



**EHESP**

---

**Ingénieur Génie Sanitaire**

Promotion : **2010 - 2011**

Date du Jury : **septembre 2011**

---

**Les composés perfluorés dans l'EDCH.  
Gestion des risques sanitaires en  
Allemagne. Retombées pour la France.**

---

**Présentée par :**

Coline Cornefert

**Lieu de stage:**

Institut für Hygiene und  
Öffentliche Gesundheit

**Référent professionnel :**

Prof. Dr. med. Martin Exner

**Référent pédagogique :**

Jean Carré

---

# Remerciements

---

J'adresse mes sincères remerciements au Prof. Dr. med. Martin Exner M.D., Ph.D. de l'Institut d'hygiène et de santé publique de l'université clinique de Bonn sans qui ce mémoire n'aurait pu être réalisé et les nombreuses informations fournies, ainsi qu'au Dr. Dirk Skutlarek pour les apports techniques et réglementaires.

Je remercie aussi Madame Claudia Staude, le Priv. Doz. Dr. rer. nat. Hermann H. Dieter, le Dr. Christoph Schulte, et le Dr. Olivier Schmoll de l'Umweltbundesamt de Berlin pour leur cordialité ainsi que leur appui sur les aspects scientifiques et réglementaires.

Enfin, mes remerciements s'adressent également à Philippe Hartemann de la Faculté de médecine de Nancy, Jean-François Munoz directeur laboratoire d'hydrologie de l'Anses ainsi qu'à Xavier Dauchy également de l'Anses et Antoine Montiel ancien expert pour la partie eau potable de l'ex-AFSSA pour leur aide, leur soutien et leur avis d'expert scientifique dans le domaine.

Je tenais aussi à remercier particulièrement mon référent pédagogique, Monsieur Jean Carré pour son accompagnement, son aide et son soutien tout au long de ces quatre mois.

---

# Sommaire

---

1	Introduction .....	1
2	Contexte et méthode .....	2
2.1	Présentation de la structure d'accueil .....	2
2.2	Les méthodes de travail et interlocuteurs .....	2
3	Origine et devenir des PFT dans l'eau.....	4
3.1	Présentation des PFT.....	4
3.2	Domaine d'utilisation et intérêt : .....	5
3.3	Propriétés chimiques.....	6
3.4	Comportement dans l'environnement et présence dans les différents réservoirs	8
4	Episode de contamination dans le Hochsauerlandkreis en 2006 : le contexte d'un problème émergent .....	10
4.1	la crise allemande .....	10
4.2	Les décisions prises à chaud : mise au point de valeur de régulation.....	16
4.3	Recoupement avec les valeurs toxicologiques .....	17
4.4	Elargissement de la réglementation à l'ensemble de PFT rencontrés dans l'eau	25
4.5	Biomonitoring chez l'homme : impact des PFT sur l'organisme humain .....	26
5	Etat des lieux des eaux françaises .....	34
5.1	1 <sup>ière</sup> Campagne.....	35
5.2	2 <sup>ième</sup> Campagne.....	36
5.3	Méthodes .....	36
5.4	Résultats .....	36
6	Proposition et mise en garde pour éviter la diffusion des PFT dans l'environnement	41
6.1	Analyse et préconisation tout au long de la filière, un modèle pour la France....	41
6.2	Répercussion au niveau européen.....	49
	Conclusion .....	51
	Bibliographie .....	53
	Liste des annexes .....	I

---

## Liste des sigles utilisés

---

AWWR : Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (groupe de travail des filières de potabilisation de la Ruhr)

BfR : Bundesinstitut für Risikobewertung (institut fédéral pour l'évaluation des risques)

BMBF: Bundesministerium für Bildung und Forschung (ministère fédéral de l'enseignement et de la recherche)

BMG: Bundesministerium für Gesundheit (ministère fédéral de la santé)

BMU: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (ministère fédéral de l'environnement, de la protection de la nature et de la sécurité nucléaire)

BVL : Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (administration fédérale pour la protection des consommateurs et la sécurité des aliments)

D-E-A: Datendrehscheibe Einleiterüberwachung Abwasser (plaque tournante des données de surveillance des déversements d'eaux usées)

DJA : Dose Journalière Admissible

EFSA : European Food Safety Authority (autorité européenne pour la sécurité des aliments)

EDCH : Eau Destinée à la Consommation Humaine

ELWAS: Elektronisches Wasserwirtschaftliches VerbundSystem (système électronique de la filière eau)

GOW: Gesundheitlicher Orientierungswert (valeur d'orientation sanitaire)

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

IMC : Indice de Masse Corporel

InVS : Institut de Veille Sanitaire

ISA : Informationssystem Anlagen (Système d'information des installations)

IT.NRW: Information und Technik Nordrhein-Westfalen (Information et technique en Rhénanie du Nord-Westphalie)

LOAEL : Lowest Observed Adverse Effect Level (plus petite dose avec effet observe)

MUNLV: Ministerium für Umwelt, Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (ministère de l'environnement, de la protection de la nature, de l'agriculture et de la protection des consommateurs du Land de Rhénanie du Nord-Westphalie)

MW : Maßnahmewert (valeur de prise de décision immédiate)

LANUV : Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

LC<sub>50</sub> : Lethal Concentration 50

LOD : Limit Of Detection (limite de détection)

LOQ : Limit Of Quantification (limite de quantification)

LW : Leitwert (valeur guide)

NOAEL: No Observed Adverse Effect Level (dose sans effet observe)

OCDE: Organisation de Coopération et de développement Economique

OMS : Organisation mondiale de la Santé

PFBA : Acide perfluorobutanoïque

PFBS : Sulfonate de perfluorobutane

PFC : Perfluoralcanes

PFDA : Acide perfluorodécanoïque

PFDoA : Acide perfluorododécanoïque

PFHpA : Acide perfluoroheptanoïque

PFHpS : Sulfonate de perfluoroheptane

PFHxS : Sulfonate de perfluorohexane

PFHxA : Acide perfluorohexanoïque

ppm : partie par million

PFNA : Acide perfluorononanoïque

PFOA : Acide perfluorooctanoïque

PFOS : Sulfonate de perfluorooctane

PFPeA : Acide perfluoropentanoïque

PFT : tensioactif perfluoré

PFUnA : Acide perfluoroundécanoïque

PVDF : Polyvinylidènefluorure

PTFE : polytétrafluoroéthylène

REACH : Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals (Enregistrement, Evaluation et Autorisation des substances Chimiques)

TrinkwV: Trinkwasserverordnung (Réglement pour l'eau destinée à la consommation humaine)

STEP : Station d'épuration

TWK: Trinkwasserkommission (commission (au niveau fédéral) sur l'eau destinée à la consommation humaine)

VMW : Vorsorgemaßnahmewert (valeur de prise de décision immédiate sur principe de précaution)

WHG: Wasserhaushaltsgesetz (loi sur les eaux domestiques)

WSP : Water Safety Plan

UBA: Umweltbundesamt (administration fédérale de l'environnement)

UWB: Untere Wasserbehörde (autorités inférieures de l'eau)

US EPA : Agence pour la Protection de l'Environnement des Etats-Unis (United States Environment Protection Agency)

---

## Liste des tableaux

---

Tableau 1 : Propriétés chimiques du PFOA et du PFOS.....	6
Tableau 2 : Valeurs de régulation allemandes .....	21
Tableau 3 : Consommation d'EDCH de la population allemande par jour .....	23
Tableau 4 : Valeurs régulatrices élargies à l'ensemble des PFT .....	26
Tableau 5 : Valeurs réglementaires en vigueur .....	34

---

## Liste des figures

---

Figure 1 : Structure moléculaire du PFOA.....	4
Figure 2 : Structure moléculaire du PFOS.....	5
Figure 3 : Structure moléculaire d'un fluoro-télomère d'alcool.....	5
Figure 4 : Campagne de prélèvement en mars 2006 le long du Rhin.....	11
Figure 5 : Campagne de prélèvement en mars 2006 le long de la Ruhr.....	12
Figure 6 : Campagne de prélèvement en mars 2006 le long de la Möhne.....	13
Figure 7 : Concentrations internes en PFOA de la population de la région d'Ansberg 2 ans après l'épisode de contamination en PFT comparées à diverses études .....	31
Figure 8 : Comparaison des concentrations internes en PFOA, PFOS et PFHxS de la population d'Arnsberg par rapport à la population de référence .....	33
Figure 9 : Procédé Mülheimer .....	46
Figure 10 : Procédé Essener .....	47

# 1 Introduction

Une campagne initiée en Mars 2006 par l'Institut d'hygiène et de santé publique de l'Université de Bonn pour la recherche de composés toxiques persistants dans le Rhin et ses affluents dont les eaux sont utilisées majoritairement pour la production d'eau destinée à la consommation humaine (EDCH) dans le land de la Rhénanie du Nord-Westphalie, a montré la présence de concentrations très élevées en composés perfluorés. La présence de cette contamination a déclenché des réactions en cascade aux plans médiatique, scientifique et réglementaire. L'Allemagne s'est vue contrainte de prendre des mesures de gestion des risques pour répondre avant tout à la pression sociale dont la perception du risque très négative occultait le paysage politique de l'époque. Pour se laisser le temps d'investiguer en profondeur l'aspect toxicologique de ce risque, des recommandations d'ordre pragmatique ont été proposées au niveau fédéral à chacun des länders. Les données toxicologiques sont par la suite venues étayer ces mesures de gestion et ont pu poser le problème dans une perspective plus large, et pas seulement dans un questionnement national.

La France, qui n'a pas été confrontée à une telle situation, est moins avancée que l'Allemagne concernant la réglementation des émissions de ces composés dans l'eau. Une campagne nationale d'occurrence de ces produits dans les eaux a été conduite par l'Anses en 2010. Cette étude visait à dresser l'état de contamination des eaux, aussi bien souterraines que de surface, utilisées pour la production d'EDCH. Les PFT sont bien présents dans les eaux françaises même si les concentrations sont très en deçà de celles mesurées en 2006 dans le Rhin et ses affluents.

Dans un souci de partage et de collaboration scientifique, la France et l'Allemagne travaillent sur ce sujet de façon rapprochée. L'Anses voudrait s'appuyer sur les avancées initiées en Europe par l'Allemagne sur ce sujet et en parallèle, l'Allemagne est intéressée par techniques en matière d'élimination et de réduction de ces composés dans l'eau proposées par la France.

Le travail après une synthèse sur les PFOS vise à comparer les situations françaises et allemandes en matière de contamination des eaux et à envisager les mesures d'un point de vue technique mais également législatif qui s'imposeraient en France (approche allemande à valider entre autre).

## **2 Contexte et méthode**

### **2.1 Présentation de la structure d'accueil**

L'Institut d'hygiène et de santé publique de Bonn est un institut universitaire indépendant intégré au sein de l'université clinique de Bonn créé en 1872. Sa forme actuelle date seulement de 1958 où la microbiologie et l'immunité médicale se sont séparées de l'Institut d'hygiène.

Dans le domaine de l'hygiène et de la santé publique, l'institut couvre un large spectre allant de l'hygiène hospitalière, au contrôle de produits et de procédés de désinfection, aux méthodes analytiques chimiques et microbiologiques dans le domaine de l'eau, de la qualité de l'air intérieur, en passant par les vaccinations internationales et la médecine des voyages ainsi que l'hygiène dans le domaine de la restauration collective ainsi que la médecine environnementale. L'institut propose également des formations complémentaires, ponctuelles ou en continues, pour les médecins, les étudiants en médecine, les aides soignants, et le personnel en charge de l'hygiène en collectivité.

Le laboratoire est accrédité pour l'analyse de l'eau et des produits/procédés de désinfection. De plus, il est agréé pour les recherches microbiologiques et chimiques sur l'eau selon les exigences du règlement sur l'eau destiné à la consommation humaine de 2001 (TrinkwV 2001 c). Ces domaines de compétences portant également sur tous les types d'eaux alimentaires, l'eau de baignade et les eaux résiduaires urbaines et industrielles. Depuis Mai 2001, l'institut est centre de collaboration de l'OMS pour le management de l'eau et la communication des risques dans la promotion de la santé.

### **2.2 Les méthodes de travail et interlocuteurs**

Ce travail a consisté à rassembler des informations relatives à la contamination des eaux en PFT à partir des données allemandes et de l'expérience qu'ils ont acquises lors de l'épisode de pollution de 2006 dans la région du Hochsauerlandkreis. Pour ce faire, M. Exner ainsi que les experts ayant participé à la mise en place de la réglementation, la réalisation d'études toxicologiques et de biomonitoring par l'UBA et notamment de sa TWK au sein du BMU ont été questionnés. Pour les données locales au niveau du lieu de contamination, le LANUV et le MUNLV ainsi que les autorités locales en charge de l'application des lois sur les eaux domestiques (UWB) ont été contactés.

Par la suite, le parallèle avec la situation France a été réalisé en s'appuyant sur les résultats de la « campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine. Ressources en eaux brutes et eaux traités » du laboratoire d'hydrologie de l'Anses qui balaie l'ensemble des masses d'eau utilisé pour l'EDCH en France.

Enfin, les préconisations à mettre en place pour enrayer la diffusion de ces composés dans l'EDCH ont trouvé pour point de départ le rapport « Reine Ruhr. Zwischen Bericht » qui, sur le modèle de l'Allemagne, m'a permis de proposer des idées d'amélioration au niveau de la filière eau potable en France.

Pour achever ce travail , des contacts avec les structures allemandes suivantes ont été nécessaires :l'UBA, l'équivalent français du ministère de l'environnement, la Trinkwasserkommission, la commission sur l'eau, le MUNLV du land Nordrhein-Westfalen, ministère de l'environnement, de la protection de la nature, de l'agriculture et de la protection des consommateurs du land de la Rhénanie du Nord-Westphalie ; et en France :la faculté de médecine de Nancy et laboratoire d'hydrologie de l'Anses à Nancy.

### 3 Origine et devenir des PFT dans l'eau

#### 3.1 Présentation des PFT

Ces composés, appelés également alkyls perfluorés, sont des composés possédant une chaîne hydrogène-carbonée de longueur variable au niveau de laquelle les atomes d'hydrogène ont été entièrement (perfluoré) ou partiellement (polyperfluoré) substitués par des atomes de fluor.

Ces composés peuvent être classés en deux groupes :

- Les perfluoralcane (PFC), à chaîne courte allant de 1 à 6 atomes de carbone, de faibles poids moléculaires et qui, dans les conditions normales, sont à l'état gazeux. Ils sont essentiellement utilisés comme fluide de refroidissement.

Ces composés ont une longue durée de vie dans l'atmosphère et peuvent participer à l'effet de serre. Ils sont toutefois produits en petites quantités pour des domaines bien spécifiques (LGL, 2009).

- Les tensioactifs perfluorés (PFT) pour lesquels il est possible de distinguer :
  - o des composés à chaîne moyenne allant de six à douze atomes de carbone. A température ambiante, leur état est liquide et ils sont thermiquement et chimiquement très stables. Certains de ces composés comme les PFOS et PFOA possèdent des propriétés tensioactives,
  - o les fluoropolymères, grosses molécules à chaîne longue. A température ambiante, leur état est solide. Ils sont thermiquement et chimiquement très stables. Leur principal représentant est le PTFE,
  - o les polymères fluorés dont la chaîne principale est non fluorée mais possédant des nombreuses ramifications à chaînes fluorées (Schulte, 2010).

Les principaux alkyls perfluorés trouvés dans l'eau, sont les PFT à chaîne moyenne présents à l'état liquide à la surface de la terre. Trois principales sous familles sont représentées :

- les carboxylates d'alkyls perfluorés (PFCA) dont l'extrémité de leur chaîne carbonée possède une fonction carboxylique avec pour principal représentant l'acide perfluorooctanoïque (PFOA).

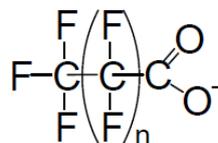
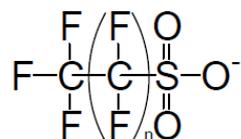


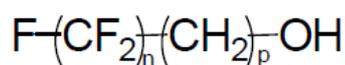
Figure 1 : Structure moléculaire du PFOA

- les sulfonates d'alkyls perfluorés (PFAS) dont l'extrémité de leur chaîne carbonée possède une fonction sulfonate avec pour principal représentant le sulfonate de perfluorooctane (PFOS).



**Figure 2 : Structure moléculaire du PFOS**

Les fluoro-télomères sont également à considérer. Ils possèdent une chaîne perfluoro-carbonée de longueur variable, généralement de petite taille (2 atomes de carbone le plus souvent) majoritairement linéaire, avec en fin de chaîne un carbone comportant de deux atomes d'hydrogène et une fonction dont les sous-catégories sont les suivantes: les alcools (FTOH), les oléfines (FTO), les iodures (FTI), les sulfonates (FTS), les acrylates (FTA), les cétones (FTK), les aldéhydes, les époxydes (Anses, 2011, Fricke and Lahl, 2005). Du fait de la taille de leur chaîne carbonée, ce sont des composés volatils qui peuvent se disperser très facilement dans l'environnement.



**Figure 3 : Structure moléculaire d'un fluoro-télomère d'alcool**

### 3.2 Domaine d'utilisation et intérêt :

Par leur grande résistance vis à vis des contraintes thermiques et chimiques, ainsi que vis à vis des rayonnements UV et de l'altération mécanique, de leurs propriétés à répulser aussi bien l'eau que les corps gras et les impuretés, les PFT sont utilisés dans de nombreux domaines industriels. Leur principal emploi se fait au niveau de la modification de propriétés de surface de certains matériaux, dans l'industrie papetière pour la chimie spécialisée et en tant que lubrifiant.

Pour l'année 2000, l'OCDE recense en 2005 les domaines suivant utilisant des substances à basses de PFOS :

- imprégnation de surface comme les textiles, les tapis ou le cuir
- couverture de papier ou de carton résistant à l'eau et aux graisses
- tensio-actifs pour les surfaces nettoyables ou de manutention
- utilisation dans les laques et moyens de coloration
- utilisation pour la fabrication des mousses anti-incendie
- utilisation dans la fabrication de films, papiers photos et plaques dans l'industrie de la photographie
- utilisation dans les industries aéronautiques

- dans le cadre de manutention de surface métallique
- dans une moindre mesure pour le matériel médical, les substances anti-incendie, et les pesticides contre les fourmis et les cafards (LGL, 2006).

Contrairement au PFOS, le PFOA n'est pas utilisé directement mais entre dans le procédé de fabrication de fluoro-polymères en tant qu'émulsifiant. Il est donc rejeté dans l'environnement en tant que sous-produit de procédé ou de dégradation de produits à base de fluoropolymère (LGL, 2006). Les PFOA interviennent notamment pour la production de PTFE et PVDF qui sont utilisés dans les produits industriels et de consommation, dans l'industrie électronique, chimique et de construction.

Les fluoro-télomères d'alcool sont utilisés comme précurseurs dans la synthèse de polymères fluorés qui sont par la suite utilisés avec la même fonction que le PFOS. La production mondiale entre 2000 et 2002 s'élevait à 5000T.

L'OCDE liste 853 PFT et 369 composés susceptibles de se retrouver sous formes de PFOS ou PFOA. Téflon®, Gore-Tex®, Scotchgard®, Stainmaster® et SilverStone® sont 5 des marques les plus connues dissimulant des PFT (UBA, 2009). Parmi les PFT à longues chaînes, le plus utilisé est le polytétrafluoroéthylène PTFE, connu sous le nom commercial de Téflon. Mise au point par l'entreprise DuPont en 1938 (Plunkett), il fût produit à partir de 1941 et pris le nom de Teflon en 1942. Il s'agit d'un polymère thermoélastique avec une grande linéarité et un relatif haut degré de cristallinité (60%) ainsi qu'une température de fusion de 327°C. Très déformable, il possède également une très forte résistance chimique. A partir d'une température de 360°C, une dégradation thermolytique débute pouvant conduire à la formation de gaz toxiques (entre 360 et 382°C sont entre autre émis du TFE, HFP, c-OFB, TFA, DFA, MFA et PFOA)(LGL, 2006)

### 3.3 Propriétés chimiques

Les propriétés physico-chimiques des deux principaux représentants sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau 1 : Propriétés chimiques du PFOA et du PFOS**

propriétés	PFOA	PFOS
$K_{ow}$	Non mesurable	Non mesurable
pKa	3.8	-3.27
Tension de vapeur à 20°C	70 Pa	$3.3 \cdot 10^{-4}$ Pa
Solubilité	$3.4-9.5 \text{ g.L}^{-1}$	$5.2 \cdot 10^{-1} \text{ g.L}^{-1}$
$K_d$ sol/eau	0.21	35.1
Facteur de Bioconcentration (BCF)	3.2 (poisson)	10964 (poisson)
Constante de Henry	$4.6 \cdot 10^{-6} \text{ atm.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-9} \text{ atm.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire	414	500

Il faut noter que la liaison carbone-fluor est une liaison très forte qui demande une énergie considérable pour être rompue (484 kJ/mol). Ceci lui confère une stabilité

importante et explique pourquoi les PFT sont si persistants dans l'environnement (UBA, 2009). Cette force augmente avec le nombre de fluor autour de l'atome de carbone dont l'énergie de liaison peut atteindre 531 kJ/mol. Les PFT résistent à l'action des bases ou des acides, aux hautes températures, aux réactions d'oxydoréduction, à la photolyse et à la biodégradation. Seule l'incinération peut détruire le PFOS.

Pour minimiser leur encombrement stérique, les PFT adoptent une configuration spatiale en fonction de la longueur de leur chaîne perfluorée : pour une chaîne inférieure à 9 carbones perfluorés, la configuration est en zigzag, pour une chaîne supérieure à 12 carbones, elle prend une forme hélicoïdale. Cette géométrie combinée à la structure moléculaire des PFT est unique dans la nature et leur confère une extrême stabilité dans l'environnement.

Les fluoro-télomères ont une volatilité qui décroît avec le nombre d'atomes de carbone. Le PFOA (2.7 Pa) et son sel d'ammonium possèdent une très faible pression de vapeur saturante ( $0.8 \times 10^{-4}$  Pa). Leur évaporation est donc négligeable. Leur absorption sur des supports organiques est faible et leur mobilité dans le sol élevée. Le compartiment cible de ce composé semble être l'eau (Schulte et al., 2006).

De plus, les PFT sont plus efficace que n'importe quel autre surfactant pour réduire la tension de surface. Comme tout tensioactif, les PFT sont constitués d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. Mais contrairement aux tensioactifs classiques, leur queue est également lipophile (Bundesverband Technischer Brandschutz, 2009). Cette propriété amphiphile permet une forte réduction de la tension de surface dans l'eau, plus forte que celle permise par leur analogue carbonohydrogénés. En contact avec des graisses et de l'eau, ils forment alors une troisième phase. Le coefficient de partage octanol-eau (Kow) est donc impossible à mesurer. Cette propriété confère également une grande efficacité aux mousses anti-incendie à émulseurs polyvalents : Les mousses engendrées agissent non seulement par étouffement du feu mais aussi en donnant naissance par décantation à un film aqueux flottant qui limite l'évaporation. Elles résistent par ailleurs à sa contamination (pénétration dans le liquide en feu avant de s'étaler, imprégnation avec le produit qui leur donnent un caractère partiellement combustible). Elles permettent aussi de combattre les feux de liquides polaires (acétones, alcools.que ne peuvent combattre les mousses classiques du fait de leur affinité avec l'eau) (INERIS, 2005).

Le sel potassique de PFOS a une solubilité moyenne dans l'eau ultra-pure de 680 mg/L. Comme il s'agit d'un acide fort, il est sous forme ionique dans l'eau à pH neutre et peut établir des liaisons ioniques avec des cations présents. Ceci entraîne une diminution de sa solubilité qui passe de 370 mg/L dans une eau continentale à 12,4 mg/L dans une eau de mer. Le pKa du PFOA oscille entre 0 et 3,8. Dans les

sédiments, les sols et les eaux continentales, le pH étant rarement inférieur à 6. Le PFOA est principalement sous sa forme anionique (Anses, 2011).

### **3.4 Comportement dans l'environnement et présence dans les différents réservoirs**

Les PFT sont des composés d'origine anthropique uniquement. se retrouvent dans de nombreux réservoirs comme l'eau, l'atmosphère, les sols, les tissus animaux (foie, reins, thyroïde) ainsi que dans les fluides corporels humains (sang). Considérés comme POPs (Persistant organic pollutants), ils ne dégradent pas par photolyse, hydrolyse ou par réaction d'oxydo réduction ; ils ne sont pas sensibles à la dégradation par voie biologique aussi bien en anaérobie qu'en aérobie. La demi-vie du PFOS dans l'atmosphère est de 114 jours, dans les écosystèmes aquatiques de plus de 41 années pour une dégradation par hydrolyse et de 3.7 années pour une dégradation par photolyse. Les PFOA présente des valeurs identiques (LGL, 2006). Les PFOS et les PFOA sont considérés comme composés ultimes des PFT (Fricke and Lahl, 2005).

Dans l'environnement, les PFT sont présents majoritairement sous forme d'anions libres. Ils sont alors très solubles dans l'eau. De plus, possédant une pression de vapeur saturante et un coefficient de partage eau/air très faibles, celle-ci constitue également leur réservoir ultime où ils se situent généralement à la frontière de phase ou sous forme de micelles. Le lessivage des sols contaminés mais aussi l'infiltration au niveau des berges sablonneuses le long des fleuves peuvent également entraîner une contamination au niveau des eaux souterraines. A proximité des industries, les eaux résiduaires, et à proximité des habitations, les eaux usées domestiques, y participent également.

Par leur charge négative, ils bénéficient d'un fort pouvoir électrostatique et se lient facilement avec les protéines dans les matrices biologiques ou sur les surfaces minérales chargées positivement des sols ou des sédiments. Les PFAS en comparaison avec les PFCA possèdent un coefficient de sorption beaucoup plus élevé. Ainsi pour sur un sol sablo-argileux, le PFOS aura un fort coefficient d'adsorption ( $K_d$  35,1) alors que celui du PFOA sera faible ( $K_d$  0,21). Également dans les systèmes aquatiques, le PFOS présente un coefficient de bioconcentration plus fort que le PFOA.

Dans l'atmosphère, une équipe de chercheurs canadiens estime leur concentration essentiellement sous forme d'alcools de fluoro-télomères, dans l'air au dessus de l'arctique, entre 2,8 et 29  $\text{pg}/\text{m}^3$  d'air. Une autre étude montre que les concentrations dans l'air intérieur seraient 30 à 570 fois plus élevées que celles relevées à l'extérieur.

Les sulfonamides perfluorés (FOSA) et les sulfonamides d'éthanol perfluorés, synthétisés à partir de PFOS, ainsi que les fluoro-télomères sont mondialement détectables. Ils se retrouvent sous forme résiduelle dans les produits de consommation

comme les tapis, les fibres, le capitonnage...et émettent par dégradation biotique ou abiotique des composés à base de PFOS et PTOH dans l'air ambiant. Il s'agit ici de composés non chargés et très peu solubles dans l'eau. Leur volatilité est cependant comparable avec celles du PFOA et du PFOS. Par leur hydrophobie, ces composés ont fortement tendance à s'absorber sur les substrats organiques du sol.

Les composés perfluorés non polaires sont toutefois moins persistants dans l'environnement et peuvent être dégradés dans l'atmosphère ou de façon biologique. La dégradation des sulfonamides d'éthanol perfluorés conduit à la formation de PFOS en passant par l'état de sulfonamides. Les fluoro-télomères sont quant à eux dégradés en PFOA. Dans ce cas, il s'agit soit d'une dégradation biologique par  $\beta$ -oxydation ou bien d'une dégradation atmosphérique conduisant également à la formation de PFNA. De par le mécanisme de dégradation de leurs précurseurs, le PFOS et le PFOA sont souvent retrouvés loin de leur source d'origine. Les sulfonates d'alkyl perfluorés (PFOS et PFDS) sont détectables dans les eaux usées et les lixiviats de décharges. D'après des modèles de dégradation biologique, la formation de PFOS et PFOA à partir de précurseurs est considérable. A partir de simulations, sur 171 substances perfluorées testées 109 peuvent donner des précurseurs à la formation de sulfonates d'alkyl perfluorés (dont 46 précurseurs du PFOS) et 61 peuvent donner des précurseurs à la formation de carbonates d'alkyl perfluorés (dont 29 précurseurs du PFOA). De plus, les PFOA peuvent être libérés de substances contenant du PTFE (téflon) par pyrolyse, notamment lors de brûlages de déchets.

Après émission directe ou par formation à partir de précurseurs, les PFT, PFOS et PFOA, s'accumulent dans les milieux aquatiques et terrestres chez les êtres vivants. Contrairement aux composés organohalogénés, ils ne s'accumulent pas dans les graisses mais sont seulement associés à des protéines dans le foie ou le sang par exemple. Il peut y avoir bioconcentration dans les systèmes aquatiques ou bien biomagnification tout au long de la chaîne alimentaire. En laboratoire une bioconcentration de PFT chez les truites arc-en-ciel est détectable. Il y a toutefois des différences importantes entre les PFT de longueurs de chaînes différentes et entre les carbonates et les sulfates d'alkyl perfluorés (LGL, 2006).

## **4 Episode de contamination dans le Hochsauerlandkreis en 2006 : le contexte d'un problème émergent**

En 2004, les PFOS étaient les PFT prépondérants dans les fleuves allemands avec des teneurs moyennes allant de 0,002 à 0,043 µg/l environ. Dans la Ruhr, les concentrations mesurées se situaient en moyenne à 0,043 µg/l pour le PFOS et à 0,004 µg/l pour le PFOA. Les teneurs n'étaient donc pas inquiétantes, les concentrations en PFOS se trouvant dans les gammes de concentrations rencontrées de nos jours hors épisode de pollution (Bergmann, 2009).

### **4.1 la crise allemande**

#### **4.1.1 Découverte de la contamination**

Dans le cadre d'une étude de grande ampleur sur l'état des masses d'eau de la région Rhénanie du Nord Westphalie concernant notamment l'occurrence de substances à longue durée de vie dans le Rhin et ses affluents, l'Institut d'Hygiène et de Santé Publique de l'université de Bonn a détecté en mars 2006 de fortes teneurs en PFT à la confluence de la Ruhr avec le Rhin. Des recherches systématiques ont donc été entreprises par la suite jusqu'au cours supérieur de la Möhne. Sur une courte portion, des concentrations jusqu'à 50 fois supérieures à celles trouvées dans le Rhin ont été détectées au niveau du fleuve Möhne et de son bassin versant, concentrations diminuant en suivant son cours, puis lors de son déversement dans la Ruhr et de la Ruhr dans le Rhin. Les carbonates d'alkyl perfluorés les plus souvent rencontrés étaient les PFT, notamment le PFOA avec une concentration allant jusqu'à 1150ng/l et en général jusqu'à deux fois plus que celles mesurées dans l'Elbe (6.8ng/l) à proximité des villes et bien supérieures à celles mesurées dans un ruisseau de Tokyo (154-192ng/l) (Schulte, 2006).

#### **4.1.2 Campagne de prélèvements**

Lors de cette campagne, 12 composés perfluorés ont été mesurés, à savoir le PFBuA, le PFPeA, le PFHxA, le PFHpA, le PFOA, le PFNA, le PFDA, le PFUnDA, le PFDoDA, le PFBS, le PFHxS, et le PFOS.

Sur 38 échantillons d'eau prélevés dans Rhin et une sélection de ses affluents au niveau de leur confluence avec celui-ci. Parmi les molécules, le PFOA n'a pas été détecté dans 13 échantillons et 4 échantillons ont présenté des concentrations en PFOA inférieures à 2ng/l, soit en dessous de la limite de quantification. Les points de prélèvements où du PFOA a été détecté à une concentration supérieure à 2n/l sont présentés dans la carte suivante :

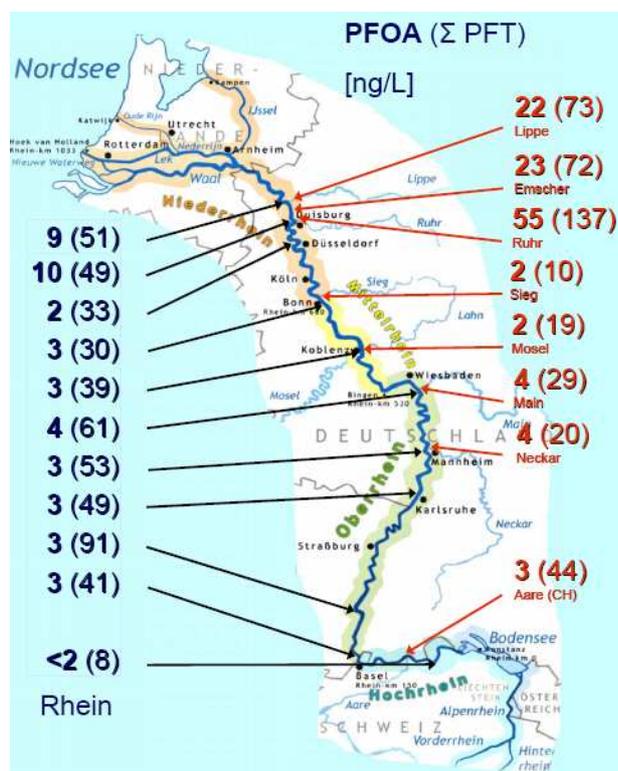


Figure 4 : Campagne de prélèvement en mars 2006 le long du Rhin

Au niveau du Rhin, des valeurs en PFOA comprises entre la LOD à Neuhausen et 9ng/l à Duisburg ont été retrouvées, en PFOS de la LOD à 26ng/l et en PFBS de la LOD à 46ng/l à Breisach. La somme de tous les PFT aux points d'échantillonnage était inférieure à 100ng/l. Le PFNA, le PFDA, le PFUnDA, le PFDoDA et le PFHxS ont été détectés à des concentrations très faibles (inférieures à la LOD).

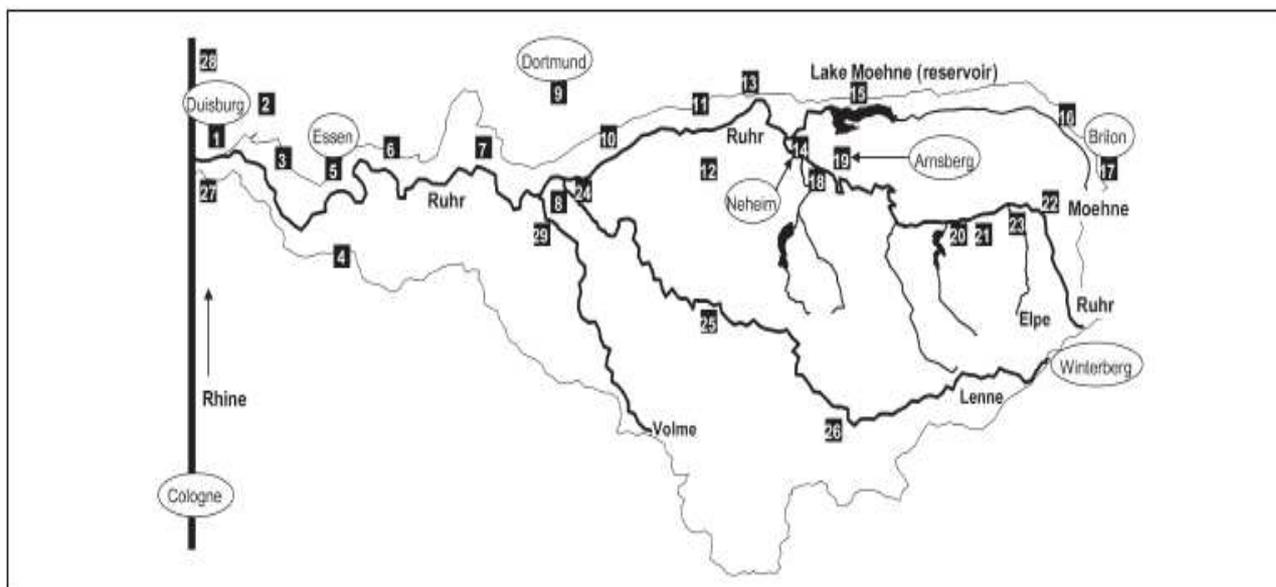
Au niveau de la Ruhr (confluence avec le Rhin à Duisburg), le PFOA était le composant majoritaire avec une concentration s'élevant à 48 ng/L, suivi par le PFPeA à 18 ng/L, par le PFHxA à 12 ng/L, puis le PFBS à 9 ng/L et enfin le PFOS à 5 ng/L. La somme de tous les PFT quantifiables s'élevait à 94 ng/L.

Au niveau de la confluence de la Lippe avec le Rhin, la somme de tous les PFT quantifiables s'élevait à 59 ng/L avec pour composant majeur le PFOA (21 ng/L), suivi par le PFHxA (20 ng/L), le PFPeA, le PFOS et le PFBS.

Au niveau de la confluence de la Emscher, la somme de tous les PFT quantifiables s'élevait à 57 ng/L. Le composant majeur était lui aussi le PFOA (22 ng/L), mais suivi cette fois ci par le PFOS (18 ng/L) et le PFHxA, puis le PFBS, le PFPeA et le PFHPA.

Deux canaux faisaient d'exception (le canal Rhin-Herne et le canal Wesel-Datteln) avec une somme en PFT quantifiable respective de 178 ng/L et de 152 ng/L. Le composant majeur était le PFHxA dans les deux cas, suivi par le PFOA, le PFPeA (dans la même gamme de concentration) et le PFBS (Skutlarek, 2006).

22 échantillons ont également été prélevés dans la Ruhr et ses affluents. Parmi eux, le PFOA n'est pas été détecté dans 5 échantillons. Les points de prélèvement figurent sur le graphique suivant :



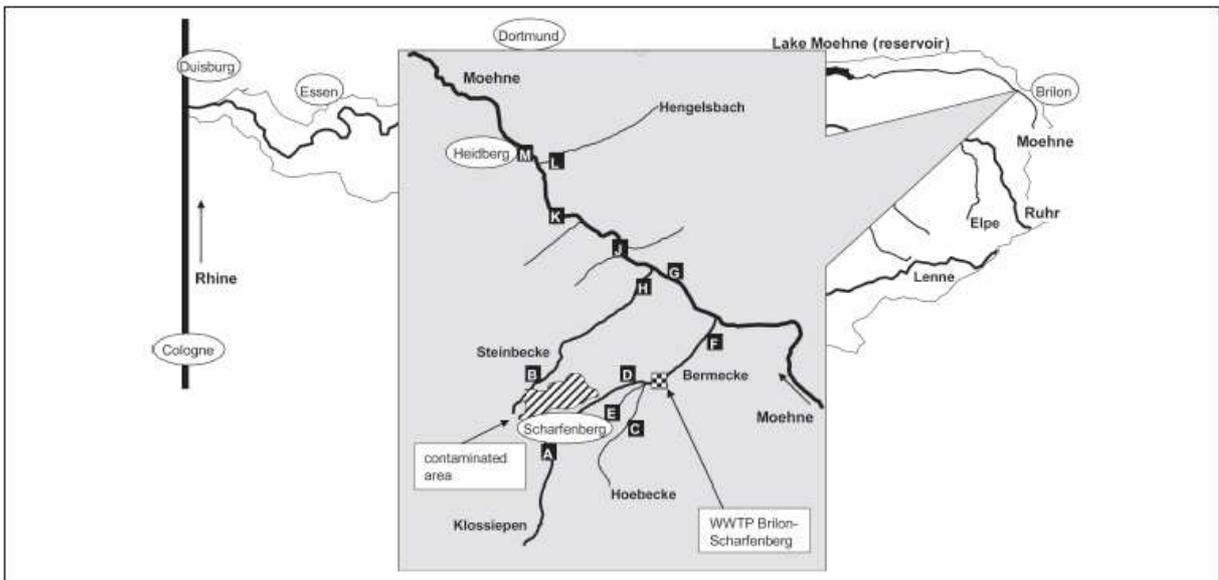
**Figure 5 : Campagne de prélèvement en mars 2006 le long de la Ruhr**

Au niveau de Meschede-Wehrstapel, la somme des PFT quantifiables dans la Ruhr s'élevait à 446 ng/L, où les 3 composés majoritaires étaient le PFPeA avec une concentration mesurée de 167 ng/L, suivi par le PFOA à 139 ng/L et le PFHXA à 120 ng/L.

La somme la plus élevée en PFT a été trouvée au niveau de Heidberg dans la Möhne. La concentration était de 4385 ng/L avec pour composant majeur le PFOA (3640 ng/L), suivie par le PFHXA (247 ng/L), le PFOS (193 ng/L), le PFHpA (148 ng/L) et le PFPEA (93 ng/L). Le PFBS et le PFBuA ont aussi été détectés mais à des concentrations inférieures à la LOQ.

Le lac Möhne, avec un volume d'environ 134,5 millions de m<sup>3</sup>, a lui aussi été contaminé en PFT (somme des PFT égale à 822 ng/L). Le composant majeur retrouvé à ce niveau était le PFOA, suivi par le PFHXA. Les concentrations des autres composants variaient entre 17 et 27 ng/L ce qui confirmait un état de pollution identique à la Möhne (Skutlarek, 2006).

12 échantillons ont été prélevés plus à l'amont dans la Möhne et sur ses affluents au niveau du secteur de Brilon-Scharfenberg. Le PFOA n'est pas été détecté dans 3 échantillons. Les points de prélèvement sont présentés sur le graphique suivant :



**Figure 6 : Campagne de prélèvement en mars 2006 le long de la Möhne**

Après la confluence de la Möhne avec la Ruhr au niveau de la ville de Arnsberg-Neheim, la somme des PFT quantifiables s'élevait à 272 ng/L (au niveau de Schwerte). Le composé majoritaire était le PFOA avec une concentration de 177 ng/L, suivi par le PFPeA à 28 ng/L et par le PFHxA à 25 ng/L. Le PFOS, le PFBuA et le PFBS ont également été retrouvés avec des concentrations respectives de 14 ng/L, de 10 ng/L et de 18 ng/L. Le PFHpA n'a pas été détecté (Skutlarek, 2006).

Parallèlement, 21 échantillons d'EDCH ont été prélevés dans différentes communes alimentées en eaux potables par la Ruhr. Parmi eux, le PFOA n'est pas été détecté dans 3 échantillons. Les valeurs les plus hautes ont été trouvées à Neheim. Le composant majeur était le PFOA avec une concentration de 519 ng/L, suivi par le PFHPA à 23 ng/L et par le PFHXA à 22 ng/L. L'eau potable de Neheim provenait de la rivière Möhne, après filtration par les berges verticalement ou induite au travers de la berge par pompage. Tous les autres échantillons d'eau potable analysés, à l'exception de ceux de Duisburg-Alt, de Hamborn, de Ruethen, de Brilon, de Plettenberg, de Lennestadt et de Duisburg-Wedau, proviennent d'eau de la Ruhr traitée (Skutlarek, 2006).

Dans les prélèvements, le PFOA atteignait des concentrations correspondant à 50 voir à 80% du total de tous les PFT détectés. Dans l'EDCH du Hochsauerlandkreis, une concentration en PFOA de 0.56µg/l a été trouvée. Il s'agissait donc bien du composé majoritairement retrouvé. En second, le PFOS arrivait avec des valeurs toutefois bien inférieures (Schulte, 2006).

#### 4.1.3 Identification de la source

En remontant vers les fortes concentrations du cours supérieur de la Möhne, la source principale de contamination a été localisée dans un secteur agricole près de Brilon-Scharfenberg. Dans ce secteur, les composés perfluorés ont ruisselés dans deux petits ruisseaux, le Steinbecke et le Klossiepen. La confluence du Klossiepen avec le Bermecke et le Hoebecke près de l'usine de traitement des eaux usées de Brilon-Scharfenberg a par la suite contaminé le Bermecke. Les couches supérieures de sol de ce secteur montraient une concentration en PFT à une valeur supérieure à 0.676 mg/kg. La contamination de la rivière Möhne a donc commencé à la confluence avec le ruisseau Bermecke, tandis que la deuxième pollution, plus sévère est arrivée avec la confluence du Steinbecke quelques kilomètres en aval . Cela a conduit à la pollution successivement du Lac Möhne et de la Ruhr ainsi que des eaux potables correspondantes.

La contamination serait due à l'emploi d'un mélange de déchets re travaillés avec des boues de STEP utilisé en tant qu'engrais sur des surfaces agricoles et forestières. Epanché sur les champs, les PFT se seraient écoulés dans la rivière par lessivage des sols par la pluie et auraient pu atteindre le sous-sol par infiltration.

Selon les autorités de la Rhénanie du Nord-Westphalie, le mélange proviendrait d'une usine de production d'intrants de la firme GW Umwelt implantée à Brochen sous la dénomination commerciale de « Terrafarm ». Pour la production du mélange, des boues d'épuration provenant d'industries agroalimentaires ont été importées de Belgique. Ces boues seraient la source de contamination en PFT. Une teneur de 650µg/kg de M.S. en PFOA et une teneur de 8600µg/kg de M.S. en PFOS ont été identifiées dans cet engrais (Kraft et al., 2007). Par contre, l'origine de la contamination de ces boues n'a pas pu être déterminée avec exactitude.

Le mélange de déchet « Terrafarm » contaminé au PFT a été livré dans 3 Länder : la Rhénanie du Nord-Westphalie, la Hesse et la Basse-Saxe. Dans les bassins versants de la Möhne et de la Rhur, 27 700 tonnes d'engrais ont été dispersés sur 800 sites agricoles entre 2000 et 2006, plus de 53 000 tonnes sur plus de 1 300 sites dans la seule région de Rhénanie du Nord Westphalie (Delsen et al., 2007).

Le ministère de l'environnement du land NRW a identifié comme source principale de contamination des eaux, une surface de 10m<sup>2</sup> dans le Hochsauerlandkreis (Brilon/Scharfenberg) (Deutscher Bundestag, 2006) avec une teneur de 6300µg/kg de M.S. correspondant à la somme PFOA+PFOS (Bergmann et al.).

Cette contamination s'est retrouvée par la suite dans l'EDCH dans la région sud de la Rhénanie du nord. L'EDCH est essentiellement produite en captant l'eau des fleuves

ou après filtration par la berge sous l'effet du pompage. La détectabilité de PFT était donc prévisible (Schulte, 2006).

En comparant les résultats pour les eaux de surface de la Ruhr et les EDCH correspondantes, des valeurs comparables ont été retrouvées. Les concentrations dans les 2 deux types d'eau décroissaient dans la direction du flux de la rivière Ruhr de l'est à l'ouest, ce qui s'explique par un effet de dilution à la confluence des tributaires plus ou moins contaminés comme la Lenne ou la Volme. Ce parallélisme indiquait que les étapes de traitement des eaux n'éliminaient pas efficacement les composés perfluorés, bien qu'environ 50 % des filières de potabilisation approvisionnant de l'eau potable à partir de l'eau de la rivière Ruhr qui est obtenue par apport d'eau de surface sur des dispositifs filtrants reconstitués (Skutlarek, 2006), soient équipés de filtres à charbon actifs.

#### **4.1.4 Mesures de « dépollution » mises en place :**

La dépollution comprend la récupération des eaux d'infiltration au moyen d'un système de drainage et leur traitement sur filtre à charbon actif. La surface cultivée contaminée sur environ 2 ha par des PFT près de Rùthen a été décontaminée par décapage et apport de sol propre échange de sol et stockage du sol contaminé dans une décharge autorisée (MUNLV, 2009).

Parallèlement, de l'eau en bouteille a été distribuée aux femmes enceintes et aux jeunes enfants sur de la ville de Neheim (environ 30.000 habitants) sur juin/juillet 2006.

A partir de Juin 2006, des analyses de routine pour mesurer le PFOA et le PFOS ont été mises en œuvre, l'analyse de routine des autres PFT, incluant les composés ramifiés („g-PFOA“, „g-PFOS“), est venue s'y ajouter seulement à partir d'octobre 2007 (Bergmann, 2009) .

Depuis Juillet 2006, l'utilisation d'un système de filtration sur charbon actif a été installé pour décontaminer l'eau potable de Neheim, avec un changement nécessaire du charbon après 6 mois. Parallèlement, les eaux fortement contaminés au niveau des points de captage de la Möhne ont été mélangées à des eaux indemnes de pollution pour diluer les concentrations en PFT.

Depuis Janvier 2007, l'utilisation système de filtration sur charbon actif pour traiter l'eau issue de la zone la plus contaminée dans le bassin versant de la Möhne a été mis en place après drainage de la zone (Exner et al., 2007).

## **4.2 Les décisions prises à chaud : mise au point de valeur de régulation**

Le décret sur l'eau de 2001 (TrinkwV 2001) ne comportait aucune valeur de régulation pour le PFOA et les PFT. L'Allemagne ne pouvait pas se tourner vers l'international car aucune régulation n'avait été entreprise dans aucun autre pays. L'administration de la santé du Hochsauerlandkreis a donc chargé la TWK du ministère fédéral de la santé rattaché à l'UBA d'évaluer la valeur limite en PFT et plus particulièrement en PFOA tolérable dans l'EDCH pour garantir la santé des consommateurs pour une exposition vie entière.

Cinq valeurs ont ainsi vu le jour dans la réglementation allemande pour combler ce vide législatif. Proposées par l'UBA et sa TKW à titre de recommandations, ces valeurs n'ont pas d'obligation juridique. Elles sont cependant considérées (au sens juridique) comme des valeurs applicables préférentiellement tant qu'une contre expertise valable ne s'est pas présentée: une valeur guide (LW), une valeur d'orientation sanitaire (GOW), une valeur de prise de mesure immédiate (MW), une valeur de prise de mesure immédiate sur principe de précaution (VMW) et une valeur de précaution générale (VWa). Leur définition est détaillée en Annexe 6.

Immédiatement après les résultats de 2006, les données toxicologiques de la UBA concernant le PFOA et le PFOS ont été jugées insuffisantes. Le PFOA et le PFOS étaient alors considérés comme des substances partiellement évaluables d'un point de vue toxicologique. Les données concernant les autres PFT étaient quand à elle totalement manquantes. Les recommandations de l'UBA de mars 2003 dans « évaluation sanitaire de la présence de composés partiellement ou non évaluable dans l'EDCH », partie 3.1 , prévoyait pour de tels cas, l'application de valeurs régulatrices, telle que la GOW et les VMW associées.

Selon le « Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts » de l'OCDE et le « Draft Risk Assessment » de l'US EPA, ni le PFOA ni la PFOS ne possèdent de potentiel génotoxique primaire, ce qui signifie qu'ils n'endommagent pas directement l'ADN. Cependant une génotoxicité secondaire, conduisant à une aberration chromosomique et à une polyploïdie, est à attendre lors que les concentrations tests ont une action cytotoxique. Une étude récemment publiée (Yao und Zhong, 2005) semble confirmer cette hypothèse également pour des concentrations en dessous des concentrations cytotoxiques. Le mécanisme d'action serait le même que celui des phtalates ou des bromates et s'effectuerait par la prolifération de péroxisomes et l'augmentation de la libération de radicaux libres. D'autres actions génotoxiques secondaires ont été observés pour le PFOA et réside en l'induction ou la suppression des différents gènes du métabolisme lipidiques, glucidiques et protéiques, de gènes de l'adhésion cellulaire, de la communication cellulaire, de la régulation hormonale, de la

croissance, de l'immunité et de contrôlant l'apoptose cellulaire (Guruge et al. 2006). Au niveau enzymatique, le PFOA et les autres PFT peuvent également bloquer le métabolisme lipidique. La génotoxicité secondaire du PFOA et/ou du PFOS et le potentiel cancérigène qui s'en suit chez les hommes n'est donc pas exclu avec certitude et ne peuvent pas être évalués à un degré quantifiable. Pour les composés ou groupes de composés faiblement à non génotoxiques, une GOW de 0.1µg/l était recommandée pour une exposition vie entière en prenant en compte la part des autres sources d'exposition. Elle a donc été appliquée vis à vis du PFOA, du PFOS et des autres PFT. Pour les composés fortement génotoxiques, il est alors nécessaire de diminuer la GOW à 0.01µg/l.

Pour des expositions plus courtes, une sécurité supplémentaire est proposée, basée sur des délais de dépassement tolérable d'un point de vue sanitaire (les „Vorsorge-Maßnahmewerte“, VMW). Les VMW suivantes sont valables pour la somme PFOA+PFOS et sont dérivées des « Maßnahmewert-Empfehlung » de l'UBA d'août 2003 après utilisation des facteurs d'extrapolation IF3 et IF10 de composés sans seuil.

- >0.1 à 0.6µg/l : tolérable jusqu'à 10 ans (VMW<sub>10</sub>)
- 0.6 à 1.5µg/l : tolérable jusqu'à 3 ans (VMW<sub>3</sub>)
- >1.5 à 5µg/l : tolérable jusqu'à 1 ans (VMW<sub>1</sub>)
- 5µg/l : valeur d'action pour mesure immédiate afin de diminuer la teneur en PFOA dans l'EDCH (VMW<sub>0</sub>)

Il convient de préciser que l'ensemble des sources de contamination ne sont pas encore connues. C'est pourquoi ces valeurs sont plus faibles que les valeurs scientifiques brutes. Malgré des données manquantes certaines, ces valeurs protègent les populations concernées en l'état actuel des connaissances selon le § 6(1) TrinkwV 2001. Les VMW sont également à prendre en compte dans le domaine de l'agroalimentaire.

Les nouveaux nés consomment 5 à 10 fois plus d'eau par kg de poids corporel par jour qu'un adulte. A partir de la VMW<sub>0</sub>, une valeur de prise de décision immédiate sur principe de précaution pour les nourrissons (Vorsorge-Maßnahmewerte für Säugling VMWs) de 0.5µg/l a vu le jour. Une eau contenant une concentration en PFOA supérieure à 0.5µg/l ne doit pas être utilisée pour la préparation de l'alimentation des nourrissons.

### **4.3 Recoupement avec les valeurs toxicologiques**

Lors de la contamination en 2006, le BfR a entrepris une évaluation des risques pour les PFT.

Des évaluations des risques concernant le PFOS et le PFOA ont déjà été publiées dans le passé aussi bien par des organismes nationaux (COT 2006, Health Canada 2004; KemI 2006, MAK 2006) qu'internationales (OECD 2002, U.S. EPA 2005, EFSA 2008). En particuliers, la publication du 21 juillet 2008 de l'EFSA au sujet des contaminants dans la

chaîne alimentaire, où était notamment résumé l'état des connaissances actuelles concernant la toxicologie relative au PFOS et PFOA.

#### **4.3.1 Toxicocinétique**

Le PFOS et le PFOA sont bien éliminés après ingestion orale. En modèle animal, 95% de la dose en PFOS et 93% de la dose en PFOA ont été résorbés après ingestion en une fois dans un laps de temps de 24h. Les deux composés sont faiblement lipophiles, sont hydrophiles et se lient aux protéines du sérum. De plus, ces composés tendent à s'accumuler dans le sang et le foie mais peu ou pas dans les tissus adipeux (Kennedy et al., 2004). Pour les deux, un transfert via le lait maternel a été montrée. Leur capacité à traverser la barrière placentaire est soupçonnée par des traces retrouvées dans le sang du cordon ombilical (Midasch et al., 2007; Völkel et al., 2008).

Le PFOS et le PFOA ne sont pas métabolisés chez les mammifères. En conséquence, leur élimination après ingestion peut, selon le processus, se réaliser sans dommage. Ce processus est alors un déterminant clé du point de vue de leur action biologique. La lente élimination qui en découle chez l'Homme est un point critique pour l'évaluation toxicologique de ces composés. En modèle animal, l'élimination a lieu par l'urine et les fèces, où l'excrétion rénale prédomine chez presque toutes les espèces utilisées (Hundley et al., 2006; O-ECD 2002). La demi-vie pour l'élimination des composés perfluorés est dépendante de la substance et de l'espèce, avec pour certaines espèces aussi une dépendance à l'âge et au sexe. Le PFOS est éliminé plus lentement chez les espèces utilisées que le PFOA.

#### **4.3.2 Toxicité aiguë**

La toxicité aiguë du PFOS et du PFOA est modérée.

Pour le PFOS chez les rats, la LD50 se situait à 251 mg/kg après ingestion orale et la LC<sub>50</sub> se situait à 5,2 mg/l après inhalation (OECD 2002). Pour le PFOA, la LD50 chez les rats se situait entre 430 et 680 mg/kg après ingestion et à 7000 mg/kg après application dermique. Après inhalation, la LC50 a été déterminée à 0.98mg/l (Kennedy et al, 2004). Conformément à l'actuelle classification et désignation européenne, le PFOA a été classé comme irritant pour les yeux (Commission of the European Communities, 2006).

#### **4.3.3 Toxicité sub-chronique et chronique**

Dans les études où l'ingestion de PFOS et de PFOA a été effectuée de manière répétée chez des différentes espèces, les effets primaires étaient l'hypertrophie et la

vascularisation du foie, la diminution du cholestérol dans le sérum, la diminution des triglycérides dans le sérum, la réduction de la prise de poids ou du poids et l'augmentation de la mortalité.

La NOAEL se situait pour le PFOS lors d'une étude de 26 semaines sur des singes *Cynomolgus* à 0,03 mg/kg de poids corporel/jour (Seacat et al., 2002) et pour le PFOA lors d'une étude de 90 jours sur des rats à 0,06 mg/kg de poids corporel/jour (Perkins et al., 2004).

#### **4.3.4 Génotoxicité**

Le PFOS a été prouvé non génotoxique dans différents systèmes-tests in vivo et in vitro (OECD 2002, EFSA 2008). In vitro, le PFOS a été prouvé non génotoxique avec des résultats négatifs pour des tests de mutagénicité sur bactéries, lors d'un test d'aberration chromosomique sur des lymphocytes humains avec ou sans ajout de système d'activation métabolique et lors d'un test sur la synthèse d'ADN supplémentaire chez des hépatocytes primaires de rats. In vivo, un test sur des micronoyaux de souris donnait également des résultats négatifs.

Le PFOA et son sel d'ammonium étaient également non génotoxiques lors de tests de génotoxicité in vivo et in vitro (Kennedy et al. 2004, EFSA 2008). Des tests de mutagénicité chez des bactéries et des cellules de mammifères ainsi qu'un test d'aberration chromosomique chez des lymphocytes humains avec ou sans ajout d'activateurs métaboliques se sont avérés tous négatifs. Des résultats positifs sont apparus après de très fortes concentrations cytologiques lors de deux tests d'aberration chromosomique chez des ovaires d'hamsters chinois mais cela n'a pas été considéré comme important d'un point de vue biologique (COT 2006, EFSA 2008). Un test in vivo sur des micronoyaux de souris présentait également des résultats négatifs.

#### **4.3.5 Cancérogénicité**

Le PFOS a induit un adénome du foie à partir d'une dose de 1.4mg/kg de poids corporel/jour chez des rats par voie orale lors d'une étude chronique (104 semaines) (OECD 2002, EFSA 2008). Chez un groupe exposé au PFOS une année entière et non exposé l'année suivante, une augmentation des adénomes de la thyroïde chez les animaux mâles en comparaison avec le groupe contrôle apparaissait. L'induction de tumeurs dans les autres tissus n'augmentait avec la dose. En se basant sur la toxicité non néoplasique vis à vis du foie chez des animaux mâles, la NOAEL de l'étude se situait à 0.5ppm correspondant à une dose d'environ 0.03mg/kg de poids corporel/jour. Les mécanismes qui conduisent à l'apparition de tumeurs ne sont pas encore connus. Il peut

tout de même être affirmé que l'effet cancérigène observé n'est pas fondé sur un mécanisme génotoxique.

Lors d'une étude chronique menée sur des rats par voie orale nourris avec du PFOA à une dose de 300ppm (13.6mg/kg de poids corporel/jour) sur deux ans, l'induction d'adénome du foie, du pancréas et des cellules de Leydig a augmenté comparativement avec le groupe contrôle (COT 2006 et EFSA 2008). Une autre étude chronique montrait également une augmentation de l'induction d'adénome des cellules de Leydig (COT 2006 et EFSA 2008). L'induction de fibroadénome au niveau des seins n'a pas augmentée de façon statistiquement significative par rapport aux valeurs historiques de contrôle et n'était pas dépendante de la dose. L'effet cancérigène du PFOA ne repose pas sur un mécanisme génotoxique et apparaît qu'à partir d'une valeur de base seuil. En particuliers, les tumeurs du foie débutent par l'activation du PPAR $\alpha$ . Pour les autres tumeurs, d'autres mécanismes sont en cours de discussion (Lau et al., 2007).

#### **4.3.6 Reprotoxicité**

Lors d'expérimentations animales, le PFOS et le PFOA n'altèrent pas les paramètres de la reproduction et ne conduisent pas à des effets tératogènes. Les deux substances agissaient en première ligne sur la diminution de la prise de poids après la naissance, de la durée de vie et des capacités à vivre du nouveau-né dans les 5 premiers jours après la naissance lorsque les femelles avaient été exposées étant enceintes (OECD 2002; EFSA 2008).

#### **4.3.7 Etudes épidémiologiques**

Les paramètres biochimiques susceptibles de provoquer des dommages au niveau du foie ou une altération du métabolisme lipidique, des changements hormonaux ou l'induction de tumeurs ont été recherchés. Aucune conclusion n'a pu être tirée dans la majorité des cas étant donné l'impondérabilité des méthodes employées dans les études (nombre d'échantillons insuffisant, limitations liées au facteur humain, problèmes de classification des expositions).

Dans l'ensemble, les recherches montrent que seules quelques relations entre les concentrations en enzymes du foie, la cholestérolémie, la concentration en HDL, en triglycérides ou en hormones dans le sang échantillonné et l'exposition au PFOS ou au PFOA ont pu être mises en évidence de façon statistiquement significative. Néanmoins les relations mises en évidence sont la plus part du temps non reproductives et sont quelquefois en contradiction avec les effets constatés dans les études animales (Fromme et al., 2008).

#### 4.3.8 Mise au point de la dose journalière admissible

Etant donné le manque de données concluantes des études épidémiologiques et des erreurs de relation dose-effet pour un nombre important d'études, la dose journalière admissible a été construite à partir de résultats d'expérimentations animales.

Selon le « Draft Risk Assessment » du PFOA de l'US EPA, certaines LOAEL et NOAEL sont disponibles. D'après une étude de 3 ans sur des mâles et des femelles rats exposés quotidiennement au PFOA, il résulte une LOAEL d'environ 15mg/kg de poids corporel. Au niveau d'une étude toxicologique concernant la reproduction (Génération F0 et F1 sur des rats), une LOAEL de 1mg/kg de poids corporel a été trouvée. Des effets adverses sur des singes Rhesus et Cynomolgus ont été observés pour une dose journalière de 3mg/kg de poids corporel (LOAEL) pour une exposition de 3 mois chez les Rhesus et de 6 mois chez les Cynomolgus. La plus petite NOAEL trouvée lors de ces études était de 0.1µg/kg de poids corporel par jour.

Suite à ces études, une DJA a pu être construite à partir de la NOAEL de 0.1mg/kg (limite inférieure du domaine comme variable de sortie (PoD = Point of Departure) pour le PFOA et le PFOS. Par l'utilisation d'un facteur d'extrapolation EFcd de 100 (10 x10 extrapolation du rat à l'homme et prise en compte de la variabilité entre les hommes) ainsi qu'un facteur supplémentaire de sécurité USF de 10 (pour compenser les demi-vies du PFOA dans l'organisme qui est bien plus important chez l'homme que chez le rat), il est obtenu une DJA de 0.1µg/kg de poids corporel pour tous les groupes de population.

En allouant à l'eau 10% de l'apport en PFOA par ingestion et en considérant une consommation d'eau de l'ordre de 2L par jour pour un adulte de poids moyen de 70kg, une valeur de guide LW tolérable pour une exposition vie entière de 0.3µg/l a été établie dans l'EDCH pour la somme PFOA+PFOS. Cette valeur est numériquement égale à la GOW recommandée par l'UBA en mars 2003 concernant les composés prouvés non génotoxiques. Les VMW ont ainsi été remplacées par des MW.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs actuellement en vigueur en Allemagne :

**Tableau 2 : Valeurs de régulation allemandes**

Types de valeurs	Abréviations	Valeur numérique
Valeur sanitaire d'orientation (qualité moyenne à atteindre sur le long terme pour le PFOA, le PFOS et les autres PFT)	GOW	≤0,1 µg/l
Valeur guide tolérable sur vie entière pour tous les groupes de population	LW	0,3 µg/l
Valeur de prise mesure immédiate sur principe de précaution pour les nourrissons	VMW <sub>s</sub>	0,5 µg/l
Valeur de prise de mesure immédiate pour les adultes	MW = VMW <sub>0</sub>	5 µg/l

(TWK, 2006)

#### **4.3.9 Voie d'exposition**

L'exposition professionnelle ne sera pas abordée dans ce rapport.

Concernant la voie orale, l'exposition peut avoir lieu via les aliments, l'ingestion de poussière et de particules du sol lors du transfert main-bouche ainsi que par contact direct ou indirect avec des produits de consommation travaillés avec des produits chimiques contenant du PFOS ou PFOA (tapis, meuble, textile).

Concernant l'inhalation, l'exposition peut avoir lieu via l'air intérieur ou extérieur et également, pour le PFOA seul, lors de l'utilisation de sprays d'imprégnation.

L'exposition dermique peut avoir lieu via le contact avec la peau de produits de consommation identiques à ceux pouvant occasionner une exposition orale par le transfert main-bouche.

A l'heure actuelle, il n'est pas possible d'affirmer que tous les chemins d'exposition sont connus. La part des différents chemins sur l'exposition globale aux PFOS et aux PFOA reste peu documentée et lorsqu'elle l'est, les données sont souvent contradictoires.

La part la plus importante en pourcentage est l'exposition orale (Trudel et al., 2008) avec une part alimentaire largement prépondérante, au moins chez les adultes (par le PFOS en scénario d'exposition élevée environ 80 %). Par contre, chez les jeunes enfants, le transfert main-bouche peut dominer. Pour le PFOA, une grande partie de l'exposition se fait via la migration de l'emballage des aliments (Trudel et al., 2008).

La comparaison des concentrations en PFOS et en PFOA dans une étude japonaise avec les concentrations retrouvées dans le sérum de la population locale montre que vivre dans un environnement fortement industrialisé laisserait supposer une autre source d'exposition que l'alimentation, qui n'a pas encore été identifiée avec précision (Kärrmann et al., 2008).

#### **4.3.10 Teneurs estimées en PFOS et en PFOA dans l'EDCH**

D'après les données du BVL, la moyenne et le percentile 95 de l'estimation supérieure de la teneur en PFOS dans l'eau du robinet seraient, respectivement, de 0,004 µg/kg et de 0,008 µg/kg. Selon l'étude de Trudel et al. (2008), elles se situeraient à 0,003 µg/kg et à 0,01 µg/kg, respectivement. Pour le PFOA, elles seraient de 0,02 µg/kg et de 0,13 µg/kg, respectivement, et d'après Trudel et al. (2008) de 0,04 µg/kg et à 0,20 µg/kg, respectivement.

#### **4.3.11 Quantités consommées**

L'EFSA utilise une valeur standard de 2L par jour pour la consommation d'EDCH. Côté allemand, la consommation de thé et de café a également été prise en compte étant

donné les quantités d'eau du robinet nécessaires à leur préparation et les concentrations en PFOA et PFOS non réduites lors du processus d'ébullition. Les quantités estimées consommées en Allemagne sont les suivantes :

**Tableau 3 : Consommation d'EDCH de la population allemande par jour**

	Consommateurs		
	%	Moyenne [g/jour]	Percentile 95 [g/jour]
EDCH	100%	1405.10	2746.04

#### 4.3.12 Estimation de l'exposition via l'EDCH

La valeur d'ingestion moyenne lors d'un repas allemand moyen se situe entre 2.30 et 3.69ng/kg de poids corporel/jour pour le PFOS, et entre 0.71 et 0.95ng/kg de poids corporel/jour pour le PFOA. Une consommation de grandes quantités de nourriture peut entraîner une ingestion jusqu'à 8,92 ng/kg de poids corporel/jour en PFOS et jusqu'à 2.07ng/kg de poids corporel/jour en PFOA selon les calculs de la BVL.

Jusqu'à présent, l'eau potable n'était pas prise en compte dans le calcul des expositions par ingestion. En raison des différences de réglementation, l'eau potable était considérée comme chemin d'exposition distinct.

Avec une ingestion moyenne via l'eau lors d'un repas type de 0.02 à 0.08ng/kg de poids corporel/jour, la valeur du PFOS se situe bien au dessous (jusqu'à un facteur 115) des quantités ingérées via les aliments, tant et si bien que l'EDCH participe peu à l'exposition globale en PFOS via l'alimentation. Il résulte ainsi une ingestion de PFOS globale, incluant l'EDCH, de 2.32 à 3.76ng/kg de poids corporel/jour lors d'un repas type avec des teneurs moyennes dans les aliments. Une forte consommation de nourriture avec des valeurs moyennes dans les aliments peut conduire à une ingestion de PFOS jusqu'à 8.97ng/kg de poids corporel/ jour et avec des valeurs élevées en PFOS jusqu'à 26.08ng/kg de poids corporel/jour en tenant compte de l'EDCH consommée. Le pourcentage de contribution de l'eau potable à l'exposition globale via l'alimentation estimé par les données émises par le BVL se monte à 0.9%. Cette valeur se situe dans le même ordre de grandeur de la valeur de 0.5% calculée par l'EFSA.

La situation pour la PFOA est tout autre. Une ingestion supplémentaire de 0.32 à 0.40ng/kg de pour corporel/jour via l'eau potable pour un repas type s'y ajoute. L'ingestion globale moyenne incluant l'eau potable est donc de 1.03 à 1.34 ng.kg de poids corporel/jour lors d'un repas type. L'eau potable correspond à presque un tiers de l'ensemble. Une forte consommation de nourriture avec des valeurs moyennes en PFOA dans les aliments peut conduire à une ingestion de PFOA jusqu'à 2,56ng/kg de poids corporel/ jour et avec des valeurs élevées en PFOA jusqu'à 15,99ng/kg de poids corporel/jour. Le pourcentage de contribution de l'alimentation à l'exposition globale au PFOA est estimé à moins de 16% par l'EFSA (BfR, 2008).

#### 4.3.13 Caractérisation du risque

Les données actuelles sont insuffisantes pour donner une estimation valable des risques encourus via la consommation d'aliments contaminés en PFT. L'échantillonnage effectué n'est pas représentatif, un nombre insuffisant d'échantillons par groupe d'aliments a été prélevé et tous les groupes d'aliments n'ont pas été analysés.

D'après cette étude, il peut cependant être affirmé que le poisson constitue la source principale de PFOS. Par l'ingestion d'aliment à teneurs moyenne en PFOS et d'un repas moyen avec les aliments analysés, le consommateur allemand ingère entre 2,3 et 3,69ng PFOS/kg de poids corporel/jour d'après les données du BVL. La DJA de 0.15µg/kg de poids corporel/ jour est épuisée à hauteur de 1.5 à 2.5% selon l'estimation de l'exposition par les aliments. Si la consommation d'aliments à hautes teneurs en PFOS en grande quantité est considérée, l'ingestion de PFOS est estimée entre 24,11 et 26.02ng/kg de poids corporel/jour, ce qui correspond à l'épuisement de 16 à 17% de la DJA.

A en juger la valeur de la DJA qui a été établie à l'aide des données du BVL, un risque sanitaire chez les consommateurs par l'exposition au PFOS via l'alimentation est improbable. Les valeurs de précaution et les valeurs guides émises par la commission sur l'eau du ministère fédéral pour la santé de l'administration fédérale de l'environnement sont basées sur une allocation de 10% de la somme PFOS+PFOA dans l'EDCH. Pour une exposition à partir d'autres chemins que l'alimentation incluant l'eau potable, il reste encore 50 à 70% de la DJA.

D'après les données transmises par la BVL, une part majeure de l'exposition vis-à-vis du PFOA via l'alimentation est due à la consommation d'œufs et de poisson. L'EDCH y contribue également à l'exposition (EFSA 2008). D'après les données transmises par le BVL, l'ingestion estimée de PFOA via l'alimentation se situe entre 0.71 et 0.95ng/kg de poids corporel/jour pour un repas type de produits alimentaires contaminés à des teneurs moyennes en PFOA, et entre 13.03 et 13.11ng/kg de poids corporel/jour pour de fortes consommations d'aliments fortement contaminés en PFOA. Cette valeur épuise la DJA de 1.5µg/kg de poids corporel/jour construite par l'EFSA (2008) seulement de quelques pourcents (BfR, 2008)

#### 4.4 Elargissement de la réglementation à l'ensemble de PFT rencontrés dans l'eau

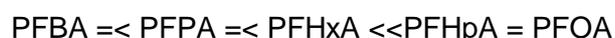
Dans le cadre d'un dépôt légal au droit de captage par la TKW dans une ville de l'ouest de l'Allemagne, des analyses en PFT ont été entreprises en 2008. Les teneurs en PFT retrouvées lors de ses analyses étaient comprises entre 100 et 500ng/l. Etant donné que dans le décret sur l'eau potable aucunes limites n'existent pour ces composés, il a été choisi de retenir la valeur de référence de 300ng/l recommandée par l'UBA et par la TWK. Or cette valeur n'est valable que pour la somme PFOA + PFOS. Dans le cas présent plus de 50% de la somme des PFT correspondaient au seul PFHxS alors que les parts du PFOS et du PFOA étaient chacune inférieures à 10% de cette somme. Il a donc été jugé nécessaire de prendre en compte également tous les PFT pour évaluer la contamination en PFT d'une eau.

Les PFT contiennent une fonction sulfon ou carboxyl rattachée à une chaîne fluorocarbonée linéaire ou ramifiée contenant au plus 12 atomes de carbone (rarement plus). Leur potentiel toxicologique repose principalement sur leur temps de séjour dans l'organisme. Les PFT sont donc d'autant moins toxiques qu'ils sont éliminés rapidement par l'organisme et donc qu'ils présentent une chaîne fluorocarbonée courte et ramifiée. Les PFOS et les PFOA possèdent dans l'organisme humain une demi-vie comprise entre 4 et 6ans. Cette approximation est valable pour les PFT à partir de 6 atomes de carbone.

Concernant l'acide perfluorobutanoïque PFBA, composé perfluoré sur 3 de ses 4 atomes de carbone, il existe également depuis 2008 une valeur guide LW de 0.7µg/l recommandée par l'UBA. Depuis août 2009, la TWK et l'UBA ont étendu ces valeurs aux autres composés perfluorés. Compte tenu des manques de données expérimentales, celles-ci ont pris uniquement la forme de valeurs sanitaires d'orientation GOW. Ces GOW ont été estimées à partir de leur vitesse d'élimination par l'organisme humain, qui dépendent elles mêmes du nombre de carbones des composés. Pour les sulfonates d'alkyl fluorés de 4 à 8 atomes perfluorés, le classement suivant en fonction de la demi-vie dans l'organisme humain a pu être établi :



De même, pour les carboxylates d'alkyl fluorés de 3 à 7 atomes perfluorés, un classement en fonction de la demi-vie dans l'organisme humain a également pu être établi :



Par extrapolation des valeurs de guide LW déjà établies pour le PFBA et la somme PFOS+PFOA, l'UBA a proposé les GOW suivantes applicables aux différents PFT :

**Tableau 4 : Valeurs régulatrices élargies à l'ensemble des PFT**

Composés (nombre de carbone perfluorés)	VW <sub>a</sub> Valeurs de précaution générale selon le principe ALARA (cf. § 6(3) TrinkwV 2001)	GOW <sub>x</sub> Valeurs sanitaire d'orientation selon les recommandation de l'UBA de mars 2003 et du § 6(1) TrinkwV 2001	LW <sub>TW</sub> Valeurs guide de l'UBA selon le. § 6(1) TrinkwV 2001
PFBA (3)	0,1 µg/l	--	LW <sub>TW</sub> = 7 µg/l
PFPA (4)		GOW <sub>5</sub> = 3 µg/l	(n.d.)
PFHxA (5)		GOW <sub>4</sub> = 1 µg/l	n.d.
PFHpA (6)		GOW <sub>3</sub> = 0,3 µg/l	n.d.
PFOA (7)		--	LW <sub>TW</sub> = 0,3 µg/l
PFBS (4)		GOW <sub>5</sub> = 3 µg/l	n.d.
PFPS (5)		GOW <sub>4</sub> = 1 µg/l	n.d.
PFHxS (6)		GOW <sub>3</sub> = 0,3 µg/l	n.d.
PFHpS (7)		GOW <sub>3</sub> = 0,3 µg/l	n.d.
PFOS (8)		--	LW <sub>TW</sub> = 0,3 µg/l

(n.d.: Valeur non dérivable, par manque de données)

Pour évaluer la présence concomitantes des composés perfluorés dans l'eau, deux hypothèses doivent être posées : les GOW sont valables et en présence de PFT de chaînes fluorocarbonées de longueurs différentes, l'additivité des effets est possible. Cet effet additif est pris en compte en sommant les quotients [Concentration trouvée dans l'eau pour un PFT donné versus LW du PFT correspondant] pour tous les composés détectés dans l'échantillon analysé. La somme ne doit alors pas dépasser 1 pour que la consommation de cette eau soit tolérable sur vie entière d'un point de vue sanitaire (Lud et al, 2010).

#### **4.5 Biomonitoring chez l'homme : impact des PFT sur l'organisme humain**

Le PFOS et le PFOA peuvent être identifiés dans le sang entier, le plasma sanguin ou bien dans le sérum. Dans le plasma et le sérum d'une même personne, les concentrations ne varient pas. Dans le sang entier, les concentrations en PFOA et en PFOS sont de moitiés égales à celles présentes dans le plasma ou le sérum. Les deux composés sont en majorité associés aux protéines du sérum et en très faible quantité aux composés cellulaires du sang. En principe, les PFT peuvent également être détectés dans le lait maternel. Cependant les concentrations sont très inférieures à celles trouvées dans le plasma (rapport 1 :300) et se situent souvent en dessous de la limite de quantification. C'est pourquoi le plasma ou le sérum sont privilégiés pour mener des études de biomonitoring.

La méthode d'analyse utilisée pour détecter et quantifier le PFOS et le PFOA dans le sang, le plasma ou le sérum sanguin consiste en la séparation des analytes, de la matrice constituée des composés gênants. Par exemple, il pourra s'agir de précipiter des protéines dans l'acétonitrile ou dans un acide organique ou encore d'une extraction en phase solide. Une séparation des différents PFT a ensuite lieu par HPLC couplée en sortie avec un spectromètre de masse (tandem) pour la détection et la quantification.

#### **4.5.1 Etat de la population générale vis à vis de l'imprégnation aux composés perfluorés à travers le monde**

Malgré les nombreuses limites des études réalisées, la contamination interne de la population européenne semble toutefois relativement homogène (tableau ci-après). En Allemagne, en Belgique et en Suède, la concentration en PFOS oscille entre 10 et 34µg/l. La plus petite valeur a été observée dans la population italienne avec 4µg/l de PFOS dans le sang. La médiane la plus forte en PFOS a été trouvée dans les échantillons sanguins de 25 polonais. La médiane en PFOS était de 41µg/l chez les hommes et de 34µg/l chez les femmes. Concernant le PFOA, le schéma est grosso modo identique. Dans un échantillonnage sanguin de 50 italiens, aucun ne dépassait une concentration en PFOA de 3µg/l. En Allemagne, Belgique et Suède la concentration médiane en PFOA oscillait entre 2 et 7µg/l. A contrario en Pologne, la médiane était de 23µg/l pour les femmes et de 18µg/l pour les hommes sur les 25 échantillons prélevés.

Le PFOS et le PFOA peuvent également être détectés dans le sang des populations asiatiques, nord et sud américaines ainsi qu'australienne. Les concentrations les plus élevées sont généralement retrouvées dans les pays industrialisés. Les concentrations en PFOS les plus élevées sont rencontrées chez les populations nord américaines et polonaises (concentrations supérieures à 30µg/l), suivi par la Corée, la Belgique, la Malaisie, le Brésil, l'Italie et la Colombie (entre 3 et 29µg/l). Les plus faibles concentrations se situent au niveau des populations du Pérou, du Sri Lanka et de l'Inde. La plus faible concentration relatée se trouve dans la population indienne avec des valeurs inférieures à 3µg/l (Kannan et al., 2004).

Concernant une étude sur l'état de contamination des populations dans l'Ohio suite à la contamination du Little Hocking, la concentration en PFOA dans le sérum chez les populations rencontrées était en moyenne de 450µg/l (médiane 311µg/l) pour une eau potable contaminée en moyenne entre 3 et 4µg/l de PFOA (tableau suivant). Cette relation montre le fort potentiel du PFOA à s'accumuler et à être retenu par l'organisme.

Ces résultats confirment l'hypothèse d'une dispersion mondiale des PFT au sein des populations.

Une réduction des concentrations en PFOA et PFOS ainsi que PFHxS a cependant été constatée entre 2003-2004 et 1999-2000 dans une étude menée par le NHANES, National Health and Nutrition Examination Survey.

#### **4.5.2 Etat de la population générale vis à vis de l'imprégnation aux composés perfluorés en Allemagne**

En Allemagne, trois grosses études ont été menées pour déterminer la contamination de la population générale en PFOA et en PFOS. De plus, une étude rétrospective pour comprendre la dépendance temporelle de la contamination en PFT a été effectuée. Ces études ont été réalisées sur des échantillons de plasma sanguin. Dans l'étude de Fromme et al. 2007 et de Midasch et al. 2006 des échantillons de populations du sud de l'Allemagne ont été analysés. L'étude de Hölzer et al. quant à elle a été effectuée sur les populations de Brilon (Sauerland) en comparaison avec la population de Siegburg qui normalement n'a pas été exposée au PFOA par l'EDCH. L'étude rétrospective comprend un collectif d'études de la banque d'échantillons environnementaux de l'état fédéral de la région de Münster/Westfalen. Les échantillons étudiés ne sont pas représentatifs de la population allemande. Aucune extrapolation n'est donc envisageable. Cependant, étant donné le caractère homogène de la contamination au PFOS et au PFOA au sein des populations, les données rencontrées dans ces études pourront toutefois être extrapolées à la population générale allemande.

Dans l'étude menée dans le sud de la Bavière chez des populations âgées de 14 à 67 ans, une médiane de 12.2µg/l pour le PFOS et une médiane de 5.3µg/l pour le PFOA ont été retrouvées (Fromme et al., 2007). L'autre étude a montré une médiane de 22.3µg/l en PFOS et de 6.8µg/l en PFOA dans le sang d'une population de non-fumeurs (Midesch et al., 2006).

Il est constaté que les concentrations en PFOS mesurées dans l'étude de Midasch et al. étaient significativement supérieures à celles mesurées dans l'étude de Fromme et al. et de Hölzer et al. C'est également le cas pour le PFOA. La raison serait due à la méthode d'analyses car les études de Fromme et al. und Hölzer et al. ont été réalisées avec des méthodes améliorées. Les concentrations mesurées lors de l'étude rétrospective avant les années 1980 sont semblables à celles rencontrées à l'heure actuelle. Cela vaut principalement pour le PFOA dont la valeur médiane de 5µg/l reste invariante à ce jour. A contrario les concentrations en PFOS sont passées en moyenne depuis les 10 dernières années de 20µg/l à 10µg/l. Cela est dû aux mesures législatives prises concernant la limitation de l'usage de PFOS. Pour l'extrapolation à la population générale, les données des études de Fromme et al. et de Hölzer et al. ainsi que les

mesures de l'étude rétrospective des dernières années ont été prises en considération. Sur la base du percentile 95, les concentrations en PFOA et en PFOS dans le plasma sanguin humain de la population allemande est estimée à :

- Au niveau du PFOA : 10µg/l chez les femmes, les hommes et les enfants sur les 10 dernières années,
- Au niveau du PFOS : 20µg/l chez les femmes, 25µg/l chez les hommes et 10µg/l chez les enfants sur les 10 dernières années.

Cela montre également une très faible dépendance du PFOS et du PFOA avec l'âge.

D'après des expériences provenant d'Allemagne et des USA, les concentrations en PFOA retrouvées dans l'EDCH peuvent être à l'origine de concentrations élevées dans le plasma sanguin. La possibilité d'autres sources d'exposition n'est cependant pas à exclure, notamment concernant les produits d'imprégnation et le revêtement de surface, dont la dégradation peut aboutir à l'émission de PFOS et PFOA.

#### **4.5.3 Etat comparé de la population exposée par rapport à la population non exposée : évolution des concentrations et mise en évidence de la relation concentration en PFT dans le plasma sanguin et habitude de consommation**

Au regard de des données précédentes, il n'y a pas d'indication quant à une augmentation des concentrations en PFT chez la population générale avant 2005 (Wilhelm et al., 2008).

En Allemagne, Skutlarek et al. ont mis en évidence en 2006 de très fortes concentrations en PFOA dans la région du Hochsauerlandkreis.

Une étude de biomonitoring a donc été entreprise entre novembre et septembre 2006 au sein des populations concernées par la pollution dans cette région avec trois objectifs principaux :

- Déterminer les concentrations en PFT dans le sang des personnes exposées par rapport aux personnes non exposées,
- Mettre en relation la consommation d'eau et les teneurs en PFT dans le plasma sanguin,
- Mettre en relation la consommation de fruits, légumes et poissons locale avec les teneurs en PFT dans le plasma sanguin.

Sur cette période, deux groupes de population ont été comparés : les habitants de Arnsberg-Neheim correspondant à la population exposée et les habitants de Siegen et Brilon, correspondant à la population non exposée. Les recherches en PFOS, PFHxS, PFBS, PFOA, PFHxA et PFPB ont été entreprises dans les échantillons de plasma sanguin ainsi que dans l'eau potable consommée par les populations considérées.

Ni le PFOA ni le PFOS n'ont été détectés dans l'EDCH des villes de Siegen et Brilon. La concentration en PFOA à Arnsberg oscillait entre la LOD (10ng/l) et 71ng/l avec diminution de teneurs suite à la mise en place de filtre sur charbon actif en juillet 2006. Concernant les analyses sanguines, tous les échantillons ont confirmé une présence en PFOS et PFOA supérieure à la LOD (0.1µg/l). Le PFHxA et le PFPA n'ont jamais été détectés.

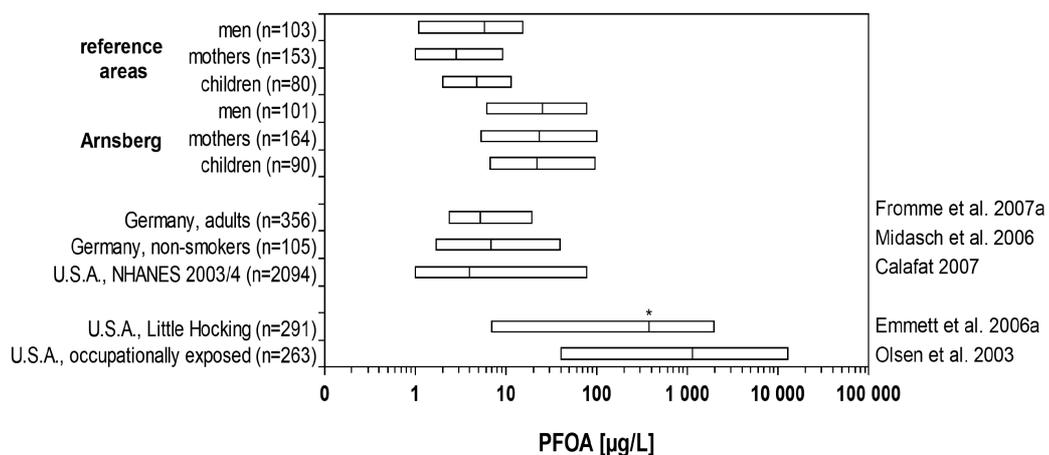
Les teneurs en PFOA des enfants et adultes vivant à Arnsberg étaient 4.5 à 8.3 fois plus élevées que chez la population de référence (Siegen et Brilon) (Hölzer, 2008). Concernant le PFOS, il n'y avait pas de différences significatives pour les enfants et les hommes entre les deux groupes. Par contre, chez les femmes, une teneur de 12% plus élevée a été mesurée à Arnsberg par rapport à la population de référence. Les teneurs en PFHxS étaient 14% plus élevées pour les hommes, 53% plus élevées chez les femmes et 80% plus élevées chez les enfants de la population de Arnsberg par rapport à celle de Siegen et Brilon. Le PFBS a été détecté dans 33% des échantillons sanguins chez les enfants, 4% chez les femmes et 13% chez les hommes pour la population d'Arnsberg, 5% chez les enfants, 0.7% chez les femmes et 3% chez les hommes pour la population de référence. Les niveaux de PFOA dans le sang étaient corrélés à l'augmentation des niveaux PFOS et PFHxS.

Une association statistiquement significative existe entre l'âge et le niveau de PFOA dans le sang pour les femmes et les hommes dans les deux groupes, avec le niveau de PFOS pour les hommes dans les deux groupes, pour les femmes dans le groupe de référence, et avec le niveau de PFHxS pour les hommes dans les deux groupes et pour les femmes de la population de Arnsberg. Une association statistiquement significative a également pu être mise en évidence entre la consommation d'eau potable du robinet et les concentrations sanguines en PFOA. Chez les personnes consommant plus de 1.5L d'eau du robinet par jour, les concentrations plasmatiques en PFOA étaient deux fois plus élevées que chez les personnes buvant moins de 0.25L d'eau du robinet par jour. Une association statistiquement significative a pu être faite entre les concentrations plasmatiques en PFOA et la consommation d'eau du robinet, de fruits et légumes cultivés localement, l'âge, le genre masculin, la région, et inversement avec le IMC pour les adultes. Le niveau plasmatique en PFOS était associé de façon statistiquement significative avec l'âge, le genre masculin, la région et la consommation de poisson local chez les adultes. Chez les enfants, le niveau de concentration plasmatique en PFOA était associé de façon statistiquement significative à la consommation d'eau du robinet. Il n'y a pas eu d'association observée pour les concentrations en PFOS chez les enfants. De même, aucune association n'a pu être établie vis à vis des fumeurs et des non fumeurs ou d'une exposition passive au tabac aussi bien pour le PFOA que pour le PFOS.

Ces résultats sont cependant à interpréter avec précaution sachant que les autorités avaient informé la population de la contamination en mai 2006. Celle-ci avait donc réduit ses consommations d'eau en conséquence (50% des femmes et enfants, 25% des hommes). En effet, les prélèvements sanguins ont eu lieu en octobre 2006, soit 5 mois après la découverte de la pollution et 3 mois après la réduction importante des teneurs en PFOA dans les eaux destinées à la consommation humaine suite à la mise en place d'une filtration sur charbon actif dans les filières. Il est cependant concevable de pouvoir estimer la contamination en PFT chez la population exposée suite à la pollution constatée en mars 2006 car, du fait de la durée des demi-vies des PFT dans l'organisme humain, des changements sur le court terme n'ont pu affecter de façon significative les niveaux de contamination chez les populations.

A titre de comparaison, une étude menée en 2006 par Emmett et al. aux abords d'un site de production de fluoropolymères dans l'état West Virginia a montré que l'eau issue de filière de potabilisation alimentée par la rivière Little Hocking présentait des concentrations en PFOA particulièrement élevées, avec en moyenne des teneurs de 3 550ng/l, et toutes comprises entre 1 500 et 7 200ng/l. Les concentrations en PFOA dans l'eau du robinet de la région alimentée par le Little Hocking dans l'Ohio étaient 7 fois supérieures à celle d'Arnsberg. Concernant les concentrations sanguines, les concentrations en PFOA mesurées dans le sérum de la population exposée dans l'Ohio étaient 16 à 18 fois supérieures à celles mesurées dans le plasma de la population d'Arnsberg.

Les concentrations en PFT trouvées chez la population de référence étaient à peu près identiques à celles trouvées lors de l'étude NHANES sur 2003-2004, comme illustré dans le digramme suivant (Hölzer et al., 2008):



**Figure 7 : Concentrations internes en PFOA de la population de la région d'Arnsberg 2 ans après l'épisode de contamination en PFT comparées à diverses études**

#### **4.5.4 Effet des mesures de dépollution sur l'état de contamination des populations exposées**

Un an après le premier biomonitoring, la réduction de la concentration plasmatique en PFOA atteignait à 10% pour les hommes, 17% pour les femmes et 20% pour les enfants.

Deux ans après le premier biomonitoring, une troisième étude a été menée. Le PFOS et le PFOA ont à nouveau été détectés dans tous les échantillons. En revanche, le PFHxS n'était plus que quantifiable dans 89% des échantillons contre 98.6% en 2006. Le PFBS a été détecté cette fois-ci dans 0.7% des échantillons contre 7% en 2008. Le PFPA et le PFHxA n'ont été détectés dans aucun des échantillons aussi bien en 2008 qu'en 2006.

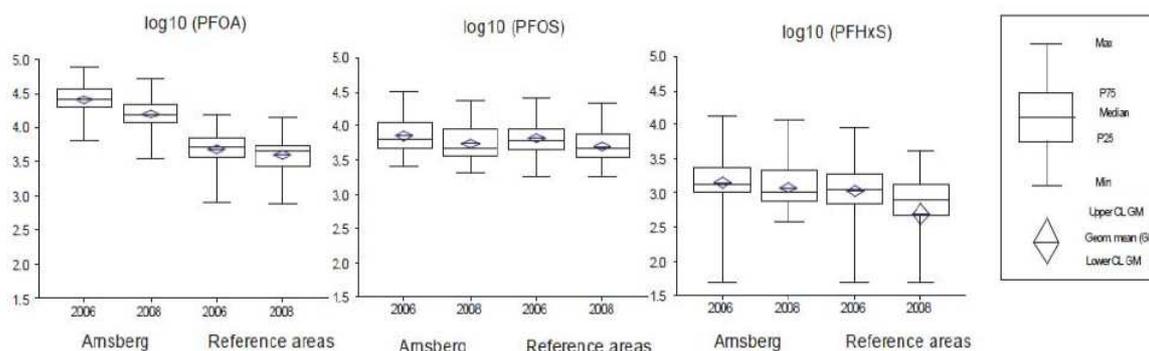
En 2008, une diminution statistiquement significative des concentrations moyennes en PFOA a été observée par rapport à 2006. En effet, chez les résidents de Arnsberg des teneurs plasmatiques en PFOA 2.9 fois plus élevée pour les enfants, 5.0 fois plus élevée pour les femmes et 3.8 fois plus élevée pour les hommes par rapport à la population de référence ont été retrouvées alors qu'en 2006 les différences de concentrations en PFOA entre les deux populations se situaient entre 4.5 et 8.3 fois plus élevée chez les résidents de Arnsberg. Les concentrations plasmatiques ont également diminué de manière statistiquement significative chez les deux populations. Les concentrations plasmatiques en PFOA dans la population de Arnsberg ont diminué de 39% chez les femmes et les enfants et de 26% chez les hommes. Dans la population de référence, la diminution était nettement moins flagrante et se situait entre 13 et 15% chez les femmes, les enfants et les hommes. Les concentrations plasmatiques en PFOS ont également diminuées par rapport à 2006, entre 20% et 29% chez les deux populations. Le taux de réduction du PFHxS était compris entre 19% et 41% avec une réduction plus importante dans le groupe de référence.

La réduction en PFOA a été comparée par tranches d'âge. Il a été constaté une réduction plus importante pour la tranche d'âge des 20-40ans, réduction déclinant ensuite pour les tranches d'âge plus élevées. La réduction chez les enfants était plus faible que chez les adultes de moins de 40 ans. Aucune association significative n'a été constatée entre la réduction des concentrations plasmatiques en PFOA et le sexe, l'IMC ou l'exposition au PFOA après 2006. Par contre, une association statistiquement significative négative a été constatée entre la réduction relative en PFOA des concentrations plasmatiques et l'âge, et positive avec la domiciliation à Arnsberg.

En 2008, encore 73% des femmes, 75% des enfants et 96% des hommes des résidents de Arnsberg montraient des concentrations plasmatiques en PFOA supérieures à la concentration de référence de 10µg/l instituée par l'UBA en 2009. Par contre dans la population de référence, les femmes et les enfants ainsi que 92% des hommes avaient

des concentrations plasmatiques en PFOA inférieures à la référence. Concernant le PFOS, 5% des enfants de Arnsberg avaient de valeurs supérieures à la valeur de référence, toutes les femmes avaient des valeurs inférieures à 20µg/l (valeur de référence pour les femmes) et toutes les valeurs rencontrées chez les hommes étaient inférieures à 25µg/l (valeur de référence chez les hommes).

La réduction observée semble provenir de l'arrêt de l'exposition. Si l'on considère une exposition au PFOA correspondant à la moitié de la LOQ pour les concentrations en PFOA en dessous de la LOQ, les valeurs moyennes journalières de PFOA ingéré via l'eau du robinet seraient de 2.5ng/l pour les enfants, 12.8ng/l chez les femmes et 20.5ng/l chez les hommes chez les résidents de Arnsberg alors qu'elles seraient de 3.5ng/l chez les enfants, de 8ng/l chez les femmes et de 9ng/l chez les hommes dans la population de référence. En sachant que l'exposition moyenne aux PFOA chez la population générale par jour est de 1.6ng/kg de poids corporel (Fromme et al., 2008), l'ingestion de PFOA via l'eau du robinet correspondrait à 5 jusqu'à 15% de l'exposition journalière à Arnsberg, et de 7 à 8% de l'exposition journalière dans la région de contrôle (Brede et al., 2010).



**Figure 8 : Comparaison des concentrations internes en PFOA, PFOS et PFHxS de la population d'Arnsberg par rapport à la population de référence**

Différentes études ont montré que les hommes avaient en moyenne des concentrations en PFOS et en PFOA plus élevées que les femmes et qu'en raison de leur longue demi-vie dans l'organisme, qu'un accroissement des concentrations en PFOS et en PFOA était à prévoir avec l'augmentation de l'âge des populations. Ceci n'a cependant pu être confirmé par aucune des études réalisées.

L'étude a montré que l'ingestion d'eau potable contaminée par les PFT conduit de manière significative à des teneurs élevées en PFT chez les populations exposées et qu'à la suite, aucun dommage pour la santé humaine n'a été observé selon l'état actuel des connaissances scientifiques (d'après le paragraphe 6 (1) de la TrinkwV 2001).

## 5 Etat des lieux des eaux françaises

La campagne nationale d'occurrence en France a été entreprise sur demande du ministère de la Santé. Elle entrait plus particulièrement dans le cadre des recherches sur les polluants émergents tels que les perturbateurs endocriniens, les résidus de médicaments ou encore les nanoparticules. Elle avait pour but de donner une photographie de l'état des ressources en eau au niveau national vis à vis des composés alkyls-perfluorés. L'événement allemand de mars 2006 a été un élément déclencheur au niveau de la priorisation des substances à analyser et a donc permis une accélération des recherches par rapport aux PFT.

La campagne entreprise en Allemagne et les avancées en matière de connaissances toxicologiques et de mesures de gestion ont été présentés par M. Exner à l'AFSSA dont il a été expert. Un exercice inter-laboratoires sur l'analyse des composés alkyls perfluorés dans l'EDCH a été entrepris il y a deux ans avec l'institut de Bonn. Cet exercice s'inscrit dans un transfert de compétences, en perspective de nouvelles initiatives locales ou nationales. Mais aucune suite concrète n'a été donnée sur la place méthodologique. Les travaux et les publications des études allemandes ont été lus et ont permis d'enrichir les connaissances vis à vis des PFT côté français.

La campagne d'analyse en France a donc été instaurée pour plusieurs raisons :

- La présence généralisée dans de nombreux compartiments de l'environnement des alkyls perfluorés. La question était de savoir si dans les masses d'eau ces composés étaient également rencontrés.
- La découverte de l'extrême stabilité des composés alkyls perfluorés et donc de leur persistance dans l'environnement sur le long terme. Il était question de savoir quel pourrait être les quantités accumulées dans les masses d'eau depuis le début des l'utilisation des PFT.
- L'amélioration des méthodes analytiques qui a permis d'affiner la détection et de diminuer le seuil de quantification, non seulement pour les PFOS et les PFOA mais également pour d'autres PFT.
- Les niveaux d'imprégnation chez l'homme au niveau mondial. Les analyses pourraient infirmer ou affirmer une source potentielle d'exposition aux PFT.
- La découverte de sites fortement pollués qui pourraient jouer un rôle majeur au niveau de contamination des masses d'eau localement.

Sur le plan réglementaire, seuls quelques états nord américains, l'US EPA et l'Allemagne ont proposé des valeurs réglementaires dans l'eau potable pour certains PFT.

### **Tableau 5 : Valeurs réglementaires en vigueur**

	Amérique du Nord	PFOA	PFOS
Minnesota	Chronic non-cancer health risk limit value	300 ng/L	300 ng/L
New Jersey	Health-based drinking water concentration protective for lifetime exposure	40 ng/L	
North Carolina	Acceptable water level	630 ng/L	
EPA	Provisional health advisory value	400 ng/L	200 ng/L
Europe			
Allemagne	Health-based guidance value for safe lifelong exposure for all population groups	$\Sigma$ PFOA + PFOS = 300 ng/L	

Un état des lieux en France semblait donc indispensable et permettre ainsi de se situer en terme de contamination par rapport aux autres pays plus avancés au niveau législatif. Deux campagnes de prélèvements ont été réalisées, l'une pendant l'été 2009 (juillet à septembre), l'autre en juin 2010.

## 5.1 1<sup>ière</sup> Campagne

La première campagne avait pour objectifs :

- D'effectuer une couverture nationale homogène de l'état des masses d'eau servant à la production d'EDCH en France en prenant en compte au moins deux prélèvements dans tous les départements, y compris les départements d'Outre-mer
- D'obtenir des points de prélèvements dont les débits cumulés représentaient au moins 20% de la production nationale en EDCH
- D'équilibrer le biais entre les sites potentiellement contaminés et ceux pour lesquels l'occurrence de ces composés était improbable (un point de prélèvement a été choisi aléatoirement dans chaque département et un autre a été laissé à l'appréciation de chaque DT des ARS en fonction de leurs connaissances sur la vulnérabilité de la ressource).

Au total, maximum 300 prélèvements sur des ressources auraient pu être effectués, à raison de 3 prélèvements pour chacun des 100 départements :

- un prélèvement au niveau du plus gros débit de chaque département,
- un prélèvement au niveau de ressources tirées aléatoirement pour chaque département,
- un prélèvement sélectionné spécifiquement parmi les ressources par chaque DT des ARS.

Egalement 200 points de prélèvements sont à prendre en compte pour les points dits « Plus gros débit » et pour les points choisis aléatoirement au niveau desquels le couple eau brute/eau traitée sera prélevé. En définitive, un total de 262 échantillons d'eau brute et 190 échantillons d'eaux traitées ont été réceptionnés, soit 452 échantillons sur les 500 attendus.

## 5.2 2<sup>ème</sup> Campagne

Les objectifs de la deuxième campagne étaient:

- De confirmer les résultats positifs de la première campagne par de nouveaux prélèvements aux points positifs.
- D'étudier pour les eaux superficielles la répartition des PFT entre la surface et la colonne d'eau, grâce à deux prélèvements distincts (l'un à la surface, l'autre à une trentaine de centimètres dans la même colonne d'eau). L'objectif était de confirmer l'hypothèse d'une distribution préférentielle à l'interface air/eau liée aux caractères hydrophobes et lipophobes des alkyls perfluorés.
- D'établir un classement des ressources en fonction de leur niveau de contamination.

Pour cette deuxième campagne, 138 échantillons ont été réceptionnés (69 eaux brutes et 69 eaux traitées) et 65 couples eau brute/eau traitée ont été constitués.

## 5.3 Méthodes

La méthode de détection et de quantification utilisée pour les alkyls perfluorés repose dans un premier temps sur un automate d'extraction en phase solide (SPE). Une fois extrait, un spectromètre de masse couplé à une chromatographie liquide (LC-MS/MS) permet leur détection et leur quantification. Il s'agit d'une méthode inspirée de la norme ISO 25101 (2009) et validée suivant la norme NF T 90-210 dans les trois types de matrice (eau de surface, eau souterraine et eau traitée).

Avec cette méthode, la limite de quantification pour chaque composé perfluoré était de 4 ng/L. Elle permettait d'analyser les 10 composés alkyls perfluorés sélectionnés selon leur occurrence au sein de la littérature : le PFBS, le PFHxS, le PFOS, le PFBA, le PFPeA, le PFHxA, le PFHpA, le PFOA, le PFNA et le PFDA.

## 5.4 Résultats

### 1<sup>ère</sup> Campagne

Concernant les eaux brutes, 132 des 262 échantillons (50 %) avaient une concentration en chacun des composés perfluorés inférieure à la LOD, 64 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à l'état de trace, c'est à dire entre la LOD (1,3 ng/L) et la LOQ (4 ng/L) et 66 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ. La majorité de ces 66 échantillons (soit 92 % des échantillons d'eaux brutes) contenait au moins un autre PFT à un niveau de trace. A l'état de trace, le PFHxS était le composé perfluoré le plus abondant (65 échantillons), suivi par le PFOS (38 échantillons), le PFHxA (35 échantillons) et le PFOA (32

échantillons). Dans les 66 échantillons au-dessus de la LOQ, le PFOS était le composé le plus fréquemment rencontré (52 échantillons). Les deuxièmes et troisièmes PFT les plus abondants étaient le PFHxS (23 échantillons) et le PFOA (20 échantillons). Les gammes de concentration en PFOS, en PFHxS, en PFHxA et en PFOA se situaient entre 4ng/l et 62 ng/l, entre 4ng/l et 32 ng/L, entre 4ng/l et 28 ng/L et entre 4ng/l et 12 ng/l, respectivement.

Concernant les eaux traitées, 41 des 66 échantillons qui contenaient au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ dans l'eau brute ont été analysés côté eau traitée. Dans 2 des 41 échantillons (5 %), la concentration en chaque composé perfluoré était inférieure à la LOD. 16 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à l'état de trace. 23 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ. La totalité de ces 23 échantillons contenait au moins un autre PFT à l'état de trace. A l'état de trace, le PFHxS était le composé perfluoré le plus abondant (33 échantillons), suivi par le PFHxA (21 échantillons), le PFPeA (18 échantillons) et le PFOS (16 échantillons). Dans les 23 échantillons au-dessus de la LOQ, le PFOS était le composé le plus fréquemment rencontré (19 échantillons). Les deuxième et troisième PFT les plus abondants étaient le PFHxA (11 échantillons) et le PFOA (7 échantillons). Les gammes de concentration en PFPeA, en PFHxA, en PFOS, en PFHxS et en PFOA étaient comprises entre 4ng/l et 31 ng/L, entre 4ng/l et 21 ng/L, entre 4ng/l et 16 ng/L, entre 4ng/l et 13 ng/L, et entre 4ng/l et 9 ng/l, respectivement.

La comparaison entre eau brute et eau traitée a permis de constater que l'occurrence du PFAS, du PFOS, du PFHxS et du PFBS dans l'eau traitée était moindre que dans l'eau brute. Pour les PFCA, la tendance était moins franche. Si le PFOA était le plus souvent retrouvé dans les eaux brutes, il n'en était pas de même pour les autres PFT. Parfois les concentrations en PFT étaient plus élevées dans l'eau traitée que dans l'eau brute. L'hypothèse émise serait que les filières avec charbon actif pourraient être, en fonction de l'origine de la pollution, des sites de rétention et de dégradation des précurseurs de PFT.

## **2<sup>ième</sup> Campagne**

Au niveau des eaux brutes, 3 des 69 échantillons (4 %) avaient une concentration en chaque composé perfluoré inférieure à la LOD, 21 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à l'état de trace et 45 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ. La majorité de ces 45 échantillons (44 soit 98 %) contenait au moins un autre PFT à l'état de trace. A l'état de

trace, le PFOA était le composé perfluoré le plus abondant (38 échantillons), suivi par le PFHxS (35 échantillons), le PFBS (33 échantillons) et le PFHxA (32 échantillons). Dans les 45 échantillons au-dessus de la LOQ, le PFOS était le composé le plus fréquemment rencontré (32 échantillons). Les deuxième et troisième PFT les plus abondants étaient le PFHxS (23 échantillons) et le PFOA (16 échantillons). Les gammes de concentration du PFOS, du PFHxS, du PFHxA, du PFBS et du PFOA se situaient entre 4ng/l et 50 ng/L, entre 4ng/l et 26 ng/L, entre 4ng/l et 140 ng/L, entre 4ng/l et 12 ng/l et entre 4ng/l et 16 ng/l, respectivement.

Au niveau des eaux traitées, 7 des 69 échantillons (10%) avaient une concentration en chaque composé perfluoré inférieure à la LOD, 27 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à l'état de trace et 35 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ. La majorité de ces 35 échantillons (33 soit 94 %) contenait au moins un autre PFT à l'état de trace. A l'état de trace, le PFOA était le composé perfluoré le plus abondant (38 échantillons), suivi par le PFHxS (35 échantillons), le PFBS (32 échantillons) et le PFOS (32 échantillons). Dans les 35 échantillons au-dessus de la LOQ, le PFOS et le PFHxA étaient les composés les plus fréquemment rencontrés (19 échantillons). Le troisième PFC le plus abondant était le PFHxS (14 échantillons). Les concentrations maximales par composé dépassaient rarement les 30 ng/L (PFPeA (entre 4ng/l et 27ng/l), PFOS (entre 4ng/l et 22 ng/l), PFHxS (entre 4ng/l et 18 ng/l), PFBA (entre 4ng/l et 14 ng/l), PFHpA (entre 4ng/l et 19 ng/l) et PFOA (entre 4ng/l et 8 ng/l), sauf pour le PFHxA (entre 4ng/l et 125 ng/l)).

La comparaison des eaux brutes et des eaux traitées a permis de constater que la pollution par ces 10 PFT était relativement stable sur une année. Le PFOS était le composé présentant les plus fortes occurrences avec une présence quantifiée dans 36 % des échantillons d'eau brute superficielle et 43% des échantillons d'eau traitée d'origine souterraine. Le PFDA n'avait été quantifié dans aucun échantillon. En eau brute souterraine, la fréquence de quantification était par contre plus importante pour les composées perfluorés ayant une chaîne courte (butyl, pentyl, hexyl et heptyl). Ceci peut s'expliquer par une plus grande mobilité de ces composés, comparativement au PFOA, au PFOS ou au PFNA. En eau traitée d'origine superficielle surtout, la fréquence de composés perfluorés ayant une chaîne courte était significativement plus forte. La dégradation des précurseurs de PFT au cours des processus de potabilisation pourrait en être la cause.

Au niveau des résultats des prélèvements d'une même colonne d'eau, la méthode étant rudimentaire, aucune différence de concentration statistiquement significative n'a été observée pour les 10 PFT recherchés entre l'interface air/eau et la colonne d'eau.

### **Investigations spécifiques**

Les sites industriels à risque ont été investigués de manière plus spécifique. Deux usines synthétisant du PVDF ont pu être identifiées en France. Par contre, il n'y aurait aucune usine synthétisant du PTFE après 1993. Une industrie synthétisant des molécules perfluorées par télomérisation a également été répertoriée. Elles appartiennent à trois groupes industriels distincts.

Au niveau des industries synthétisant du PVFE, l'examen des résultats des piézomètres montrait la présence majoritaire du PFHxA et du PFOA. A la sortie de la bêche de relevage de l'usine collectant l'ensemble des eaux de ruissellement du site et la sortie de la bêche de neutralisation collectant l'ensemble des rejets de l'usine, ces deux composés étaient également détectés avec une présence importante et concomitante avec le PFNA. L'activité industrielle rejette annuellement dans le fleuve 7,3 tonnes de PFHxA et 3,4 tonnes de PFNA. Concernant les ressources en eau potable, des teneurs totales en PFT étaient les plus fortes des deux campagnes nationales. Le PFHxA était toujours le composé majoritaire, suivi par le PFNA et le PFOA.

Au niveau des usines synthétisant des fluoro-télomères, aucun des 10 PFT n'a été retrouvé dans la rivière et dans les ressources en eau potable situées à 25 km en amont de l'usine. Au niveau du champ captant situé en aval de l'usine, les espèces majoritaires étaient le PFPeA (23 ng/L), le PFHxA (21 ng/L) et le PFHpA (13 ng/L). Dans l'eau traitée, le même profil d'espèces a été retrouvé, avec des concentrations moindres, en raison principalement de la dilution apportée par les autres ouvrages exempts de PFT. Les résultats montraient une contamination générale de l'aquifère et de la nappe alluviale sous le site industriel. Les composés retrouvés étaient très majoritairement des carboxylates, et plus particulièrement du PFOA, du PFPeA, du PFHxA et du PFHpA. Les deux récepteurs d'eau pluviale étaient plus faiblement contaminés. Au niveau des rejets, ceux issus de l'industriel et ceux issus de la STEP contenaient les mêmes profils de substances, mais que les concentrations dans les rejets de la STEP étaient beaucoup plus élevées.

### **Conclusion :**

Dans aucune des ressources étudiées les concentrations en PFT n'ont dépassé les valeurs sanitaires réglementaires proposées aux Etats-Unis ou en Allemagne. Aucune pollution majeure, du type de celles décrites en Allemagne (Skutlarek et al., 2006,

Wilhelm et al., 2010) et aux Etats-Unis (Emmett et al., 2006), n'a été mise en évidence au cours de cette étude.

Dans la perspective d'intégrer la recherche des PFT au contrôle sanitaire, il est recommandé de ne pas se limiter aux seuls PFOS et PFOA. Il ressort au cours de cette étude qu'un certain nombre d'autres PFT sont parfois présents dans les ressources en fortes teneurs (PFHxA notamment) ou présents dans les eaux traitées consécutivement à la dégradation de précurseurs (PFHxA, PFHpA et PFPeA notamment). La substitution des PFT en C8 par des composés à chaîne plus courtes justifie également cette recommandation car ils vont constituer dans l'avenir une part importante de l'exposition. Par ailleurs, ce sont des composés plus difficilement éliminables (Wilhelm et al., 2010).

Il n'existe pas de données publiées concernant l'imprégnation de la population française par les PFT.

Au cours de cette étude, il est apparu que les systèmes de traitement par filtration membranaire étaient efficaces pour abattre les concentrations en PFT et leurs précurseurs dans l'eau. De ce fait, ces composés se retrouvent concentrés en amont des membranes et donc dans les rejets de ces filières. Là encore, il conviendrait d'obtenir des informations sur le devenir et la gestion de ces effluents.

Il est extrêmement difficile d'éliminer les PFT une fois dans l'eau. Le ministère de la santé préconise avant tout une réduction à la source. Le poids des agences de l'eau et du ministère de l'industrie peut intervenir sur cet aspect au près des industriels concernés. Cependant, les industriels ont bien du mal à trouver des substituts aux PFT. Les industriels comme les entreprises fabricants des semi-conducteurs doivent trouver des moyens de retenir leur PFT avant l'entrée de leurs eaux résiduaires dans les STEP.

Pour le moment, aucune étude de biomonitoring n'est envisagée au sein de la population française. De telles études seraient avant tout souhaitables à l'aval des sites industriels pollueurs. En effet, cela n'a d'intérêt qu'en cas de fortes pollutions étant donné que la voie d'exposition majeure aux PFT est l'alimentation. Toutefois un état d'exposition globale de la population française n'est pas à exclure pour avoir une référence en terme d'imprégnation vis à vis des PFT. Une offre a été proposée dans ce sens par l'InVS mais n'a finalement pas vu le jour faute de trouver un laboratoire finançant l'étude.

## **6 Proposition et mise en garde pour éviter la diffusion des PFT dans l'environnement**

### **6.1 Analyse et préconisation tout au long de la filière, un modèle pour la France**

Le programme « Reine Rhur » est un travail de collaboration entre une commission d'experts et le ministère de l'environnement, de la protection de la nature, de l'agriculture et de la protection des consommateurs du land de la Rhénanie du Nord Westphalie. Mise en place dans le but d'instaurer une stratégie globale et durable pour l'amélioration de la qualité des eaux et de l'EDCH, il est basé sur une approche « barrières multiples » préconisant des mesures à la source mais également lors du traitement des eaux usées et de la production de l'eau potable, au niveau des systèmes de suivi et de surveillance à mettre en place ou à optimiser, et des échanges de connaissances et d'information à améliorer.

En partant des idées de ce programme, des propositions pour la filière eau en France sont proposées.

#### **6.1.1 mise en place d'un nouveau concept de surveillance**

En Rhénanie du Nord-Westphalie, des programmes de surveillance des eaux usées, des eaux de surface, des eaux de captage et de l'EDCH sont présents. Ces programmes de surveillance reposent sur une optimisation constante en fonction des nouvelles connaissances. Les différents secteurs de l'eau sont considérés de façon isolée étant donné les différences de responsabilités en fonction des secteurs et par l'absence d'obligation de transfert entre les acteurs.

L'objectif est donc de relier ces programmes en un concept de surveillance intégré. Avec un tel concept d'autres objectifs pourront être atteints, comme :

- une connaissance en amont des polluants présents dans l'eau,
- la construction de chemins d'alerte intersectoriels appropriés, d'un système IT et de structures de communication,
- un retour rapide entre l'évaluation des résultats du Monitoring et les actions nécessaire à mettre en place par toutes les parties prenantes,
- une mise à disposition d'aides à l'évaluation intersectorielles (évaluation des composés, modèles de dispersion, de transport),
- l'assurance de l'accomplissement des obligations de surveillances,
- l'optimisation des programmes de mesure de telle sorte que les connaissances issues des surveillances sectorielles soient liées les unes aux autres et que les

nouvelles connaissances scientifiques sur de potentiels polluants soient pris en compte,

- l'optimisation des ressources du monitoring

### **6.1.2 élargissement des cadastres**

Concernant les déversements indirects, les données d'autorisation des UWB pour l'application des lois sur les eaux domestiques et ultérieurement des administrations des districts du Land de la RNW sont échangées en association avec le IT. NRW de Düsseldorf. Les autorités transmettent les données d'autorisation et de surveillance au IT.NRW et reçoivent de leur part un catalogue relatif aux caractéristiques des composés et aux procédés d'analyse qui leur sont associés. Les données sont classées par le IT.NRW dans une base de données intermédiaire et transmises vers la base de données centrale D-E-A pour une exploitation plus poussée.

La construction d'un cadastre de déversement est actuellement en cours. Dans le bassin versant de la Ruhr plus de 14 000 déversements indirects sont recensés par les UBW, pour environ 9 000 le transfert de données au IT.RNW a déjà eu lieu.

Les possibilités d'amélioration se situent au niveau de la disponibilité des informations par les administrations. Mis à part les instructions présentes dans le « 11<sup>ième</sup> règlement concernant l'application des lois sur la protection du Land vis à vis des immissions par une transparence des émissions » („Elften Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Verordnung über Emissionserklärungen“ - 11. BImSchV) à la disponibilité des gérants, où cependant certains composés d'importance pour l'eau ne sont pas encore recensés, seules les données (requêtes d'autorisation, dossiers de sécurité, etc.) qui nécessiteraient aux vues des administrations des investigations importantes sont prises en compte.

Dans un projet pilote financé par la MUNLV de l'administration du district de Cologne, les informations à destination des industries chimiques pour l'application des lois sur les eaux domestiques (Wasserhaushaltsgesetz) et les lois pour la protection du Land vis à vis à l'ensemble des immissions sont recensées dans une base de données. A leur niveau, les administrations se sont engagées à procurer rapidement une vue d'ensemble des sources connues.

### **6.1.3 Réduction à la source**

Les entrées de PFT dans les eaux de Rhénanie du Nord Westphalie par déversements d'eaux usées proviennent en grande partie des industries de galvanisation ou d'industries identiques pour lesquelles ont été formulées des exceptions dans leur limitation d'usage au sein de la directive du Parlement et du conseil européen du 12

décembre 2006 lors de la 30<sup>ème</sup> modification de la directive 76/769/EWG. Il s'agit presque toujours d'entrées qui disposent d'une exception dans la directive pour le groupe de composés PFOS (sulfonates d'alkyls perfluorés, sels et dérivés).

Les PFT sont utilisés dans l'industrie de galvanisation en tant que tensioactif et dans le domaine de la chromatation en tant qu'agent contre l'émission de particules toxiques de chrome VI dans l'air ambiant. Les résidus de PFT dans les eaux usées viennent principalement de ces usages. Pour leur réduction, les entreprises sont priées :

- De doser précisément la quantité nécessaire au niveau des adjuvants contenant des PFT
- De proposer une meilleure aération de l'environnement de travail et de ses canalisations
- De s'occuper du problème du bain des composés (diminuer l'emploi des PFT nécessaires)
- D'effectuer un changement plus fréquent de la solution de lavage lors de la manipulation du bain

Les propositions pour une réduction à la source dans ce contexte peuvent être les suivantes :

- L'utilisation d'un composé de substitution ne contenant pas de PFT. Un changement de tensioactif seul peut également avoir lieu pour éviter le changement de bain complet et contribuer à diminuer les délais. Se poser alors la question de la qualité du composé de substitution qui ne doit en rien être moindre par rapport au composé initial et remplir de façon identique les attentes des clients. La difficulté tient également au fait que certains composés de substitutions peuvent engendrer la formation de PFT au cours du procédé de fabrication s'ils contiennent également du fluor. Il convient alors, par des techniques analytiques appropriées, de vérifier après un temps de contact suffisamment long que l'emploi de tels composés ne conduit pas à l'apparition de PFT lors du procédé. C'est pourquoi l'emploi de composés de substitution sans fluor est préconisé.
- L'élimination totale des émissions de PFT par évaporation sous vide des effluents d'eau de nettoyage. Le système est en cours d'expérimentation en Rhénanie du Nord-Westphalie mais les premiers résultats semblent prometteurs. Les résultats sont cependant encore hétérogènes au niveau des STEP.
- Le traitement des rejets contenant des PFT par osmose inverse en domaine exempt de cyanures.
- Diminution des émissions par un traitement d'adsorption sur charbon actif. Ce procédé a cependant ses limites étant donné les nombreux composés présents dans le bain chromé qui freinent l'action du charbon actif.

- Le développement des possibilités de concentration et de circulation en circuit fermé des solutions contenant des PFT. Il s'agit d'une avancée très prometteuse selon les résultats d'un projet de recherche de l'université de Wuppertal financé par le BMBF.

Pour les industries textiles, d'autres propositions peuvent être émises :

- La séparation des circuits d'eaux contaminées associée à un traitement de dépollution spécifique.
- Pour les nettoyages à sec, une réduction par la diminution des débits peut être envisagée. Une étude visant la réduction sans limitation de débit et pourrait consister en une distillation des eaux usées ou en un traitement de ces eaux sur charbon actif, est en cours.

Concernant les mousses anti-incendie, il a été établi dans une circulaire commune au ministère de l'intérieur et au MUNLV que celles contenant des PFT ne seront utilisées que pour des incendies déclarés et non lors d'exercice d'entraînement.

D'autres sources de PFT proviennent du traitement des eaux usées d'entreprises comme les entreprises de galvanisation ou de radiographie. Différents procédés de réduction des rejets sont en cours de recherches comme l'oxydation par voie humide avec du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence d'UV, l'électrolyse membranaire ou encore la nanofiltration. Les résultats ont montré que l'utilisation optimisée de charbon actif permettait la plus grande réduction en PFT. A contrario, le procédé d'oxydation par voie humide avec de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène en présence d'UV ne montrait aucune réduction des teneurs. Cependant, ce procédé pourrait permettre la réduction de composés organiques présents dans les eaux usées, une meilleure efficacité du charbon actif et une augmentation de sa durée de vie seraient alors attendus.

Dans le land de Rhénanie du Nord-Westphalie, les 96 entreprises concernées indirectement par des rejets et les 8 entreprises recensées rejetant directement ont su mettre en place les moyens nécessaires pour réduire leur rejet. La valeur cible de 0.3µg/l pour la somme PFOA + PFOS dans ces rejets n'est aujourd'hui plus dépassée. Il s'agit donc d'un exemple pour la France, surtout au niveau des rejets industriels mis en évidence lors de la campagne d'occurrence de 2010.

#### **6.1.4 étapes supplémentaires d'épuration dans les STEP**

Sur les 661 STEP présentes dans le land de Rhénanie du Nord-Westphalie, 85 doivent remplir des conditions plus sévères que les étapes d'assainissement traditionnelles car le cours d'eau récepteur exige le respect de cibles de qualité particulières. Ces STEP sont dotées d'étapes de traitements supplémentaires comme la

filtration après floculation pour une élimination du phosphate plus importante ou des procédés membranaires.

Les STEP permettent l'élimination d'un grand nombre de micropolluants mais une élimination ciblée ne peut être atteinte. Les procédés suivants sont employés soit en technique de routine, soit à un stade d'essai :

- la nanofiltration,
- l'osmose inverse,
- l'oxydation avec de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène en combinaison avec un traitement UV
- la filtration sur charbon actif.

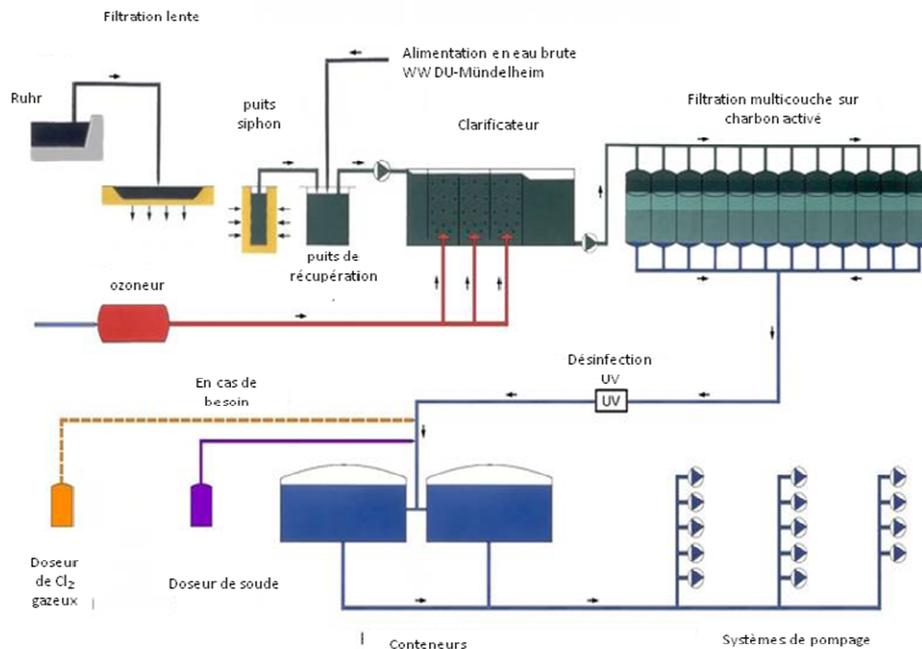
Dans les STEP, leur mise en place en routine n'a été que partiellement testé en Allemagne. Le MUNLV a entrepris au cours des dernières années une série de recherches pour sonder les possibilités d'usage de ces techniques en routine et pour connaître les effets et les coûts associés. Aujourd'hui, la filtration sur charbon activé et l'ozonation couplée à l'adsorption sur charbon activé ou à un traitement biologique ultérieur semble particulièrement prometteur. Depuis le 01.01.2007 il existe des possibilités de financement pour l'ajout d'étapes de traitement grâce au programme d'investissement eaux usées („Investitionsprogramm Abwasser“). L'amélioration des STEP est financée à hauteur de 70%. Entre temps, une série de STEP ont été dotées d'un traitement supplémentaire en 2009 : l'association de la Ruhr a mis en place un dispositif d'ozonation en routine à Schwerte ainsi qu'à Duisburg-Vierlinden, Bad Sassendorf et Hünxe ; alors qu'il est encore à l'état d'installation pilote dans la STEP de Emschermündung. L'association pour l'Eau Eifel/Ruhr a quant à elle essayé la filtration sur charbon activé au niveau de la STEP de Düren.

L'efficience et de l'efficacité de ces traitements supplémentaires sont en cours de validation. Avec ces mesures volontaires, les exploitants de STEP en Rhénanie du Nord-Westphalie occupent le leadership en Allemagne et en Europe pour l'élimination de composés organiques à l'état de trace. De telles mesures ont également vu le jour dans d'autres länder comme celui de Berlin ou du Baden-Württemberg.

#### **6.1.5 6. Mesures supplémentaires pour la potabilisation de l'eau**

L'alimentation en eau potable de la Ruhr s'effectue par la réalimentation artificielle de la nappe. L'eau brute de la Ruhr est infiltrée dans un bassin et rejoint lentement l'eau La durée de la filtration dans le sol et les prétraitements puis les traitements de l'eau filtrée de la Ruhr sont différents. Selon les conditions spécifiques à chacun des sites. Les techniques de potabilisation qui sont employés par les filières de potabilisation sur la Ruhr sont parfois très différentes. Alors que dans les cours amont et moyen de la Ruhr une

filtration lente et un passage dans le sous sol, selon les besoins avec passage par filtration sur charbon activé ou traitement d'ozonation après infiltration, sont employés, alors que dans le cours aval un traitement dénommé procédé Mülheimer est employé depuis déjà plusieurs années (plus particulièrement dans la station de potabilisation de Mülheim). Le schéma suivant en donne l'illustration :



**Figure 9 : Procédé Mülheimer**

Initié par l'accord arnsbergeois du 25 août 2006, les sociétés de distribution d'eau en relation avec l'AWWR, regroupement volontaire de 18 stations de potabilisation présentes entre Olsberg et Mülheim, ont entrepris différentes mesures pour l'amélioration du traitement de l'EDCH. Ces transformations sont en phase de préparation voir de réalisation dans certaines entreprises de distribution. Par développement du procédé Essener, les stations de potabilisation sont connectées hydrauliquement les unes derrière les autres et suppléées par d'autres étapes de traitement comme l'adsorption sur charbon actif, la neutralisation physique ou la désinfection ultime au moyen d'UV. Il s'agit de procédés naturels sans recours aux produits chimiques, donc d'une solution novatrice dans la lignée du procédé Mülheimer. Le schéma suivant en résume les étapes :

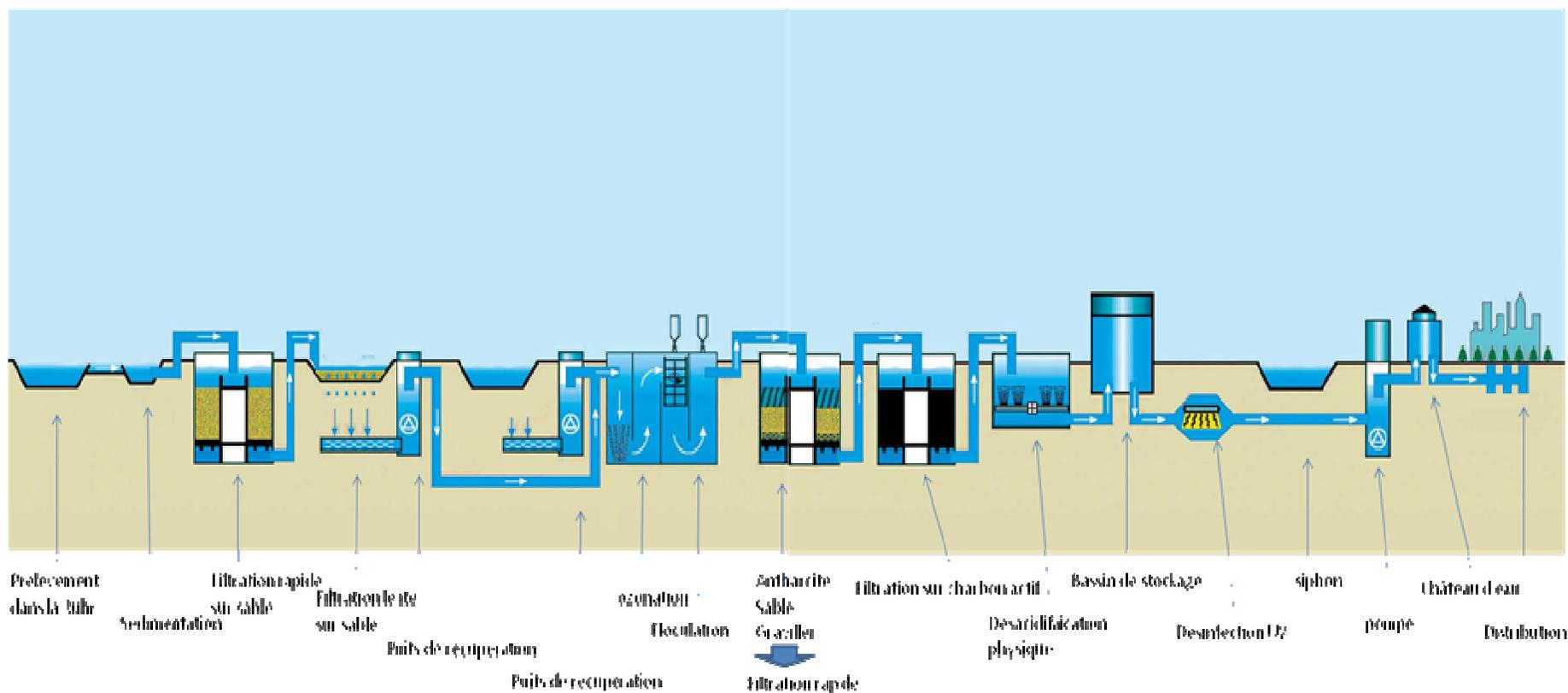


Figure 10 : Procédé Essener

### **6.1.6 7. Information et conseil**

Outre leur gestion, la communication autour des risques doit être considérée comme un élément primordial pour éviter la prises de mesures lourdes. Une partie de la communication des risques repose sur l'échange ciblé d'informations entre les institutions politiques, les administrations, les entreprises, les associations, les citoyens, les scientifiques, les experts, les individus et les médias. L'emploi de termes explicites et une claire allocation des responsabilités sont particulièrement importants. Une autre composante nécessaire est l'accès aux données. Les citoyens doivent pouvoir avoir accès le plus rapidement possible aux informations relatives à leur environnement. Le land de la Rhénanie du nord Westphalie a donc mis à disposition le portail ELWAS-IMS, où les données actualisées en permanence sont publiées. Les acteurs de l'eau locaux et régionaux doivent être étroitement en liaison continue.

### **6.1.7 Besoin de recherche et de développement**

Une analyse des composés sur l'ensemble de la filière eau permettrait le suivi des micropolluants de la source jusqu'aux masses d'eau et in fine jusqu'à l'EDCH. Cela intègre également le concept préconisé par l'organisation mondiale de la santé, à savoir les Water Safety Plan. A l'heure actuelle, ceux ne sont que partiellement mis en œuvre . Une analyse des flux de composés commence avec la vue d'ensemble la plus complète possible de tous les émetteurs désignée sous le terme de cadastre d'émission. Lorsque les flux de composés sont reliés les uns aux autres, les sources et les chemins critiques peuvent être mieux identifiés de façon à pouvoir élaborer un plan d'action.

Des progrès dans le domaine de la sensibilité analytique ont conduit à l'amélioration des capacités de détection ce qui a rendu possible la découverte de plus en plus de substances à des concentrations toujours plus infimes. Une adaptation des filière est donc nécessaire aussi bien au niveau de la finesse de surveillance que des procédés permettant l'élimination de ces nouvelles substances.

Le design ciblé de composés chimiques, c'est à dire la prise en compte de l'ensemble du cycle de vie d'une composé chimique, du composé initial aux différents sous composés émis selon les conditions dans lequel il se trouve lors de processus de dégradation, semble être une option future prometteuse (Kümmerer 2007, Kümmerer und Schramm 2008). Des effets indirects sont en effet à attendre lors du traitement de composés potentiellement indésirables en présence d'autres composés contenus dans l'eau, comme par exemple la formation de métabolites et de produits de transformation ou dégradation. Il est donc important de connaître le devenir de chaque composé en fonction du traitement préconisé.

Au vu de ces difficultés problèmes, la MUNLV a lancé en décembre 2008 un appel d'offre européen ayant pour thème « l'élimination des médicaments et des composés organiques traces – développement de concepts innovants, de procédés de traitements intéressants sur le plan économique » Des recherches ont été initiées suite à cet appel d'offre, et ont contribué à réduire l'apport de médicaments et de composés organiques traces dans l'eau à l'aide de procédés techniques appropriés. Il a pu s'agir aussi bien de continuer à développer et d'optimiser des techniques déjà existantes que de développer de nouveaux procédés de traitement.

## **6.2 Répercussion au niveau européen**

### **6.2.1 Les Water Safety Plan :**

Il n'existe actuellement aucune exigence réglementaire obligatoire vis à vis des producteurs d'eau pour mettre en place un WSP.

Le commission européenne a depuis 2003 annoncé une nouvelle fois lors d'une réécriture de la directive cadre sur l'eau, son désir explicite d'intégrer les exigences du WSP.

En Allemagne sont en vigueur les indications techniques W 1001 „Sécurité dans la filière de potabilisation de l'eau – management des risques en fonctionnement normal“. Elles sont issues de l'association allemande de la branche gaz et eau (Deutscher Verein des Gas-und Wasserfaches), qui produit de les normes dans le domaine en Allemagne. Il y a également des instructions pour l'application des WSP. La mise en oeuvre relève pour le moment de la seule initiative des entreprises de la filière eau.

Encouragé par le ministère fédéral de la santé, l'UBA a adopté un projet pilote en trois phases pour la mise en place du WSP. Dans un premier projet, l'UBA les fondements pratiques du WSP. Un résultat essentiel de l'étude montre que les grosses entreprises de la filière eau en Allemagne utilisent déjà un nombre important d'éléments du WSP même si elles ne le nomment pas explicitement WSP. Cependant, beaucoup de petites entreprises de la branche ont besoin d'un rattrapage important pour aller dans le sens d'une régulation WSP. Dans une deuxième étude, l'UBA travaille concrètement avec trois petites entreprises afin d'évaluer avec eux les bénéfices supplémentaire liés à l'usage du WSP sous conditions de travail concrètes afin d'élaborer un guide pratique du WSP, qui soutiendrait les petites entreprises lors de la transition vers le WSP. Dans un troisième projet, l'UBA évalue l'usage du WSP dans les structures où il l'est déjà en place. Le manque d'exigence actuel tant au niveau européen qu'au niveau national implique l'incertitude d'application généralisée au sein de la filière eau. De façon positive, les discussions autour du WSP ont montré l'intérêt pour cette approche chez beaucoup d'acteurs de la filière eau.

En France également peu de traiteurs d'eau mettent en oeuvre intégralement le WSP mais beaucoup de mesures en relèvent. La mise en oeuvre est très en retard pour les petites unités de traitement. En France, l'Astee a mis au point un logiciel accessible en ligne pour les petites unités. Les ARS doivent pousser à la mise en oeuvre.

## **6.2.2 Le système REACH et la convention de Stockholm**

Dans le cadre de la 30<sup>ème</sup> modification de la directive 76/769/EWG, la directive du Parlement et du conseil européen du 12 décembre 2006 s'est vue dotée d'un certain nombre de limitation propre au PFOS et ses dérivés.

Par la suite, d'autres mesures au niveau européen ont également vu le jour, notamment avec le numéro d'entrée 53 de l'annexe XVII du règlement REACH (EG n°1907/2006), qui stipule que la production, la mise sur le marché et l'utilisation du PFOS sont limitées en Europe à quelques rares exceptions près. Par la suite, après l'ajout des sulfonates d'alkyls perfluorés et leurs dérivés en tant que nouveaux POPs dans la convention de Stockholm en mai 2009 lors du „Fourth Meeting of the Conference of the Parties of the Stockholm Convention“, une nouvelle convention POP a été incluse dans le droit européen le 28 août 2010 par le règlement numéro 757/2010 de l'union européenne (règlement pour la transformation du règlement numéro 850/2004).

La commission européenne et les länders allemands ont également mis en place un système de classification des composés susceptibles d'avoir un impact dans l'eau. La directive européenne cadre sur l'eau a mise en place une méthode permettant d'évaluer l'action des composés sur les organismes vivants dans l'eau. L'émission de la liste des composés prioritaires de la directive européenne cadre sur l'eau s'effectue par le procédé COMMPS (combined monitoring-based und modelling-based priority setting). Les composés pris en compte se limitent aux composés chimiques.

Il faut alors se demander si le système REACH peut réellement enrayer les risques dus aux PFT? Les PFT ne sont pas des produits chimiques produits en masses. Ils seraient analysés sous REACH seulement sous forme de bloc de données minimales (1 à 10Mg/an). Il est important que les données minimales ne soient pas sous estimées au quel cas leurs effets resteraient inconnus dans le cadre de l'enregistrement des PFT. C'est pourquoi le gouvernement fédéral est intervenu à Bruxelles pour que le bloc de données minimales proposé par la commission soit élargi et que des tests de dégradations biologiques et d'écotoxicité soient effectués. (Fricke and Lahl, 2005)

## Conclusion

Suite à la contamination massive de 2006 par les PFT, l'Allemagne a su mettre en place des mesures réglementaires, techniques et économiques pour corriger la situation. Ces mesures se sont avérées très efficaces puisque la contamination a été enrayée et les teneurs en PFT des eaux ramenées à des valeurs normales. Pionnière en Europe du point de vue réglementaire, l'Allemagne fait office de modèle pour ses voisins.

Cependant, les études de biomonitoring ainsi que la campagne d'occurrence en France ont montré la présence ubiquitaire de ces composés, dans différentes matrices de l'environnement, même lorsqu'aucune source de pollution identifiable est présente.

Ainsi les valeurs rencontrées en France sont bien inférieures à celles l'épisode de contamination du Hochsauerlandkreis et ne dépassent pas les valeurs réglementaires Allemandes ou Nord américaines. Il faut rappeler que dans la population générale, la part solide de l'alimentation reste le plus gros tributaire en terme d'exposition aux PFT. L'exposition professionnelle est bien sûr prépondérante. L'exposition via l'EDCH est donc à relativiser.

Il est tout de même intéressant de proposer des solutions pour éviter ou limiter la contamination de l'environnement par les PFT dans ou réduire l'exposition des consommateurs à ces composés. Il est alors d'envisager une réduction à la source, au niveau des entreprises utilisatrices de PFT. Les PFT sont les surfactants les plus efficaces qui ont du mal à être remplacés ce qui crée une dépendance non négligeables des industriels vis à vis de ces derniers. En effet, pour une efficacité optimale, il convient d'avoir des substances à chaînes hydrogénéocarbonées les plus longues possibles. Mais les chaînes plus longues sont aussi les plus persistantes et les plus préoccupantes d'un point de vue sanitaire. Lors de l'arrêt d'usage du PFOS et du PFOA par des gros producteurs industriels, les PFT ont été remplacée par leur homologue à chaînes plus courtes. Pour conserver des propriétés tout aussi satisfaisantes, ces PFT à courtes chaînes ont été ramifiés. Ces composés étant plus courts, leur demi-vie dans les organismes vivants est plus faible. Leur solubilité dans l'eau est également plus élevée. Mais étant plus petits, ils sont plus difficiles à éliminer sur charbon actif et beaucoup plus mobiles dans l'environnement. C'est pourquoi ils sont retrouvés en plus grande quantité dans les aquifères souterrains, ils passent des barrières que les PFT à plus longues chaînes ne peuvent pas franchir. De plus, se rabattre sur des PFT à chaînes plus courtes ne résout pas le problème de l'extrême stabilité de la liaison C-F toujours présente.

Des répercussions d'ordre européen sont à attendre prochainement avec une adaptation au niveau du système REACH vu les quantités annuelles utilisées négligeables.

Pour la production d'EDCH, la filtration sur charbon actif est actuellement la solution la mieux adaptée même s'il doit être changé régulièrement. Compte tenu de la masse molaire, les systèmes de filtration membranaire en nanofiltration avec un point de coupure inférieur à 200 Dalton pourraient alors constituer une alternative intéressante. Un pilote serait à prévoir. Du fait du coût d'investissement élevé de telle installation, ce système pourrait de toute façon être mis en place seulement au niveau de source de pollution ponctuelle, émettrice de fortes concentrations (teneurs dépassant les valeurs limites) sur le long terme (que l'on sait émettrice sur un temps long). La question du devenir des concentrats de nanofiltration se pose alors. La seule destruction possible des PFT est l'incinération.

Il faut et pas seulement pour les PFT mais pour tous les micropolluants organiques améliorer les filières de traitement tant en Allemagne qu'en France.

---

## Bibliographie

---

ANSES – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (2011), *Rapport sur la campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine. Ressources en eaux brutes et eaux traitées*

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (2006), *Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC) Bande 16 der Schriftenreihe*

Bergmann S. (2009), *Gesamtüberblick über die PFC- Untersuchungen in NRW*, Fachgespräch des MUNLV und UBA zu Polyfluorierten organischen Verbindungen (PFC) - am 19. Juni in der Landesvertretung Nordrhein- Westfalen in Berlin

Bundesverband Technischer Brandschutz (2009), *PFC in Schaumlöschmitteln, Funktionalität und Anwendung, Strategien/Aktivitäten zur Reduzierung/Vermeidung*

Brede E., Wilhelm M., Göen T., Müller J., Rauchfuss K., Kraft M., Hölzer J. (2009), *Two-year follow-up biomonitoring pilot study of residents' and controls' PFC plasma levels after PFOA reduction in public water system in Arnsberg, Germany*, Elsevier Editorial System(tm) for International Journal of Hygiene and Environmental

Bundesinstitut für Risikobewertung (2008), *Gesundheitliche Risiken durch PFOS und PFOA in Lebensmitteln sind nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand unwahrscheinlich*, Stellungnahme 004/2009 des BfR vom 11. September 2008

Commission of the European Communities DG XI (2006), *Classification proposal for perfluorooctanoic acid (PFOA) and its salts*, ECBI/18/06 Rev.1

Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment (2006a), *COT Statement on the tolerable daily intake for perfluorooctane sulfonate*, COT Statement 2006/9

Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment (2006b), *COT Statement on the tolerable daily intake for perfluorooctanoic acid*, COT State-ment 2006/10

Delschen T., Barkowski D., Hachen J., Jungmann A., Leuchs W., Pape R., et al. (2007), *Bodenbelastungen nach Aufbringen PFT-haltiger Abfälle in Nordrhein-Westfalen*, Bodenschutz, 3, p. 65–70

Deutscher Bundestag (2006), *Perfluortenside im Trinkwasser*, Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Sylvia Kotting-Uhl, Bärbel Höhn, Cornelia Behm, weiterer Abgeordneter und der Fraktion BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN – Drucksache 16/2699

Emmett A. D., Shofer S. F., Zhang H., Freeman D., Desai C., Shaw L. M. (2006), *Community Exposure to Perfluorooctanoate: Relationships Between Serum Concentrations and Exposure Sources*, JOEM, 48 (8), p. 759 - 770

European Food Safety Authority (2008), *Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts*, The EFSA Journal 653, p. 1-131

Expertenkommission Programm „Reine Ruhr“, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (2009), *Strategie zur Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität*, Erster Zwischenbericht des Programms „Reine Ruhr“

Fricke M., Lahl U. (2005), *Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission*, UWSF – Z Umweltchem Ökotox, 17 (1), p. 36 – 49

Fromme H., Midasch O., Twardella D., Angerer J., Boehmer S., Liebl B. (2006), *Occurrence of perfluorinated substances in an adult German population in southern Bavaria*, Int Arch Occup Environ Health

Fromme H., Tittlemier S.A., Völkel W., Wilhelm M., Twardella D. (2008), *Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries*, Int. J. Hyg. Environ. Health

Hölzer J., Midasch O., Rauchfuss K., Kraft M., Reupert R., Angerer J., Kleeschulte P., Marschall N., Wilhelm M. (2008), *Biomonitoring of Perfluorinated Compounds in Children and Adults Exposed to Perfluorooctanoate-Contaminated Drinking Water*, Environmental Health Perspectives, 116 (5), p.657 - 657

Hundley S., Sarrif A., Kennedy G. (2006), *Absorption, distribution and excretion of ammonium perfluorooctanoate (APFO) after oral administration in various species*, Drug Chem Toxicol, 29, p. 137–145

INERIS DRA- PREV (2005), *Liquides inflammables - arrosage à la mousse - V2*

Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Fillmann G., Kumar K.S., Loganathan B.G., et al. (2004), *Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries*, Environ Sci Technol, 38(17), p. 4489–4495

Kärrmann A., Harada K., Takasuga T., Ohi E., Koizumi A. (2008), *Perfluorochemiclas (PFCs) in diet duplicates and serum from Japan. 1st International Workshop on fluorinated surfactants: new developments*

Kennedy G.L., Butenhoff J.L., Olsen G.W., OConnor J.C., Seacat A.M., Perkins R.G., Biegel L.B., Murphy S.R., Farrar D.G. (2004), *The Toxicology of Perfluorooctanoate*, Crit. Rev. Tox., 34 (4), p. 351-384

Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes (2009), *Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes*, Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, 8 (52), p.878–875

Kraft M., Bernsmann T., Hölzer J., Just P, Krüger C., Quabeck G., et al. (2007), *Der PFT-Fall im Sauerland aus umweltmedizinischer Sicht - Bewertung und Maßnahmen*, Umweltmed Forsch Prax, 12(2), p. 79–86

Kümmerer (2007), *Benign by Design. Sustainable from the very beginning: Rational design of molecules by life cycle engineering as an important approach for green pharmacy and green chemistry*, Green Chem., 9, p. 899-907

Kümmerer, Schramm (2008), *Arzneimittelentwicklung: Die Reduzierung von Gewässerbelastungen durch gezieltes Moleküldesign*, UWSF, 20, p. 249-263

Lau C., Anitole K., Hodes C., Lai D., Pfahles-Hutchens A., Seed J. (2007), *Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings*, Toxicol. Sci., 99 (2), p. 366-394

Lud D., Thelen P., Dieter H.H. (2009), *Bewertung von Wasserbelastungen durch „kurzkettige“ Perfluortenside anhand neuer Bewertungskriterien*

OCDE (2002), *Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts*

Perkins R.G., Butenhoff J.L., Kennedy G.L., Palazzolo M.J. (2004), *13-Week dietary toxicity study of ammonium perfluorooctanoate (APFO) in male rats*, Drug. Chem. Toxicol., 27, p. 361-378

Schulte C. (2006), *In-Thema: Perfluorierte Verbindungen*, UWSF – Z Umweltchem Ökotox, 18 (3), p. 149 – 150

Seacat A.M., Thomford P.J., Hansen K.J., Olsen G.W., Case M.T., Butenhoff, J.L. (2002), *Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys*, Toxicol. Sci. 68 (1), p. 249-264

Skutlarek D., Exner M., Färber H. (2006), *Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters*, Environ Sci Pollut Res

Trinkwasserkommission (2006), *Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)*, Bewertung von PFOA im Trinkwasser des Hochsauerlandkreises, Stellungnahme der Trinkwasserkommission vom 21.06.06/überarbeitet am 13.7.06

Trudel D., Horowitz L., Wormuth M., Scheringer M., Cousins I.T., Hungerbühler K. (2008), *Estimating consumer exposure to PFOS and PFOA*, Risk Analysis, 28 (2), p. 251-269

Umweltbundesamt (2009), *Per- und Polyfluorierte Chemikalien: Einträge vermeiden – Umwelt schützen*

US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Risk Assessment Division (2005), *Draft risk assessment of the potential human health effects associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts*

Wilhelm M., Angerer J., Fromme H., Hölzer J. (2007), *Contribution to the evaluation of reference values for PFOA and PFOS in plasma of children and adults from Germany*, Int. J. Hyg. Environ. Health

Wilhelm M., Bergmann S., Dieter H. H. (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*, Int.J.Hyg.Environ.Health

Wilhelm M., Hölzer J., Dobler L., Rauchfuss K., Midasch O., Kraft M., Angerer J., Wiesmüller G. (2008), *Preliminary observations on perfluorinated compounds in plasma samples (1977–2004) of young German adults from an area with perfluorooctanoate - contaminated drinking water*, Int. J. Hyg. Environ. Health

---

## Liste des annexes

---

Annexe 1 : concentrations en PFT dans le Rhin et d'une sélection de ses tributaires.....	II
Annexe :2 concentrations en PFT dans la Ruhr et sa région .....	II
Annexe 3 : concentrations en PFT dans la Möhne et une sélection de ses tributaires.....	III
Annexe 4 : concentrations en PFT dans l'EDCH de la région de la Ruhr.....	III
Annexe 5 : Description statistique des concentrations plasmatiques en PFOA, PFOS et PFHxS de la population de Arnsberg et de la population de référence en 2006 et 2008...IV	
Annexe 6 : Valeurs de régulation mise en place en 2006 sur recommandation de l'UBA et de la TWK en Allemagne :.....	V
Annexe 7: Etudes d'imprégnation en PFOS et PFOA des populations en Europe.....	VII
Annexe 8: Etudes d'imprégnation en PFOS et PFOA des populations dans le monde ....	VII
Annexe 9: Concentrations sanguines en PFOA ( $\mu\text{g/l}$ ) chez la population allemande.....	VIII
Annexe 10: Concentrations sanguines en PFOS ( $\mu\text{g/l}$ ) chez la population allemande ....	VIII
Annexe 11: Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFT :.....	IX

Annexe 1 : concentrations en PFT dans le Rhin et d'une sélection de ses tributaires

River	Sampling site	PFBuA [ng/L]	PFPeA [ng/L]	PFHxA [ng/L]	PFHpA [ng/L]	PFOA [ng/L]	PFBS [ng/L]	PFOS [ng/L]	Σ [ng/L]
Rhine	Neuhausen (CH)	-	-	-	-	-	-	2	2
Wutach	Oberlauchringen	-	-	-	-	-	-	-	-
Aare (CH)	Koblenz (CH)	-	-	3	-	2	13	8	26
Rhine	Stein (CH)	-	-	-	-	-	6	6	12
Rhine	Wyhlen	-	-	-	-	-	6	8	14
Rhine	Huningue (F)	-	-	2	-	2	9	12	25
Rhine	Breisach	-	-	-	-	2	46	26	74
Rhine	Kittersburg	-	-	-	-	2	15	8	25
Kinzig	Kehl	-	-	-	-	-	2	17	19
Rhine	Rheinau	-	-	-	-	-	19	19	38
Murg	Rastatt	-	2	13	11	6	-	4	36
Rhine	Leimersheim	-	-	2	-	2	22	9	35
Rhine	Ludwigshafen	-	-	-	-	2	30	5	37
Neckar	Mannheim	-	-	-	-	3	-	3	6
Rhine	Petersau	-	-	-	-	3	28	7	38
Main	Gustavsburg	-	-	-	-	3	-	12	15
Rhine	Mainz	2	-	2	-	3	24	12	43
Seitz	Ingelheim	-	-	-	-	6	2	-	8
Nahe	Bingen	-	-	-	-	8	-	6	14
Rhine	Lahnstein	-	-	-	-	3	19	6	28
Lahn	Lahnstein	-	-	-	-	-	2	2	4
Moselle	Koblenz	-	-	-	-	-	-	5	5
Rhine	Koblenz	-	-	-	-	2	19	5	26
Ahr	Remagen	-	-	-	-	-	-	-	-
Rhine	Bonn	-	-	-	-	2	12	5	19
Sieg	Troisdorf	-	-	-	-	-	-	-	-
Rhine	Cologne	-	-	-	-	-	2	5	7
Wupper	Leverkusen	-	-	-	-	2	-	7	9
Rhine	Neuss	-	-	-	-	-	7	5	12
Ertf	Neuss	-	-	-	-	2	34	3	39
Rhine	Krefeld	-	-	-	-	-	12	7	19
Ruhr	Duisburg	2	18	12	-	48	9	5	94
Rhine-Herne-Canal	Duisburg	3	42	77	7	34	12	3	178
Rhine	Duisburg	2	3	3	-	9	15	9	41
Emscher	Dinslaken	-	3	7	2	22	5	18	57
Wesel-Datteln-Canal	Voerde	3	30	61	4	36	15	3	152
Lippe	Wesel	-	9	20	-	21	3	6	59
Rhine	Wesel	2	2	3	-	8	13	9	37

Annexe :2 concentrations en PFT dans la Ruhr et sa région

Sampling site (river, town)	PFBuA [ng/L]	PFPeA [ng/L]	PFHxA [ng/L]	PFHpA [ng/L]	PFOA [ng/L]	PFBS [ng/L]	PFOS [ng/L]	Σ [ng/L]
Ruhr (Duisburg)	2	18	12	-	48	9	5	94
Ruhr (Muelheim)	-	8	3	-	46	14	6	77
Ruhr (Essen)	-	15	12	-	51	9	7	94
Ruhr (Bochum )	-	7	5	-	57	12	4	85
Ruhr (Witten)	-	8	6	-	69	17	22	132
Ruhr (Hagen)	-	12	10	-	90	17	13	142
Ruhr (Schwerte)	10	28	25	-	177	18	14	272
Ruhr (Huesten)	11	50	38	-	63	8	-	170
Ruhr (Meschede-Wennemen)	5	31	16	-	24	4	-	80
Ruhr (Meschede-Wehrstapel)	14	167	120	-	139	6	-	446
Ruhr (Olsberg)	-	-	-	-	-	-	-	-
Moehne (Neheim)	18	13	33	25	647	18	14	767
Lake Moehne (Westrich)	25	24	54	27	654	22	17	822
Moehne (Heidberg)	21	93	247	148	3640	44	193	4385
Moehne (Brilon)	-	-	-	-	11	6	-	17
Elpe (Bestwig)	143	1638	1248	-	1168	71	-	4268
Lenne (Hagen)	-	-	-	-	59	-	11	70
Lenne (Plettenberg)	-	-	-	-	-	-	-	-
Lenne (Lennestadt)	-	-	-	-	-	-	-	-
Rhine (Neuss)	-	-	-	-	-	7	5	12
Rhine (Duisburg-Walsum)	2	3	3	-	9	15	9	41
Volme (Hagen)	-	-	-	-	-	3	-	3

Annexe 3 : concentrations en PFT dans la Möhne et une sélection de ses tributaires

Sampling site (river)	PFBuA [ng/L]	PFPeA [ng/L]	PFHxA [ng/L]	PFHpA [ng/L]	PFOA [ng/L]	PFBS [ng/L]	PFOS [ng/L]	Σ [ng/L]
Klossiepen	–	–	–	–	11	–	–	11
Steinbecke	500	2670	2630	621	16800	1450	5900	30571
Hoebecke	–	–	–	–	–	–	–	–
Klossiepen	9	25	73	46	1860	17	2	2032
Bermecke	–	–	–	–	–	–	–	–
Bermecke (mouth)	53	234	621	210	6530	146	507	8301
Moehne	12	58	152	50	1930	38	135	2375
Steinbecke (mouth)	200	1390	3040	989	33900	669	3160	43348
Moehne	33	150	393	180	7070	87	405	8318
Moehne	31	139	390	158	5990	79	370	7157
Hengelsbach	–	–	–	–	–	–	–	–
Moehne	25	118	358	146	5570	67	311	6595

Annexe 4 : concentrations en PFT dans l'EDCH de la région de la Ruhr

Sampling site (town)	PFBuA [ng/L]	PFPeA [ng/L]	PFHxA [ng/L]	PFHpA [ng/L]	PFOA [ng/L]	PFBS [ng/L]	PFOS [ng/L]	Σ [ng/L]
Duisburg-Alt Hamborn	–	–	–	–	–	–	–	–
Oberhausen	–	6	3	–	43	16	9	77
Muelheim	–	3	–	–	30	18	3	54
Velbert	–	11	7	–	38	13	–	69
Essen	–	9	7	–	56	15	7	94
Bochum	–	8	5	–	53	14	10	90
Witten	–	4	4	–	49	14	12	83
Hagen	–	5	3	–	34	16	22	80
Dortmund	2	30	26	–	152	8	11	229
Schwerte	3	27	24	–	145	10	13	222
Froendenberg	3	26	21	–	143	3	6	202
Menden	–	35	31	2	157	6	11	242
Wickede	5	46	38	–	208	4	–	301
Neheim	11	5	22	23	519	13	5	598
Ruethen	–	–	–	–	–	–	–	–
Brilon	–	–	–	–	–	–	–	–
Arnsberg	8	77	56	–	71	3	–	215
Meschede	6	46	22	–	22	–	–	96
Plettenberg	–	–	–	–	–	–	–	–
Lennestadt	–	–	–	–	–	–	–	–
Duisburg-Wedau	–	–	–	–	–	26	–	26

(Skutlarek et al, 2006)

Annexe 5 : Description statistique des concentrations plasmatiques en PFOA, PFOS et PFHxS de la population de Arnsberg et de la population de référence en 2006 et 2008

		N	N< LOD	Min	P50	P90	P95	Max	GM	95% CI GM
PFOA (µg/l)										
Children	Arnsberg 2006	20	0	9.6	22.4	37.3	45.7	53.6	23.4	19.2-28.5
	Arnsberg 2008	20	0	7.9	13.0	19.9	24.0	26.6	13.2	11.4-15.4
	Siegen 2006	25	0	2.3	5.9	8.0	10.1	11.5	5.5	4.6-6.5
	Siegen 2008	25	0	2.0	4.9	6.8	7.2	8.3	4.5	3.8-5.2
Mothers	Arnsberg 2006	22	0	6.4	25.1	41.9	53.5	54.8	23.6	19.2-29.0
	Arnsberg 2008	22	0	3.5	14.4	21.9	23.0	38.4	13.3	10.6-16.7
	Siegen 2006	24	0	0.8	3.8	5.8	5.9	8.3	3.2	2.5-4.1
	Siegen 2008	24	0	0.8	2.8	5.0	5.8	7.9	2.6	2.0-3.3
Men	Arnsberg 2006	23	0	15.1	32.8	44.3	49.2	77.5	30.3	25.3-36.3
	Arnsberg 2008	23	0	8.4	22.6	38.8	43.9	52.3	21.7	17.7-26.6
	Brilon 2006	24	0	2.8	7.2	10.9	12.4	15.3	6.9	5.7-8.3
	Brilon 2008	24	0	2.5	5.5	9.3	11.4	13.9	5.7	4.7-7.0
PFOS (µg/l)										
Children	Arnsberg 2006	20	0	2.6	5.1	9.2	15.0	20.6	5.1	4.1-6.4
	Arnsberg 2008	20	0	2.4	3.6	6.0	12.4	18.7	4.1	3.4-5.1
	Siegen 2006	25	0	2.6	5.2	10.5	12.2	12.7	5.3	4.5-6.3
	Siegen 2008	25	0	1.8	3.8	6.4	7.0	9.1	3.9	3.4-4.6
Mothers	Arnsberg 2006	22	0	2.7	5.5	10.4	12.3	12.7	5.7	4.7-6.8
	Arnsberg 2008	22	0	2.1	4.0	9.2	9.5	10.5	4.3	3.6-5.2
	Siegen 2006	24	0	1.8	5.7	11.8	13.5	21.5	5.6	4.4-7.3
	Siegen 2008	24	0	1.8	4.1	8.7	9.1	15.0	4.3	3.4-5.4
Men	Arnsberg 2006	23	0	5.2	12.7	24.3	30.2	33.3	12.7	10.3-15.7
	Arnsberg 2008	23	0	4.1	9.7	19.1	19.8	23.5	9.3	7.5-11.4
	Brilon 2006	24	0	3.4	9.2	25.3	25.6	26.4	10.4	8.1-13.3
	Brilon 2008	24	0	2.5	8.0	14.9	16.9	21.1	8.0	6.3-10.1
PFHxS (µg/l)										
Children	Arnsberg 2006	20	0	0.5	1.2	1.9	7.7	13.4	1.3	0.9-1.7
	Arnsberg 2008	20	0	0.5	0.7	1.6	7.0	11.8	1.0	0.7-1.3
	Siegen 2006	25	0	0.4	0.9	2.7	2.8	9.1	1.0	0.8-1.4
	Siegen 2008	25	4	<0.1	0.5	1.4	1.9	4.2	0.5	0.3-0.9
Mothers	Arnsberg 2006	22	1	<0.1	1.0	1.5	1.5	1.9	0.9	0.7-1.2
	Arnsberg 2008	22	0	0.4	0.8	1.0	1.6	1.9	0.8	0.7-0.9
	Siegen 2006	24	1	<0.1	0.7	1.5	1.8	2.1	0.6	0.4-0.9
	Siegen 2008	24	11	<0.1	0.5	1.1	1.3	1.8	0.2	0.1-0.4
Men	Arnsberg 2006	23	0	1.6	2.9	3.6	4.0	4.5	2.7	2.4-3.0
	Arnsberg 2008	23	0	1.3	2.3	3.2	3.3	3.7	2.3	2.1-2.6
	Brilon 2006	24	0	1.0	2.1	3.7	4.4	5.4	2.2	1.8-2.6
	Brilon 2008	24	0	0.5	1.4	3.0	4.1	4.1	1.6	1.2-2.0

Abbreviations: LOD=limit of detection (LOD=0.1); Min=minimum; P50, P90, P95=50th, 90th, 95th percentile; Max= maximum; GM= geometric mean; 95% CI= 95% confidence interval of the geometric mean.

(Brede et al, 2009)

*Annexe 6 : Valeurs de régulation mise en place en 2006 sur recommandation de l'UBA et de la TWK en Allemagne :*

- La valeur guide (Leitwert LW), basée sur des études toxicologiques et fonction de la dose tolérable admissible d'un composé considéré donnée sous forme d'une concentration. Elle est calculée à partir de la DJA, pour une exposition vie entière pour une consommation d'eau de 2 L/j par une personne de 70kg avec une allocation de l'exposition via l'eau de 10% (en Allemagne ou en Europe majoritairement).
- La valeur d'orientation sanitaire (gesundheitlicher Orientierungswert GOW), d'ordre pragmatique à la fonction uniquement régulatrice. Donnée sous forme d'une concentration tolérable vie entière, la GOW n'est valable que pour des composés dont les données expérimentales (ou épidémiologiques) sont insuffisantes, de mauvaises qualités ou manquantes, si bien qu'aucune DJA n'a pu être construite. Elle est souvent surévaluée, tout en restant à un niveau le plus faible possible, de telle sorte que si ultérieurement une LW est mise en point, celle-ci soit toujours plus élevée que la GOW, ou du moins, de niveau comparable. La GOW a donc la fonction régulatrice de la LW. Dès qu'une LW est produite, la GOW devient superficielle et est éliminée.
- La valeur de prise de mesure immédiate (Maßnahmewert MW), également pragmatique à fonction régulatrice mais pour des expositions de plus courtes durées. Découlant d'une LW, elle possède un caractère pratique justifiant des concentrations plus élevées sur une période de plus courte durée. Elle doit être plus élevée d'un facteur IF (Facteur d'Interpolation) que la LW des composés à seuil. L'IF est fonction du facteur d'extrapolation (EF) dérivé de la DJA du composé considéré. Pour les composés sans seuil, la MW dépend alors de la durée de dépassement anticipée de la LW d'un composé considéré (IF = 6 pour 10 ans, IF = 17 pour 3 ans).
- La valeur de prise de mesure immédiate sur principe de précaution (Vorsorgemaßnahmewert VMW), valeur comparable à la MW mais basée sur un IF estimé. Découlant du produit d'une GOW et de l'IF estimé, elle est l'équivalente à la MW pour des composés dont les données toxicologiques sont manquantes. Elle doit être plus élevée que la GOW associée d'un composé à seuil. Pour des composés sans seuil, l'UBA propose toujours un IF<sub>10</sub> = 6 (pour 10 ans de dépassement d'une GOW) et un IF<sub>3</sub> = 17 (pour 3 ans de dépassement d'une

GOW) ou des valeurs intermédiaires pour un dépassement compris entre 1 et 10 ans.

- Outre les GOW, LW, MW et VMW, la valeur de précaution générale (allgemeinen Vorsorgewertes VWa) se distingue par son caractère technique et de terrain. La VWa est définie comme étant la plus petite valeur atteinte par les techniques de traitements disponibles à une période donnée. Dans tous les cas, elle est amenée à disparaître dès l'apparition d'une GOW ou d'une LW.

## Annexe 7: Etudes d'imprégnation en PFOS et PFOA des populations en Europe

Land	Angaben zu den untersuchten Probanden	PFOS [ $\mu\text{g/L}$ ]	PFOA [ $\mu\text{g/L}$ ]	Studie
Deutschland	n = 105, Süddeutschland, Nichtraucher, gleichmäßige Alters- und Geschlechterverteilung	50P: 22,3 95P: 54,3 B: 6,2–130,7	50P: 6,8 95P: 14,6 B: 1,7–39,3	Midasch et al. [46]
Deutschland	n = 116, junge Erwachsene	B: 5,5–104	B: 1,4–57,7	Endres et al. [57]
Deutschland	n = 356, Südbayern	50P: 12,2 B: 2,1–55,0	50P: 5,3 B: 0,5–19,1	Fromme et al. [44]
Deutschland	n = 80 (m/w) Kinder, Siegen	GM: 4,6 50P: 4,3 95P: 11,5 B: 1,6–26,2	GM: 4,8 50P: 4,9 95P: 9,1 B: 2,0–11,5	Hölzer et al. [48]
	n = 153 Mütter, Siegen	GM: 5,2 50P: 5,1 95P: 13,5 B: 1,0–70,7	GM: 2,8 50P: 3,0 95P: 5,9 B: 0,7–9,2	
	n = 103 Männer, Brilon	GM: 9,7 50P: 10,1 95P: 26,4 B: 1,7–92,5	GM: 5,8 50P: 5,9 95P: 10,9 B: 1,1–15,3	
Belgien	n = 16/4 (m/w), Flandern, Wallonien	50P: 7,6/10,4 (m/w)	50P: 4,3/2,4 (m/w)	Kannan et al. [4]
Italien	n = 42/8 (m/w), Siena	50P: 4,2/3,5 (m/w)	50P: <3/<3 (m/w)	
Polen	n = 10/15 (m/w), Danzig, Vollblut	50P: 40,9/33,8 (m/w)	50P: 18,4/23,2 (m/w)	
Polen	n = 60, Vollblut	B: 10,4–168	B: 2,4–17,4	Falandysz et al. [10]
Schweden	n = 66, Vollblut	50P: 34,2 B: 3,4–74,0	50P: 5,0 B: 1,0–24,8	Karman [58]

n Fallzahl; 50P Median; MW Mittelwert; GM Geometrisches Mittel; 95P 95. Perzentil; B Bereich; (m/w) Werte jeweils für Männer und Frauen

## Annexe 8: Etudes d'imprégnation en PFOS et PFOA des populations dans le monde

Land	Angaben zu den untersuchten Probanden	PFOS [ $\mu\text{g/L}$ ]	PFOA [ $\mu\text{g/L}$ ]	Studie
Kanada	n = 56	MW: 28,8 B: 3,7–65,1	MW: 3,4 B: <1,2–7,2	Kubwabo et al. [59]
USA	n = 645, Alter 20–69	50P: 35,8 B: <4,3–1656	50P: 4,7 B: <1,9–52,3	Olsen et al. [47]
USA	n = 238, Alter 65–96	50P: 30,2 B: <3,4–175	50P: 4,2 B: <1,4–16,7	Olsen et al. [60]
USA	n = 13/14 gepoolte Proben (m/w), Weiße n = 6/6 gepoolte Proben (m/w), Schwarze n = 7/8 gepoolte Proben (m/w), Mexikaner	MW: 40,2/24,0 (m/w) MW: 18,3/17,9 (m/w) MW: 13,7/10,4 (m/w)	MW: 7,0/4,0 (m/w) MW: 3,6/2,9 (m/w) MW: 2,9/2,1 (m/w)	Calafat et al. [61]
USA	n = 23, gepoolte Proben	50P: 31,1 95P: 52,3	50P: 11,6 95P: 23,0	Calafat et al. [62]
Peru	n = 44	95P: 1,0	95P: 0,3	
USA	n = 29/46 (m/w), Michigan	50P: 6,2/28,9 (m/w)	50P: 4,4/4,4 (m/w)	Kannan et al. [4]
USA	n = 19/11 (m/w), Kentucky	50P: 72,0/81 (m/w)	50P: 38,1/20 (m/w)	
USA	n = 70, New York City	50P: 42	50P: 25,2	
Kolumbien	n = 31/25 (m/w)	50P: 8,1/7,3 (m/w)	50P: 5,9/5,6 (m/w)	
Brasilien	n = 10/17 (m/w), Vollblut	50P: 12,7/8,4 (m/w)	50P: <20/<20 (m/w)	
Japan	n = 14, Kyoto n = 66, Akita n = 32, Miyagi	GM: 28,1/13,8 (m/w) GM: 12,9/6,9 (m/w) GM: 5,7/3,5 (m/w)	GM: 12,4/7,1 (m/w) GM: 3,4/2,5 (m/w) GM: 3,3/2,8 (m/w)	Harada et al. [45]
Japan	n = 25/13 (m/w)	50P: 12,4/18,3 (m/w)	50P: <6,8/12,3 (m/w)	Kannan et al. [4]
Indien	n = 34/11 (m/w)	50P: 1,3/2,5 (m/w)	50P: 3,5/<3 (m/w)	
Malaysia	n = 16/7 (m/w), Vollblut	50P: 13,1/12,7 (m/w)	50P: <10/<10 (m/w)	
Korea	N = 25/25 (m/w), Vollblut	50P: 21,7/11,3 (m/w)	50P: 26,8/30,9 (m/w)	
China	n = 85, Vollblut	MW: 52,7	MW: 1,59	Yeung et al. [63]
Sri Lanka	n = 30, Teeplantagenarbeiter	50P: 3,3 B: 0,4–18,2	50P: 4,0 B: 0,3–23,5	Guruge et al. [64]
Australien	n = 3802 Personen, gepoolte Proben	50P: 20,8	50P: 7,6	Karman et al. [65]

n Fallzahl; 50P Median; MW Mittelwert; GM Geometrisches Mittel; B Bereich; (m/w) Werte jeweils für Männer und Frauen

Annexe 9: Concentrations sanguines en PFOA ( $\mu\text{g/l}$ ) chez la population allemande

Probennahmezeitraum	Personengruppe	Alter	N	P50	P90	P95	Max	Quelle
Mai 2003 bis Jan. 2004	Frauen Erlangen	5–84	54	19,9	29,1	43,1	56,2	Midasch et al. [46]
	Männer Erlangen	5–77	51	27,1	52,3	57,9	131	
Sommer 2005	Frauen Südbayern	14–67	168	10,9	18,5	22,0	30,7	Fromme et al. [44]
	Männer Südbayern	14–67	188	13,7	23,3	27,2	55,0	
Okt. bis Nov. 2006	Kinder Siegen	5–6	170	4,5	8,9	10,8	26,2	Hölzer et al. [48] Wilhelm et al. [53]
	Frauen Siegen	23–49	317	5,4	9,7	12,1	70,7	
	Männer Brilon	18–69	204	10,5	20,5	25,3	92,5	
RTM 2002 bis 2007	Frauen Münster NRW	20–29	30	8,5	16,1	19,7	24,9	Schröter-Kermani [52]
	Männer Münster NRW	20–29	30	11,8	20,1	23,9	38,3	
RTM 1992 bis 2001	Frauen Münster NRW	20–29	40	18,6	31,0	34,6	40,3	Schröter-Kermani [52]
	Männer Münster NRW	20–29	40	22,9	30,1	37,9	49,8	

N Fallzahl; P50, 90, 95 Perzentile; Max maximaler Messwert; RTM Real-Time-Monitoring

Annexe 10: Concentrations sanguines en PFOS ( $\mu\text{g/l}$ ) chez la population allemande

Probennahmezeitraum	Personengruppe	Alter in Lebensjahren	N	P50	P90	P95	Max	Quelle
Mai 2003 bis Jan. 2004	Frauen Erlangen	5–84	54	5,8	9,5	11,5	15,6	Midasch et al. [46]
	Männer Erlangen	5–77	51	8,3	13,2	17,1	39,3	
Sommer 2005	Frauen Südbayern	14–67	168	4,8	7,8	8,8	16,2	Fromme et al. [44]
	Männer Südbayern	14–67	188	5,7	9,7	10,7	19,1	
Okt. bis Nov. 2006	Kinder Siegen	5–6	80	4,9	8,0	9,1	11,5	Hölzer et al. [48] Wilhelm et al. [53]
	Frauen Siegen	23–49	153	3,0	5,2	5,9	9,2	
	Männer Brilon	18–68	103	5,9	10,5	10,9	15,3	
RTM 1995 bis 2007	Frauen Münster NRW	20–29	60	4,7	6,9	7,6	15,4	Schröter-Kermani [52]
	Männer Münster NRW	20–29	60	5,2	8,9	9,8	10,6	
RTM 1982 bis 2007	Frauen Münster NRW	20–29	100	4,7	7,9	11,0	15,4	Schröter-Kermani [52]
	Männer Münster NRW	20–29	100	5,3	9,0	9,8	14,6	

N Fallzahl; P50, 90, 95 Perzentile; Max maximaler Messwert; RTM Real-Time-Monitoring

(Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes, 2009)

Annexe 11: Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFT :

- pour les eaux brutes de la première campagne

Intervalles (ng/L)	PFBS		PFHxS		PFOS		PFBA		PFPeA		PFHxA		PFHpA		PFOA		PFNA		PFDA	
	ESU <sup>a</sup>	ESO <sup>b</sup>	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO
< 1 <sup>c</sup>	95	149	58	116	48	124	97	148	95	149	73	142	88	150	49	116	95	153	99	162
> 1 - < 4 <sup>d</sup>	4	11	35	30	18	20	2	13	4	7	23	12	11	9	43	34	2	7	0	1
> 4 - < 10	0	3	6	13	27	14	0	2	0	5	3	2	0	2	7	12	2	1	0	0
> 10 - < 20	0	0	0	3	4	4	0	0	0	0	0	5	0	0	0	1	0	2	0	0
> 20 - < 30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0
> 30 - < 40	0	0	0	1	1	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
> 40 - < 50	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 50 - < 60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 60 - < 70	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

<sup>a</sup> eau de surface, <sup>b</sup> eau souterraine, <sup>c</sup> pour le PFOA la limite est < 2, <sup>d</sup> pour le PFOA l'intervalle est > 2 - < 4

- pour les eaux traitées de la première campagne

Intervalles (ng/L)	PFBS		PFHxS		PFOS		PFBA		PFPeA		PFHxA		PFHpA		PFOA		PFNA		PFDA	
	ESU <sup>a</sup>	ESO <sup>b</sup>	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO
< 1 <sup>c</sup>	14	10	3	0	4	2	24	11	12	7	3	6	17	8	17	5	25	12	26	15
> 1 - < 4 <sup>d</sup>	12	5	21	11	12	4	1	4	12	6	18	3	8	5	6	6	1	1	0	0
> 4 - < 10	0	0	2	3	10	6	1	0	1	1	4	4	0	2	3	4	0	1	0	0
> 10 - < 20	0	0	0	1	0	3	0	0	0	1	0	2	1	0	0	0	0	1	0	0
> 20 - < 30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 30 - < 40	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 40 - < 50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 50 - < 60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 60 - < 70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

<sup>a</sup> eau de surface, <sup>b</sup> eau souterraine, <sup>c</sup> pour le PFOA la limite est < 2, <sup>d</sup> pour le PFOA l'intervalle est > 2 - < 4

- pour les eaux brutes de la deuxième campagne

Intervalles (ng/L)	PFBS		PFHxS		PFOS		PFBA		PFPeA		PFHxA		PFHpA		PFOA		PFNA		PFDA	
	ESU <sup>a</sup>	ESO <sup>b</sup>	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO
< 1	19	10	7	4	1	6	31	15	28	24	12	15	20	19	7	8	35	27	36	33
> 1 - < 4	15	19	25	10	19	11	5	12	8	5	22	10	16	11	21	17	0	4	0	0
> 4 - < 10	2	4	4	15	14	11	0	5	0	1	1	2	0	1	8	7	0	0	0	0
> 10 - < 20	0	0	0	2	2	4	0	1	0	2	0	3	0	2	0	1	0	2	0	0
> 20 - < 30	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 30 - < 40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 40 - < 50	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 50 - < 60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
> 60 - < 70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

<sup>a</sup> eau de surface, <sup>b</sup> eau souterraine

- pour les eaux traitées de la deuxième campagne

Intervalles (ng/L)	PFBS		PFHxS		PFOS		PFBA		PFPeA		PFHxA		PFHpA		PFOA		PFNA		PFDA	
	ESU <sup>a</sup>	ESO <sup>b</sup>	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO	ESU	ESO
< 1	21	12	15	5	9	9	25	18	19	22	12	16	22	21	10	11	36	25	38	31
> 1 - < 4	16	16	19	16	21	11	11	8	13	5	14	8	13	6	23	15	1	4	0	0
> 4 - < 10	1	1	3	8	6	8	2	4	5	1	10	2	2	2	4	5	0	1	0	0
> 10 - < 20	0	2	1	2	2	2	0	1	0	2	0	3	1	2	1	0	0	1	0	0
> 20 - < 30	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0
> 30 - < 40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 40 - < 50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 50 - < 60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 60 - < 70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
> 70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

<sup>a</sup> eau de surface, <sup>b</sup> eau souterraine

(ANSES, 2010)

CORNEFERT	Coline	10/10/2011
<b>Ingénieur Génie Sanitaire</b> Promotion 2011		
<b>Perfluorinated compounds in drinking water. Sanitary risk management in Germany. Consequences in France.</b>		
PARTENARIAT UNIVERSITAIRE : Institut d'Hygiène et de Santé Publique Bonn		
<p><b>summary :</b></p> <p>In March 2006, residents of the Ruhr district (Germany) were jeopardized by contaminated water. Due to perfluorinated compounds, this contamination raised immediately the attention of both the political and media spheres. The German government had to react quickly by taking safety measures, while launching in parallel more advanced toxicological investigations. The current water treatments proved themselves unable to hinder the contamination. It put at stake the efficiency of the active carbon filtration.</p> <p>To solve this problem, regulation values have been introduced, together with sanitation and pollution control. These measures have proved effective and the concentrations in drinking water have decreased under the regulation values. Biomonitoring studies have shown a statistically significant relationship between drinking water consumption and blood perfluorinated compounds concentration. Though toxicological studies have shown that the short-term sanitary risk due to perfluorinated compounds is close to zero (as far as human are concerned), the persistent character of these compounds induces a risk of accumulation and biomagnification in the food chain: this is why the principle of multiple barriers and the reduction from the source have been investigated.</p> <p>Inspired by the German experience, France has had its water resources fully investigated in an occurrence campaign in 2009. The contamination does exist but far below the 2006 German contamination . Two industrial sites were identified as important polluting agents.</p> <p>The following work focuses on the way the 2006 contamination was handled by the German authorities. It then develops comparative analysis of the French water treatment processes, including improvement propositions to get rid of the water-contaminating perfluorinated compounds : in this respect, the nano-filtration seems to offer an efficient replacement of active carbon filtration. The next step is now to organize water regulation at a European level.</p>		
<b>Keywords :</b> perfluorinated compounds, France, Germany, PFOA, PFOS, sanitary risk management, water treatment plant, regulation value, drinking water		
<i>L'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les mémoires : ces opinions doivent être considérées comme propres à leurs auteurs.</i>		

CORNEFERT

Coline

10/10/2011

## Ingénieur Génie Sanitaire

Promotion 2011

### **Les composés perfluorés dans l'EDCH. Gestion des risques sanitaires en Allemagne. Retombées pour la France.**

PARTENARIAT UNIVERSITAIRE : Institut d'Hygiène et de Santé Publique Bonn

#### **Résumé:**

En mars 2006, la région du Hochsauerlandkreis en Allemagne a dû faire face à un important épisode de contamination de ses eaux utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Il s'agissait de composés alkyls perfluorés, tensioactifs aux nombreuses liaisons F-C. A l'époque, cette découverte a occasionné un scandale dans le paysage médiatique et politique allemand, ce qui a amené les autorités en charge à prendre des mesures de régulation et de dépollution efficaces et rapides dans un premier temps, pour pouvoir mener des investigations toxicologiques et épidémiologiques dans un second temps. Des valeurs de régulations vis à vis de ces composés ont donc vu le jour et placent l'Allemagne en position de pionnière dans ce domaine en Europe. La France, en quête de la connaissance de l'état de contamination de ses eaux par ces composés, a entrepris en 2009 une campagne nationale d'occurrence sur l'ensemble des masses d'eau utilisées pour la production d'EDCH.

Le travail a consisté à récolter l'ensemble des informations des suites de l'événement de 2006. Ensuite, côté français, les résultats de la campagne d'occurrence ont été récoltés et comparés avec les valeurs régulatrices allemandes. Enfin, des propositions pratiques au niveau des différents acteurs de la filière eau ont été émises pour diminuer autant que possible l'inévitable contamination, même minime, des eaux.

Les résultats ont montré d'une part que les techniques de potabilisation en place ne permettaient pas d'éliminer les PFT de l'eau (notamment que les filtres à charbon actif étaient inefficace sur le long terme), qu'une relation statistiquement significative entre la consommation d'eau contaminée en PFT et les teneurs sanguines de la population locale existait, qu'en l'état actuelle des connaissances, les valeurs retrouvées dans le sang constituaient un danger quasi nul d'un point de vue sanitaire et que les mesures prise en Allemagne avaient permis de réduire les concentrations dans les eaux telles qu'elles ne dépassaient plus les valeurs réglementaires mises en place. Côté français, la campagne d'occurrence a mis en évidence des concentrations bien inférieures aux valeurs retrouvées en Allemagne en 2006 et également inférieures aux valeurs réglementaires de cette dernière. Deux sites ont pourtant été signalés comme importantes sources de pollution.

Des recherches sont actuellement en cours pour trouver un moyen d'éliminer les PFT de l'eau dans les filières de potabilisation autre que le charbon actif qui nécessite d'importants moyens d'entretien pour être efficace. Les systèmes membranaires en nanofiltration semblent prometteurs. Au niveau de la source, la mise au point de composés substitués permettraient de supprimer totalement l'usage des PFT, mais semble toutefois limité par des contraintes en terme d'efficacité du produit final. Des démarches ont été entreprises au niveau européen pour réguler la mise sur le marché et l'usage des principales substances incriminées et des mesures plus globales dont les WSP sont, bien qu'encore non obligatoires, fortement conseillées.

**Mots clés : Allemagne, composés alkyls perfluorés, eau destinée à la consommation humaine, filière de potabilisation, France, gestion des risques, PFOA, PFOS, valeur régulatrice**

*L'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les mémoires : ces opinions doivent être considérées comme propres à leurs auteurs.*