraient de réduire les émissions. Les technologies décrites ci-dessus sont toutefois peu répandues et pourraient être considérées comme émergentes.

¹⁶ http://www.eawag.ch/forschung/eng/schwerpunkte/abwasser/strategie_micropoll/index_EN.

PRECURSEURS DU PFOS

6 CONCLUSION

Les précurseurs du PFOS sont des substances organiques d'origine exclusivement anthropique. Ces substances sont ou ont été utilisées dans plusieurs industries et sont présentes dans différents produits : elles permettent d'imperméabiliser les textiles et les papiers contre l'eau et l'huile. Elles sont utilisées dans les industries 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.

Les précurseurs du PFOS se dégradent en PFOS qui est une substance préoccupante du fait de sa présence ubiquitaire et persistante dans l'environnement et de son accumulation dans les organismes. Le transfert entre les milieux se fait principalement par voie atmosphérique pour les précurseurs du PFOS qui sont volatils (comme le N-Et-FOSE (1691-99-2) ou le N-Me-FOSE (24488-09-7)). Le PFOS est également préoccupant 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 vont certainement limiter la présence de ces substances dans l'environnement. Cependant, certaines de ces substances sont encore produites et/ou utilisées dans la fabrication de produits finis, dont les teneurs résiduelles sont encore mal connues à ce jour.

Concernant les alternatives, il existe des substances de remplacement fluorées ou non fluorées pour presque toutes les utilisations actuelles. Les composés à base de PFOS sont progressivement remplacés par les fluoro-télomères qui ont les mêmes propriétés fonctionnelles que les composés à base de PFOS. Ce sont généralement des composés avec des chaînes perfluorées plus courtes (nombre de carbone perfluoré inférieur à 8), comme le PFBS. A titre d'exemple, précisons que ce dernier composé est produit par la société 3M depuis juin 2003.

PRECURSEURS DU PFOS

7 LISTE DES ABREVIATIONS

AMAP	Arctic monitoring and Assessment Program
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
CE	Communauté Européenne
ECE	Commission Economique pour l'Europe
ECF	Electro-Chemical Fluorination
ECHA	European Chemicals Agency
EPA	Environmental Protection Agency
FOSA	perfluorooctanesulfonamide
FOSAA	perfluorooctanesulfonamidoacétate
FOSE	perfluorooctanesulfonamidoéthanol
JOUE	Journal Officiel de l'Union Européenne
LCPE	Loi canadienne sur la protection de l'environnement
N,N-diMeFOSA	N,N-diMéthyl perfluorooctanesulfonamide
N-Et-FOSA	2-N-éthylperfluorooctanesulfonamide
N-Et-FOSAA	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 ressources - Commission pour la protection et la conservation du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est et ses ressources
PATLD	Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (ou CLRTAP)
PFAS	perfluorosulfonate
PFBS	perFluoroButaneSulfonate ou l'ion sulfonate de perfluorobutane (4 carbones)
PFC	perfluorochemical
PFOS	perfluorooctane sulfonate (anion, 8 carbones) ou Sulfonate de perfluorooctane (ou PFOS)

PRECURSEURS DU PFOS

PFOSF	fluorure de perfluorooctane sulfonyle (ou POSF)
POP	Polluant Organique Persistant
POSF	voir PFOSF
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.
RSDE	Réduction des rejets des Substances Dangereuses dans l'Environnement
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) a été créé. 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
PFOS	voir PFOS
STEP	STation d'EPuration des eaux usées
UE	Union Européenne
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

PRECURSEURS DU PFOS

8 BIBLIOGRAPHIE

- AMAP (2009). Artc Pollution 2009. Oslo, Artc 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.
- Barber JL, Berger U, Chaemfa C, Huber S, Jahnke A, Temme C, Jones KC.(2007). Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe from Journal of Environmental Monitoring - J ENVIRON MONIT , vol. 9, no. 6.
- 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.
- Boulanger, B., J. Vargo, et al. (2004). "Detection of Perfluorooctane Surfactants in Great Lakes Water." Environmental Science & Technology **38**(15): 4064-4070.
- 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 (PFOS). 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, Directorate-Général JRC, Centre commun de recherche, Institut d'études prospectives technologies.
- Commission Européenne (2008a). RAR-Risk assessment report - zinc metal, R072_0805_env: 368.
- Commission Européenne. (2012). "ESIS." European chemical Substances Information System from <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.
- Danish EPA (2005). More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA: 162.
- 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.
- Environment Agency (2004). Environmental risk evaluation report: perfluorooctanesulfonate (PFOS)
- 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.
- Environnement Canada (2013 Règlement sur le sulfonate de perfluorooctane et ses sels et certains autres composés - Examen des exemptions permanentes from <http://www.ec.gc.ca/toxiques-toxics/Default.asp?lang=Fr&n=96A225B1-1>
- 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.
- Falandyz, J., Taniyasu, S., Gulkowska, A., Yamashita, N., Schulte-Oehlmann, U., (2006). Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic coast? Environ. Sci. Technol. 40, 748-751.

PRECURSEURS DU PFOS

- 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.
- Furdui, V.I., Stock, N., Ellis, D.A., Butt, C.M., Whittle, D.M., Crozier, P.W., Reiner, E.J., Muir, D.C.G., Mabury, S.A. (2007). Spatial distribution of perfluoroalkyl contaminants in lake trout from the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* **41**(5):1554-1559.
- 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.
- 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. (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/.
- 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.
- INERIS, 2012. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES, DRC-12-126866-07631A, 90 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)
- 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.
- 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.
- Lehmle (2005) "Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants - a review." *Chemosphere* **Volume**, 1471-1496 DOI:
- LCPE (1999). Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) (L.C. 1999, ch. 33)
- 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.
- 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 (PFSS)." *Chemosphere* **74**(4): 487-493.
- OECD (2002). Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, 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 (2007) Report Of An OECD Workshop On Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) And Precursors, Stockholm, Sweden, 20-22 November 2006. *ENV/JM/MONO(2007)11*, 1-82.
- 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.

PRECURSEURS DU PFOS

- 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.
- 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.
- Plumlee, M. H., J. Larabee, et al. (2008). "Perfluorochemicals in water reuse." Chemosphere **72**(10): 1541-1547.
- Prevedouros et al. (2006). Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C. and Korzeniewski, S.H. (2006) Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. Environmental Science & Technology **40**(1), 32-44
- 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.
- Santé Canada (2006). Le sulfonate de perfluorooctane. Ses sels et ses précurseurs contenant la fraction C8F14SO2 ou C8F17SO3, santé canada: 30.
- 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.
- Senthilkumar, 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.
- 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.
- 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.
- So, M. K., Y. Miyake, et al. (2007). "Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China." Chemosphere **68**(11): 2085-2095.
- 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. (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.
- Taniyasu, S., K. Kannan, et al. (2008). "Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18)." Analytica Chimica Acta **619**(2): 221-230.
- Techniques de l'ingénieur (1998). Fluorations: 9.
- 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 exécutif de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance ECE/EB.AIR/87.
- 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.

PRECURSEURS DU PFOS

- US EPA. (2012). "Emerging Contaminants - Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA)." 2012, from http://www.epa.gov/fedfac/pdf/emerging_contaminants_pfes_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.
- 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.