



**ENSP**  
ECOLE NATIONALE DE  
LA SANTE PUBLIQUE

RENNES

---

Ingénieurs du génie sanitaire  
Promotion 2005

---

**Composés perfluorés :**  
**Evaluation et gestion des risques liés**  
**au PFOS**

**Référent pédagogique :**  
Philippe GLORENNEC

---

**Présenté par :**  
Gaëlle CHATEAU  
Juliette CHAVROCHE  
Bénédicte DUPOIRON

---

# Remerciements

---

Nous adressons nos sincères remerciements à notre référent pédagogique, Philippe Glorennec, pour son accompagnement et l'aide précieuse qu'il a apportés pour la réalisation de cet atelier.

Ses connaissances, son amabilité et sa disponibilité furent décisives pour l'aboutissement de ce travail.

Que Michel Delmas, enseignant chercheur à l'ENSIACET<sup>1</sup> trouve ici l'expression de notre gratitude pour son aide, même si elle s'est avérée infructueuse.

---

<sup>1</sup> ENSIACET : Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques

---

# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>1 LES COMPOSES PERFLUORES : SOURCES ET COMPORTEMENTS ENVIRONNEMENTAUX.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 PFC.....</b>	<b>3</b>
1.1.1 Généralités .....	3
1.1.2 Origine et devenir des PFC.....	4
1.1.3 L'exposition aux PFC .....	4
1.1.4 Restriction de l'étude .....	5
<b>1.2 PFOS et ses sels.....</b>	<b>7</b>
1.2.1 Généralités .....	7
1.2.2 Propriétés physico-chimiques .....	8
1.2.3 Synthèse industrielle du PFOS .....	9
1.2.4 Utilisations industrielles .....	9
1.2.5 Utilisations domestiques.....	10
1.2.6 Devenir dans l'environnement.....	11
<b>2 EVALUATION DES RISQUES.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Identification des dangers.....</b>	<b>17</b>
2.1.1 Toxicocinétique du PFOS.....	17
2.1.2 Mécanismes de toxicité .....	18
2.1.3 Données humaines.....	19
2.1.4 Données animales.....	22
<b>2.2 Relations dose – effet.....</b>	<b>25</b>
2.2.1 Pour les humains.....	25
2.2.2 Pour les animaux.....	26
<b>2.3 Evaluation des expositions.....</b>	<b>27</b>
2.3.1 Dose interne : bio marqueurs.....	27
2.3.2 Dose externe d'exposition .....	30
<b>2.4 Evaluation et caractérisation des risques.....</b>	<b>34</b>
2.4.1 Faisabilité d'une évaluation qualitative des risques.....	34
2.4.2 Nécessité de réaliser de nouvelles études .....	37

<b>3</b>	<b>GESTION DES RISQUES</b> .....	<b>41</b>
3.1	Le principe de précaution.....	41
3.2	Action sur les milieux : protection de l'environnement.....	42
3.2.1	Réduction de l'utilisation industrielle.....	42
3.2.2	Réduction des risques de pollution accidentelle .....	44
3.2.3	Maîtrise des rejets dans le milieu aquatique .....	45
3.2.4	Traitement des déchets contenant du PFOS.....	45
3.2.5	Mesures déjà engagées .....	46
3.3	Action sur l'exposition .....	46
3.3.1	Mesures de protection des travailleurs.....	46
3.3.2	Mesures adaptées à la population générale .....	47
3.4	Actions sur les effets.....	49
3.5	Mesures réglementaires.....	49
3.5.1	Mesures déjà en vigueur .....	49
3.5.2	Mesures à mettre en place .....	49
	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>51</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>53</b>
	<b>LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>I</b>

---

## Liste des tableaux

---

Tableau 1: Comparaison de caractéristiques du PFOA (US EPA, 2003) et du PFOS (OCDE 2002).....	6
Tableau 2 : Numéros CAS de quelques composés du PFOS.....	7
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du PFOS.....	8
Tableau 4 : Densité et pH des sels de PFOS.....	8
Tableau 5 : Teneurs environnementales de PFOS mesurées dans 6 villes américaines (OCDE, 2002).....	12
Tableau 6 : Concentrations des précurseurs de PFOS dans l'air (Martin <i>et al.</i> , 2002) .....	12
Tableau 7 : Concentration de PFOS dans les eaux de surface .....	13
Tableau 8 : Teneurs en PFOS au niveau des stations d'épuration .....	15
Tableau 9 : Teneurs en PFOS observées dans les organismes vivants .....	15
Tableau 10 : Type d'effet et relation dose – effet associée pour la daphnie, le canard et le rat.....	27
Tableau 11 : Concentrations de PFOS dans le sérum des travailleurs (OCDE, 2002) .....	28
Tableau 12 : Concentrations de PFOS dans le sérum de la population générale (OCDE, 2002).....	30
Tableau 13 : Teneurs en PFOS dans les végétaux, la viande et le lait (Environmental Agency, 2004) .....	33

---

## Liste des figures

---

Figure 1 : Groupement $n$ -PFOS .....	7
Figure 2 : Synthèse du PFOS .....	9

---

## Liste des sigles utilisés

---

- **ADN** : Acide Désoxyribonucléique
- **CL<sub>50</sub>** : Concentration Létale 50 (concentration à laquelle 50% des animaux meurent)
- **DJA** : Dose Journalière Admissible
- **EPA** : Agence américaine pour la protection de l'environnement (Environment Protection Agency)
- **ERS** : Evaluation des Risques Sanitaires
- **EUSES** : Système européen pour l'évaluation des substances (European Union System for the Evaluation of Substances)
- **IC<sub>95%</sub>** : Intervalle de Confiance à 95%
- **IMC** : Indice de Masse Corporelle
- **LOEL** : Plus faible dose avec effet observé (Lowest Observed Effect Level)
- **N-Et-FOSE** : 2-N-éthylperfluorooctanesulfonamidoéthanol
- **N-Me-FOSE** : 2-N-méthylperfluorooctanesulfonamidoéthanol
- **NOEC** : Concentration sans effet observé (No Observed Effect Concentration)
- **NOEL** : Dose sans effet observé (No Observed Effect Level)
- **OCDE** : Organisation de Coopération et de Développement Economiques
- **OMS** : Organisation Mondiale de la Santé
- **OPPT** : Office de la prévention de la pollution et des toxiques (Office of Pollution Prevention and Toxics)
- **PFC** : Composés perfluorés (PerFluoro Chemicals)
- **PFOA** : Acide perfluorooctane (PerFluoroOctanoic Acid)
- **PFOS** : sulfonate de perfluorooctane (PerFluoroOctane Sulfonate)
- **POP** : Polluant Organique Persistant
- **POSF** : PerFluoroOctaneSulfonyle
- **ppm** : Partie par million ( $\mu\text{g/g}$ )
- **ppb** : Partie par milliard ( $\text{ng/g}$ )
- **REACH** : Enregistrement, évaluation et autorisation des substances chimiques (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals)
- **UE** : Union Européenne
- **US** : Etats-Unis (United States)

## INTRODUCTION

De nombreux produits chimiques peuvent s'avérer toxiques et par suite présenter de multiples risques pour la faune, la flore et les êtres humains. Au cours des cinquante dernières années, les scientifiques ont étudié la nocivité de plusieurs substances. Ces travaux ont conduit à retirer du marché les plus dangereuses, ou à en restreindre l'usage. En 1981, l'OMS oblige de faire tester les substances chimiques nouvelles sans se préoccuper des 100 000 déjà présentes sur le marché. Mais cette obligation n'a pas été suivie des faits : sur les 2 500 molécules nouvelles apparues depuis cette époque, 140 seulement ont été testées. Alors qu'une petite quantité de ces produits disparaît lentement de notre environnement, de nouvelles recherches révèlent qu'un plus grand nombre d'autres produits chimiques pourraient être encore plus nuisibles que ceux déjà reconnus comme très nocifs. La nature et les êtres humains souffrent ainsi simultanément de la contamination par des substances qui ne sont plus fabriquées et de celle des produits actuellement utilisés. Les conséquences néfastes de ces composés, jugés « sûrs » par les consommateurs, sont de plus en plus visibles.

Depuis six ans, le sulfonate de perfluorooctane (PFOS), l'acide perfluorooctane (PFOA) et d'autres composés fluorés sont apparus comme une classe importante de polluants persistants dans notre écosystème et présents sur toute la surface du globe : les composés perfluorés (PFC).

Le premier indice des problèmes posés par le PFOS et le PFOA a été rendu public le 16 mai 2000, lorsque 3M, le premier fabricant mondial de nombreux perfluoroalcanes sulfonés (dont le PFOS) ou ayant une fonction acide carboxylique (comme le PFOA), annonce des plans de réduction pour la fin 2002 de la fabrication de ces produits. Ces derniers entraient dans la composition d'une part importante de leur ligne de produits à grand succès de scotchs (« scotchgard » et « scotchban »). C'est à la suite de plusieurs études mais aussi d'une collaboration avec l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (EPA), que 3M a adopté cette ligne de conduite. La société 3M avait en effet pris connaissance que du PFOS, du PFOA et d'autres produits précurseurs ou dérivés de ces substances, utilisés dans ces deux marques de scotch, pourraient être facilement décelés dans des échantillons sanguins de la population américaine.

A la réunion de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) qui a suivi la décision de 3M concernant le PFOS, les pays membres ont décidé de travailler ensemble de façon informelle, afin de collecter des informations sur les effets des PFC dans l'environnement et sur le corps humain. Une évaluation des

risques, réalisée à partir des informations récoltées, a conclu que la présence et la persistance du PFOS et du PFOA dans l'environnement, de même que leur toxicité et leur bioaccumulation potentielles étaient préoccupantes tant pour la santé humaine que pour l'environnement.

Le présent travail aura pour objectif de regrouper les données sur les composés perfluorés, de les analyser, de les discuter et d'étudier la faisabilité d'une évaluation des risques sanitaires. Ainsi, après la présentation générale des PFC, nous sélectionnerons le composé perfluoré sur lequel nous centrerons notre étude. Puis nous entreprendrons les trois premières étapes de la démarche d'évaluation des risques, afin d'étudier la faisabilité de la quatrième et dernière étape, celle de la caractérisation des risques. Pour terminer, en s'appuyant sur la démarche précédente, nous ferons quelques propositions de gestion des risques liés aux PFC.

# 1 LES COMPOSES PERFLUORES : SOURCES ET COMPORTEMENTS ENVIRONNEMENTAUX

## 1.1 PFC

### 1.1.1 Généralités

#### A) Identité

Les composés organiques dont la chaîne carbonée est totalement fluorée sont appelés « composés organiques perfluorés ». Ils comprennent donc des chaînes d'atomes de carbone de longueurs diverses où tous les atomes d'hydrogènes liés aux atomes de carbone ont été substitués par des atomes de fluor.

A ce jour, peu de données sont disponibles sur les composés organiques fluorés ; la majorité des travaux ont, en effet, été réalisés sur les composés comprenant les autres halogènes (brome, chlore, iode), plus communément utilisés. Contrairement aux trois autres halogènes, le fluor a des caractéristiques spécifiques :

- C'est l'élément le plus électronégatif (selon Pauli) : la liaison carbone – fluor est donc très polarisée avec une énergie de liaison très forte (110 kcal/mol) qui contribue à la stabilité, à l'inertie chimique et thermique de ses composés.
- Le fort potentiel d'ionisation du fluor (401,8 kcal/mol) et sa faible polarisabilité induisent de faibles interactions inter- et intra- moléculaires.

Les composés perfluorés ont un faible point d'ébullition et une faible tension de surface. (3M, 2000).

Ainsi, les composés perfluorés sont des substances chimiques extrêmement résistantes à la chaleur et qui se diluent difficilement dans l'eau et dans les graisses.

Remarque : L'ajout d'un groupement fonctionnel chargé (fonction acide carboxylique, acide sulfonique, phosphate ou ammonium) au bout d'une chaîne d'un composé perfluoré le rend plus soluble dans l'eau. (3M, 2000)

#### B) Applications dans l'industrie

A cause des caractéristiques physico-chimiques des PFC, les produits contenant ces molécules fluorées ont des propriétés hydrophobes et lipophobes. Ils ont également la faculté de réduire la tension de surface de façon beaucoup plus importante que d'autres tensioactifs. C'est pourquoi ils sont couramment utilisés depuis les années cinquante par l'industrie, comme agents de surface ou émulsifiants ainsi que pour des produits commerciaux comme les protecteurs anti-tâches ou hydrofuges. Ils sont également employés en plasturgie et en pharmacologie.

On les utilise aussi comme catalyseurs dans des réactions de polymérisation ou encore dans des réactions où d'autres catalyseurs se dégradent trop vite. Des composés perfluorés sont aussi rencontrés dans la composition des produits phytosanitaires.

### 1.1.2 Origine et devenir des PFC

Peu de composés perfluorés sont présents naturellement ou sont produits au cours de réactions biologiques ou géochimiques dans la biosphère. Certaines plantes vertes et des champignons produisent des composés organiques monofluorés : tous les composés perfluorés produits naturellement lors de réactions biologiques ne contiennent donc qu'un seul atome de fluor. Des activités volcaniques ou d'autres processus géochimiques, produisent des composés perfluorés mais les quantités produites sont infimes.

**La majorité des composés perfluorés retrouvés dans l'environnement est donc d'origine anthropique.**

Leur persistance dans l'environnement est très importante (demi-vie supérieure à 41 ans) : il n'existe, en effet, aucune preuve qu'ils se dégradent totalement. Ils sont **bioaccumulatifs** : on en a trouvé des traces dans l'organisme de nombreuses espèces animales, des humains et dans les écosystèmes partout dans le monde.

### 1.1.3 L'exposition aux PFC

Les PFC se retrouvent sous différentes formes :

#### A) Les gaz à effet de serre

Dans l'environnement, des gaz à effet de serre sont émis naturellement ou lors d'activités anthropiques. Un des groupes de gaz à effet de serre est composé de gaz synthétiques fluorés (les hydrofluorocarbures (HFC), les hydrocarbures perfluorés (HPF) et l'hexafluorure de soufre ( $SF_6$ )) qui ne sont pas présents naturellement dans l'atmosphère. Ces gaz, bien qu'émis en très petite quantité, sont dotés d'une très longue espérance de vie atmosphérique (demi-vie dans l'atmosphère : 3,7 ans). (Environnement Canada, 2004 ; site internet Environnement Canada)

#### B) Les polymères fluorés

Il existe quatre grandes familles de polymères fluorés :

- les PTFE (polytétrafluoroéthylène dont le Téflon) ;
- les FEP (plastique éthylène/propylène perfluoré, plastique à base de copolymères du tétrafluoréthylène et de l'hexafluoropropylène) ;
- les PVDF (polyfluorure de vinylidène) ;

- les ECTFE-MFA-PFA (éthylène-chlorotrifluoroéthylène – perfluorméthylvinylether – perfluorpropylvinylether).

Les polymères fluorés ont une forte résistance chimique comparée aux polymères de base tels que le PVC (polychlorure de vinyle). Ils présentent une bonne résistance aux agents extérieurs, ont un pouvoir lubrifiant avéré, une faible volatilité et sont non inflammables. Ils sont donc employés dans des applications spécifiques comme les lubrifiants, les fluides isolants, les fluides de transfert thermique non inflammables, certains revêtements ou encore comme additifs pour les matières plastiques. Ils sont également utilisés pour empêcher la graisse de couler à travers les emballages et dans les papiers de conditionnement alimentaire.

La fiabilité et la durabilité des polymères fluorés sont déjà bien connues de certaines industries et les évolutions des exigences techniques attendues dans de nombreux domaines conduiront à généraliser leur utilisation (automobile, câble, ...). (site internet Laplasturgie )

#### C) Les autres expositions

On retrouve aussi les composés perfluorés dans le milieu hospitalier comme substituant du sang. Ces composés ont en effet la capacité de transporter l'oxygène et le dioxyde de carbone dans le système cardiovasculaire (Dictionary of medicine).

Pour les mêmes raisons, ces substances peuvent aussi être utilisées comme produits dopants. (Site internet Dopage)

### 1.1.4 Restriction de l'étude

#### A) Pourquoi le PFOS et le PFOA ?

Parmi les nombreux composés perfluorés, les deux principaux étudiés dans la littérature sont le PFOS et le PFOA pour les raisons suivantes :

- Ils sont les composés finaux de la dégradation de la majorité des composés perfluorés. De plus, ils sont persistants dans l'environnement et bioaccumulatifs. Ce sont donc ces composés que l'on retrouvera en quantités majoritaires dans les milieux ;
- Leur toxicité ne semble plus être mise en doute aujourd'hui : ils sont soupçonnés d'être à l'origine d'effets néfastes sur la santé : augmentation de cancers de la prostate et de la vessie, dérèglements hormonaux, troubles aigus.

Ces deux composés sont similaires sur plusieurs aspects mais ont cependant quelques spécificités propres.

## B) Focalisation sur le PFOS

Dans le tableau ci-dessous sont regroupées les principales différences entre le PFOS et le PFOA :

	PFOA	PFOS
$t_{1/2}$ vie estimé dans le sérum humain avec valeurs extrêmes	4,37 ans [1,50 – 13,49]	8,7 ans [2,29 – 21,3]
Concentration moyenne dans le sérum humain (population générale) avec valeurs extrêmes	5,6 ppb [1,9 – 56]	28 ppb [7 – 82]
Effets sur le développement (études sur le rat) valeurs les plus faibles rencontrées dans la littérature	NOEL = 3mg/kg/j LOEL = 10mg/kg/j	NOEL = 1mg/kg/j LOEL = 2,5mg/kg/j

**Tableau 1: Comparaison de caractéristiques du PFOA (US EPA, 2003) et du PFOS (OCDE 2002)**

Au vu de ces données, il apparaît que la rémanence du PFOS dans l'organisme est plus longue que celle du PFOA. Les NOEL et LOEL du PFOS pour lesquelles des effets sur le développement sont observés sont plus faibles que pour le PFOA. Il faut ainsi moins de PFOS que de PFOA pour un même effet sur le développement. De plus, la société 3M synthétise de plus grosses quantités de produits précurseurs du PFOS que de PFOA. Par ailleurs, le PFOS est le composé fluoré le plus détecté dans la population (Brown, 2003), et en concentrations plus élevées que le PFOA.

En outre, la bibliographie sur le PFOS était plus abondante lors de nos recherches sur ce sujet. Le PFOS a été par ailleurs le plus détecté lors d'une étude effectuée dans plusieurs pays par rapport au PFOA (teneurs 2 à 7 fois plus élevées pour le PFOS). (Kannan *et al.*, 2004)

Compte tenu du temps limité imparti et pour toutes les raisons citées précédemment, **seul le PFOS sera étudié dans ce rapport.**

Remarque : il s'avère que plusieurs états d'avancement d'études sur le PFOA ont été rendus publics depuis février 2005.

## 1.2 PFOS et ses sels

### 1.2.1 Généralités

#### A) Identité

Le sulfonate de perfluorooctane (PFOS) est un anion fluoré appartenant à la famille des substances perfluoroalkylées (PFAS). Le PFOS est commercialisé sous forme de sels, de substances dérivées (substances comportant le groupement  $C_8F_{17}SO_2$  et ayant la faculté de se dégrader en PFOS dans l'environnement) ou de polymères. Chacun de ces composés a donc son propre numéro CAS :

Composé	Numéro CAS
Acide perfluoro-octane-sulfonique (PFOSH)	1763-23-1
Sel d'ammonium (PFOS, $NH_4^+$ )	29081-56-9
Sel de potassium (PFOS, $K^+$ )	2795-39-3

Tableau 2 : Numéros CAS de quelques composés du PFOS

Source : OCDE, 2002

La formule développée du groupement PFOS est la suivante :

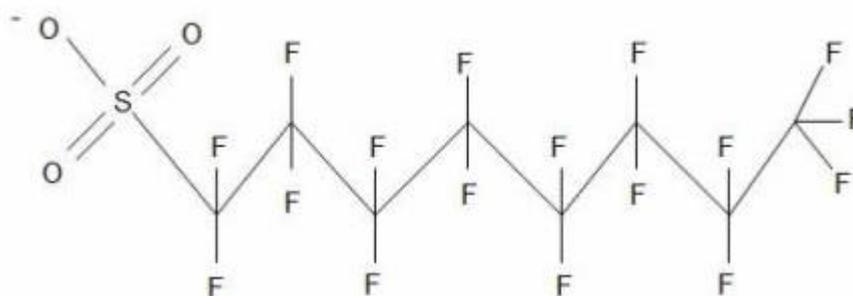


Figure 1 : Groupement  $n$ -PFOS

Bien que le PFOS existe sous forme d'anion, d'acides et de sels, selon l'étude de la société 3M (2003), la forme anionique (associé à un cation) est la plus répandue aux pH observés dans l'environnement et le corps humain (OCDE, 2002).

#### B) Terminologie

Le terme de PFOS englobe toutes les formes suivantes :

- L'anion sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et ses sels associés
- Les composés à chaîne carbonée plus longue qui contiennent le groupement  $C_8F_{17}SO_2$  (perfluorooctylsulfonyl) ou  $C_8F_{17}SO_3$  (ces derniers étant ci-après désignés par le terme « précurseurs » ; on en compte une centaine : cf. annexe 1)

Dans ce rapport, le terme de PFOS sera employé pour désigner l'ensemble des composés (acides, anion et sels).

Rappelons que les précurseurs contribuent à la charge ultime de PFOS.

### 1.2.2 Propriétés physico-chimiques

Propriété	Valeur et commentaire
Etat physique (0°C, 1atm)	Solide (poudre blanche)
Masse molaire	500 g/mol pour la forme acide (PFOS-OH) 538 g/mol pour le sel de potassium (PFOS, K <sup>+</sup> )
Pression de vapeur saturante	3,31 .10 <sup>-4</sup> Pa pour (PFOS, K <sup>+</sup> )
Solubilité dans l'eau pure	570 mg/L à 24-25 °C
K <sub>ow</sub> (coefficient octanol-eau)	Mesure non possible
Coefficient de répartition air/eau	< 2.10 <sup>-6</sup> dans l'eau pure
Constante de Henry	3,19 .10 <sup>-4</sup> Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> (issu du rapport pression de vapeur saturante/solubilité)
pKa	-3,27 (calculé)
Température de fusion Température d'ébullition	> 400 °C (pour PFOS, K <sup>+</sup> ) non calculable (pour PFOS, K <sup>+</sup> )

**Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du PFOS**

*Source : OCDE, 2002*

Le PFOS est faiblement volatil vu la faible constante de Henry: la substance pénétrera difficilement dans l'atmosphère et son transport dans l'atmosphère à grande distance est peu probable. Ceci est confirmé par la valeur du coefficient de répartition air/eau.

La mesure du coefficient de partage octanol/eau n'a pas été possible du fait des propriétés tensioactives du PFOS (le PFOS, contrairement aux autres polluants organiques persistants POP ne s'accumule pas dans les lipides). Le PFOS forme en effet une troisième phase en présence d'eau et d'octanol. (OCDE, 2002) Le PFOS se lie préférentiellement à certaines protéines.

Pour les différents sels de PFOS, on a les densités et valeurs de pH suivantes :

Sel	Densité	pH
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,1	7
K <sup>+</sup>	0,6	7-8

**Tableau 4 : Densité et pH des sels de PFOS**

*Source : OCDE, 2002*

Ainsi, selon le contre ion du PFOS, la densité de la molécule varie considérablement. Aucune règle ne peut donc être formulée pour estimer l'endroit le plus probable pour trouver (et par suite mesurer) le PFOS dans l'environnement (en surface d'une pièce d'eau, en profondeur...).

### 1.2.3 Synthèse industrielle du PFOS

La société 3M synthétise le PFOS à partir de fluorure de perfluorooctanesulfonyle (POSF, de formule brute  $C_8F_{18}O_2S$ ).

L'étape de fluoration aboutit donc à des composés linéaires (70%) mais aussi à des composés dont la chaîne carbonée ( $C_8$ ) est ramifiée (25%) et à 5% d'impuretés (des composés en  $C_7$ ,  $C_6$  ou  $C_5$ ).

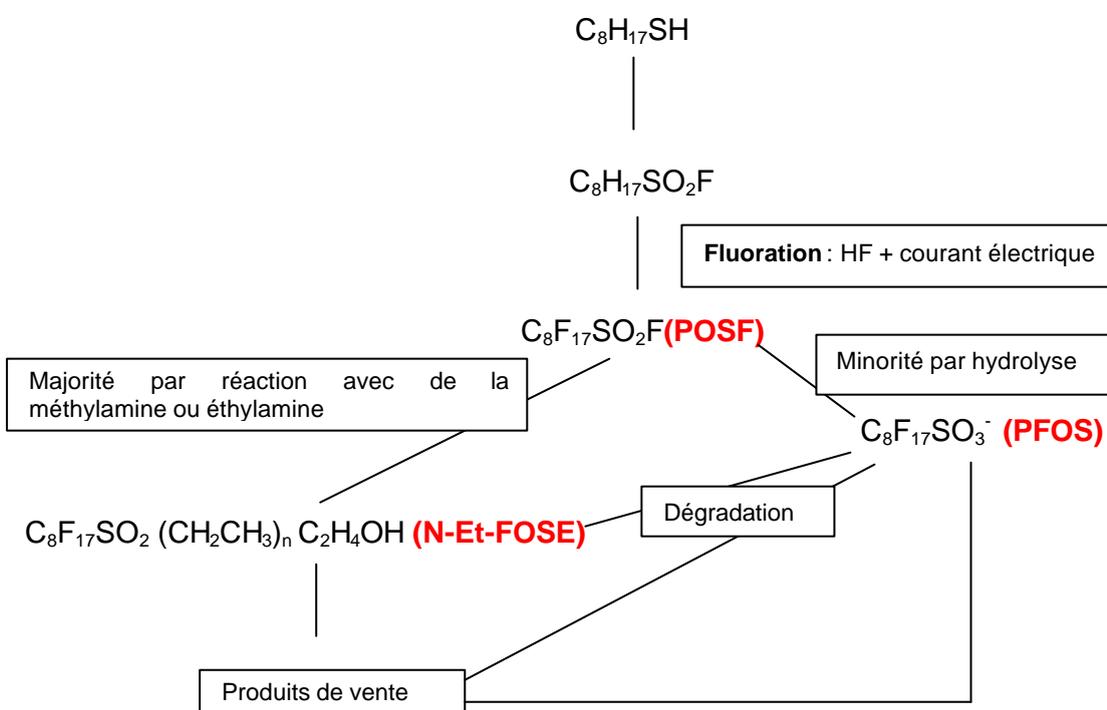


Figure 2 : Synthèse du PFOS

Peu de POSF est transformé en PFOS. La majorité du POSF est destinée à la synthèse de N-Et-FOSE (2-N-éthylperfluorooctanesulfonamidoéthanol) et N-Me-FOSE (2-N-méthylperfluorooctanesulfonamidoéthanol) qui se dégradent en PFOS.

### 1.2.4 Utilisations industrielles

Le PFOS, comme les autres PFC, sert principalement à fabriquer des substances anti-salissantes et imperméables aux graisses, huiles et fluides aqueux qui sont appliquées sur les emballages, les textiles, les moquettes ou les papiers. Il est aussi employé dans la synthèse d'agents tensioactifs, de détergents et d'émulsifiants.

Les polymères et les dérivés du PFOS sont essentiellement utilisés dans les cas suivants :

- traitements de surface (2 160 tonnes, 3M, 2000) ;
- protections de papier (1 490 tonnes, 3M, 2000) ;
- réalisations chimiques (831 tonnes, 3M, 2000).

Depuis que 3M a annoncé, en 2000, son intention d'arrêter l'usage du PFOS, l'utilisation de ce composé a changé significativement en Europe. Pourtant, du PFOS est encore utilisé dans certains usages soit parce qu'aucune alternative n'existe pour le moment, soit parce que des stocks sont encore disponibles. Il s'agit :

- du placage de métal (chrome) : diminution de la tension de surface afin d'empêcher la formation de poussières contenant des composés nuisibles provenant des bains de trempage ;
- des semi-conducteurs : ajout d'une fine couche sur la résistance pour réduire les réflexions ;
- de la photographie : applications sur les papiers photographiques comme agents anti-statiques ;
- de l'aviation : fluides hydrauliques ignifuges ;
- des mousses ignifuges.

Remarque : De nombreuses quantités de mousses ignifuges contenant des dérivés du PFOS sont encore disponibles et leur utilisation est en discussion. Les nouvelles mousses produites ne contiennent, quant à elles, plus de PFOS. Par exemple, des tensioactifs sans fluor sont utilisés comme produits de substitution (cf. paragraphe 3.2.1B) (Brooke *et al.*, 2004).

### **1.2.5 Utilisations domestiques**

Des produits fabriqués avant la prise de position de 3M sur le PFOS, contenant donc du PFOS, sont toujours utilisés aujourd'hui. Ce sont les produits traités avec des précurseurs du PFOS comme :

- Imperméabilisants pour tapis, cuir, textiles ;
- Le papier et les emballages traités (résistance aux graisses, à l'huile et à l'eau) ;
- Enduits (textiles, peintures) ;
- Autres produits :
  - Détergents domestiques et industriels (nettoyants alcalins, cirage pour sols, nettoyants de dentiers, shampooings) ;
  - Pesticides (appâts pour fourmis et blattes).

Des produits utilisés par le grand public et pouvant contenir du PFOS sont listés en annexe (Annexe 2).

Par l'intermédiaire de ces nombreux produits, la population mondiale est exposée au PFOS. Cependant, le degré d'exposition n'est pas connu et semble difficilement quantifiable.

### 1.2.6 Devenir dans l'environnement

#### A) Comportement du PFOS dans l'environnement

Lorsque du PFOS est libéré dans l'environnement, il est considéré comme **persistant**. En effet, du fait de la grande énergie de la liaison C-F, il ne subit aucune dégradation chimique (il n'est pas hydrolysable), microbienne (via des processus de biodégradation en aérobie ou en anaérobie) ou photolytique connue. Le PFOS résiste également aux métabolismes rencontrés chez les être vivants (Brooke *et al.*, 2004).

Des études menées par 3M en 1976 et en 1978 ont confirmé que le PFOS ne se dégrade pas du tout, même dans les boues d'épuration où la flore bactérienne est importante.

Le temps de demi-vie du PFOS dans l'environnement est estimé à au moins 41 ans. En réalité, la demi-vie est sûrement supérieure, vu le nombre d'études qui corroborent sa persistance dans l'environnement. (Environnement Canada, 2004)

#### B) Présence de PFOS dans l'environnement

Rappelons que seule l'activité humaine est responsable de la présence de ce composé dans l'environnement (Key *et al.*, 1997).

L'agence environnementale du Royaume-Uni a mené une étude (Brooke *et al.*, 2004) évaluant les rejets environnementaux engendrés par les différents usages cités dans le paragraphe 1.2.4. Le tableau en annexe 3 récapitule les rejets estimés selon l'utilisation et selon le compartiment récepteur.

Une étude générale menée dans 6 centres villes américains (OCDE, 2002) a identifié la présence de PFOS dans l'eau de surface, dans les sédiments à l'aval d'une usine de production aussi bien que dans les effluents et boues d'épuration et les lixiviats de décharge. Le tableau ci-dessous récapitule les intervalles des teneurs environnementales relevées aussi bien dans des villes à proximité d'une usine de production que dans des villes « témoins ».

Média	Intervalle des teneurs en PFOS (ppb)
Effluent domestique de STEP	0,041 – 5,29

Boues domestiques de STEP	0,2 - 3 120
Eau potable	ND – 0,063
Sédiment	ND – 53,1
Eau de surface	ND – 0,138
Eaux calmes (étang)	ND – 2,93

**Tableau 5 : Teneurs environnementales de PFOS mesurées dans 6 villes américaines (OCDE, 2002)**

**ND : non détectable**

*a) Teneurs dans l'air :*

Bien que la pression de vapeur du PFOS soit similaire à celle d'autres composés répandus partout dans le monde (tels que les biphényles polychlorés PCB, le dichlorodiphényltrichloroéthane DDT), sa solubilité dans l'eau indique que le PFOS est moins susceptible d'être libéré et d'être transporté dans l'air. (Giesy et Kannan, 2002). Le PFOS pénétrera donc difficilement dans l'atmosphère. Par contre, vues les constantes de Henry élevées des précurseurs du PFOS (de l'ordre de  $1,9 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ), les précurseurs peuvent se retrouver dans l'air.

Ainsi, étant donné que des précurseurs peuvent exister en quantités résiduelles dans les produits de consommation finis, ils peuvent s'évaporer dans l'atmosphère lorsque les produits qui les contiennent sont pulvérisés et séchés (US EPA OPPT AR226-0620). Ces substances se dégradent alors ensuite en PFOS dans l'environnement. C'est le cas notamment lors des traitements de surface des tapis et des moquettes : le rejet dans l'air s'effectue durant l'application initiale de ces substances chimiques ou lors du nettoyage à l'aspirateur des moquettes (US EPA, OPPT AR226-0550).

L'exposition peut aussi avoir lieu à proximité des rejets de PFOS ou de ses précurseurs sur les sites de production.

Martin *et al.* (2002) ont mesuré les concentrations de certains précurseurs du PFOS dans l'air, à Toronto et Long Point. Ils ont constaté les concentrations suivantes des précurseurs :

Précurseurs	Concentration à Toronto ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )	Concentration à Long Point ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )
N-Me-FOSE (alcool)	101	35
N-Et-FOSE(alcool)	205	76

**Tableau 6 : Concentrations des précurseurs de PFOS dans l'air (Martin *et al.*, 2002)**

Remarque : Une étude de modélisation menée par l'Environment Agency en 2004 a montré que les rejets dans l'air se retrouvent essentiellement dans le sol par sédimentation (99.55%) avec une faible proportion dans l'eau.

Cependant, il ne faut pas oublier les incinérateurs de déchets. Selon l'US EPA (US EPA, 2002 ; OCDE, 2002), la combustion incomplète durant l'incinération de produits contenant du PFOS pourrait entraîner la libération de PFOSH (l'acide de PFOS) dans l'environnement.

*b) Teneurs dans l'eau*

Lors de l'application initiale de PFOS sur les tapis et les moquettes, des rejets provenant des traitements de surface sont possibles dans les eaux industrielles. (US EPA, OPPT AR226-0550).

En ce qui concerne les mousses extinctrices, leur élimination finale se fait principalement dans les réseaux d'assainissement, bien que des rejets non contrôlés dans les eaux de surface ou sur le sol ne puissent être exclus (US EPA OPPT AR226-0550).

**Eau de surface**

Différentes mesures sur les eaux de surface ont été effectuées dans le monde. Les concentrations mesurées sont relativement variables, selon l'endroit de la prise d'analyse.

Le tableau ci-dessous récapitule les principales valeurs mesurées :

Lieu	Concentration de PFOS	Source	Commentaires
Baie de Tokyo (Japon)	59 ng/L (moyenne à 26 ng/L)	Taniyasu <i>et al.</i> , 2002	
Ruisseau près aéroport international de Toronto (Canada), juin 2000	0,017 à 2210 mg/L	Environnement Canada, 2004	<u>suite à un déversement de mousse extinctrice</u>
Decatur, Alabama, USA	151 mg/L	US EPA OPPT AR 226-1030a161	proximité d'une installation de fabrication de composés perfluorés

**Tableau 7 : Concentration de PFOS dans les eaux de surface**

**Effluents industriels**

Des niveaux de **25 à 2500 ng/ L** ont été détectés dans les effluents des industries utilisant du PFOS, la valeur de 2500 ng/L correspondant à l'industrie du cuir. (Hohenblum *et al.*, 2003).

c) *Teneurs dans le sol et les sédiments*

Compte tenu des propriétés physico-chimiques du PFOS, les interactions hydrophiles et hydrophobes ne sont pas les principaux mécanismes de séparation. Les interactions électrostatiques pourraient être plus importantes. Selon certains, l'absorption du PFOS se ferait pas chimisorption (Environnement Canada, 2004). Lors d'une étude d'adsorption-désorption sur diverses matrices de sol, de sédiments et de boues, le PFOS s'est adsorbé sur toutes les matrices testées (3M Environmental Laboratory, 2002). Les sédiments de rivière ont affiché le taux de désorption le plus élevé (soit 39 % après 48 heures) mais aucune désorption perceptible de la substance à l'essai n'a été observée dans les échantillons de boues. Si le PFOS se lie à des matières particulières dans la colonne d'eau, on peut s'attendre à ce qu'il finisse par se déposer et qu'il persiste dans les sédiments.

Les teneurs dans les sédiments sont variables, de 0.78 µg/kg sédiments secs (US EPA OPPT AR226-1030a111) à 12600 µg/kg sédiments secs (mesure près d'un point de rejet d'un effluent industriel mixte (US EPA OPPT AR 226-1030a161)). Les concentrations dans les sédiments sont près de dix fois supérieures à celles mesurées dans l'eau ce qui indique que ce composé a tendance à passer de l'eau aux sédiments. Les rejets dans les sols et sédiments restent dans les sols. (Environment Agency, 2004).

d) *Teneurs dans les déchets*

Les déchets générés durant les activités de coupe, de taille ou d'emballage, lesquels sont habituellement recyclés ou enfouis sont aussi des sources potentielles de PFOS.

De plus, les moquettes traitées sont habituellement éliminées dans les décharges (US EPA OPPT AR226-0550) : du PFOS peut donc subsister dans les déchets (Environmental Agency, 2004).

e) *Teneurs au niveau des stations d'épuration*

Le tableau ci-dessous récapitule les teneurs en PFOS retrouvées au niveau des stations d'épuration.

<b>Concentration dans effluents (mg/L)</b>	<b>Concentration dans les boues (mg/kg boues sèches)</b>	<b>Source</b>	<b>Commentaires</b>
0,048-0,45	60,2-130	US EPA OPPT AR226-	aucune activité importante utilisant des composés

		1030a111	perfluorés
0,04 – 5,29	57,7-3120 µg/kg	US EPA OPPT AR226- 1030a111	villes dotées d'installations fabriquant des composés perfluorés ou faisant un usage industriel de ces composés

**Tableau 8 : Teneurs en PFOS au niveau des stations d'épuration**

*f) Teneurs dans les lixiviats de décharge*

Des teneurs maximales de 53.1 µg/L ont été mesurées dans les lixiviats de décharge à proximité d'une unité de production de PFC (US EPA OPPT AR226-1030a111).

**C) Bioconcentration dans les organismes vivants**

Le PFOS a, été décelé chez des espèces fauniques, même chez celles vivant loin des sources ou des installations de fabrication (Martin *et al.*, 2004). Des mesures de doses internes ont été effectuées sur différents animaux vivant en milieu aquatique. Les résultats sont reportés ci-dessous :

<b>Espèce</b>	<b>Teneurs en PFOS observées dans le foie (ppb)</b>	<b>Année, auteurs</b>
Truite de mer	Grands Lacs / Lacs intérieurs dans le Michigan : <17 – 26	US EPA OPPT AR226-1030a 156
Pélican brun	Mississippi : 460	Giesy, 2003
Otarie à fourrure de l'Alaska	Iles Pribilof : <10 - 122	US EPA OPPT AR226-1030a 160
Phoque annelé	Arctique canadien : 10 - 37	Martin <i>et al.</i> , 2004
Ours blanc	Arctique canadien : 1 700 - >4 000	Martin <i>et al.</i> , 2004
Vison	Arctique canadien : 1,3 - 20	Martin <i>et al.</i> , 2004
Cormoran ordinaire	Italie : 96	Giesy, 2003
	Rivière Sagami, Japon : 170 - 650	Kannan <i>et al.</i> , 2002

**Tableau 9 : Teneurs en PFOS observées dans les organismes vivants**

Ces résultats montrent que le PFOS libéré dans l'environnement peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. De plus, les concentrations en PFOS dans le foie des différents animaux présentés augmentent lorsqu'on s'élève dans la chaîne trophique. Le pélican se nourrit en effet de poissons, et l'ours blanc de phoques ou d'otaries. En outre, du PFOS est dosé en plus ou moins grande quantité dans le foie d'animaux vivants dans des écosystèmes éloignés de sources de PFOS (Arctique canadien par exemple). Enfin, les teneurs en PFOS dépendent du lieu géographique comme le prouvent notamment les

concentrations mesurées dans le foie des cormorans ordinaires d'Italie et du Japon. Ces données viennent corroborer le potentiel de bioaccumulation et le caractère persistant du PFOS.

Remarque : Le PFOS est le principal contaminant perfluoré détecté dans la majorité des échantillons (Martin *et al.*, 2004).

**Le PFOS est bioaccumulatif, se concentre à chaque niveau de la chaîne trophique et peut être véhiculé dans l'environnement. Par le biais de la chaîne trophique, la population générale est susceptible d'être exposée au PFOS.**

## 2 EVALUATION DES RISQUES

### 2.1 Identification des dangers

#### 2.1.1 Toxicocinétique du PFOS

La connaissance de la toxicocinétique du PFOS est importante pour évaluer sa capacité à atteindre les organes sur lesquels il peut exercer sa toxicité.

##### A) Absorption

L'absorption du PFOS peut se faire via différentes voies d'exposition :

##### a) Voie orale

Des études toxicologiques montrent que le PFOS est absorbé facilement par voie orale via l'alimentation, des gélules ou encore par gavage (OCDE, 2002). La circulation entérohépatique du PFOS a été mise en évidence (Johnson *et al.*, 1984).

##### b) Inhalation

L'inhalation du PFOS est peu probable, vue sa faible pression de vapeur. En revanche, les précurseurs du PFOS sont très volatils et peuvent être absorbés par inhalation (Olsen *et al.*, 2005). Cette voie de contamination n'a pas encore été étudiée de même que les mécanismes et les voies de transport précis mis en œuvre dans l'acheminement de ces composés.

##### c) Cutanée

L'absorption cutanée est possible mais peu probable (Olsen *et al.*, 2005). Une étude sur des lapins n'a pas conduit à l'observation de signes cliniques. (OCDE, 2002) La population générale peut, elle aussi, être exposée par voie cutanée (cf.2.3.2D)c) au travers de l'utilisation des produits de consommation courante.

##### B) Distribution

Le PFOS se distribue principalement dans le sérum et le foie (Olsen *et al.*, 2005 ; OCDE, 2002). Une expérience réalisée sur des rats (OCDE, 2002) a montré que 90 jours après une injection de 4,2 mg/kg de PFOS, seuls le foie et le sérum contiennent des quantités non négligeables de PFOS injecté :

- 25,21% du PFOS injecté est retrouvé dans le foie ;
- 2,81% dans le sérum (demi-vie du PFOS chez le rat dans le sérum = 7,5 j).

Les quantités retrouvées dans les reins et les poumons sont très faibles et celles dans les muscles, la peau et la rate sont infimes. Aucune trace n'a été détectée dans le cerveau. Ceci est en contradiction avec l'étude d'Austin *et al.* (2003). Cette dernière aboutit à la

conclusion que le PFOS s'accumule dans le cerveau, en particulier dans l'hypothalamus. Le PFOS pourrait donc franchir la barrière sanguine du cerveau et interférer avec les hormones de la reproduction au travers de l'hypothalamus qui stimule leur production. (Brown, 2003)

#### C) Métabolisation

Le PFOS n'est apparemment pas métabolisé : il est le produit de dégradation finale des composés perfluorés précurseurs ou dérivés du PFOS. (Environnement Canada, 2004 ; 3M, 1999 ; Olsen *et al.*, 2005)

#### D) Excrétion

L'élimination du PFOS est lente (cf. temps de demi-vie) et s'effectue via les urines et les fèces.

Chez les rats, l'élimination se fait principalement via l'urine ( $30,2 \pm 1,5\%$ ) et peu via les fèces (seulement  $12,6 \pm 1,2\%$ ). L'élimination est cependant accrue lorsque les rats sont traités avec de la cholestyramine<sup>2</sup>. (Johnson *et al.*, 1984)

Pour les humains, certaines études montrent une corrélation entre les teneurs en PFOS et le taux de cholestérol dans le sérum, d'autres au contraire semblent avoir des conclusions opposées. On ne peut donc établir de parallèle entre les observations sur le rat et l'élimination du PFOS du corps humain. (OCDE, 2002)

### 2.1.2 Mécanismes de toxicité

Le PFOS semble avoir tendance à se lier à certaines protéines, mais il n'est pas un perturbateur endocrinien car il ne se lie pas aux récepteurs des hormones. Plusieurs hypothèses sur son action dans les organismes vivants sont émises :

- Une étude sur des rats aboutit à expliquer que la toxicité du PFOS provient du fait qu'il nuit à l'affinité et à la capacité de fixation des protéines liant les acides gras du foie. (Luebker *et al.*, 2002) ;
- Les observations faites sur différentes espèces animales nourries avec des aliments contaminés en PFOS sont aussi compatibles avec le découplage de la phosphorylation oxydative<sup>3</sup> (US EPA OPPT AR226-0167, AR226-0169, AR226-

---

<sup>2</sup> Résine administrée par voie buccale, qui se lie, dans le tube digestif, aux sels biliaires dont elle empêche la réabsorption ; source : [www.granddictionnaire.com](http://www.granddictionnaire.com)

<sup>3</sup> Mécanisme biochimique selon lequel l'énergie libérée au cours du transfert des électrons par les chaînes d'oxydo-réduction mitochondriales est utilisée pour la phosphorylation de l'adénosine diphosphaté en adénosine triphosphaté (ATP)

0240). On ne peut toutefois affirmer avec certitude que ce mode d'action explique la toxicité du PFOS. (Environnement Canada, 2004) ;

- Une autre étude réalisée sur des carpes évoque que le PFOS provoque une « fuite » d'enzymes via les membranes des cellules hépatiques, phénomène qui pourrait être associé à la nécrose des cellules. (Hoff *et al.*, 2003) ;
- Des interférences du PFOS avec l'homéostasie du métabolisme de l'ADN ne sont pas non plus exclues. (Environnement Canada, 2004).

## **La toxicité du PFOS est admise par la communauté scientifique.**

### **2.1.3 Données humaines**

#### **A) Demi-vie dans le corps humain**

La demi-vie du PFOS dans l'organisme a été évaluée par 3M grâce à une étude de cinq ans et demi, effectuée sur trois retraités d'une de ses usines. La puissance de cette étude est très limitée du fait de ce petit nombre de sujets y ayant participé. Les conclusions estimaient la demi-vie du PFOS à 1 428 jours, soit environ quatre ans.

Actuellement, des recherches sont en cours sur une cohorte plus large : 27 retraités sont suivis depuis 2000 et pour une période de cinq ans. Tous les six mois, la concentration en PFOS dans leur sang est mesurée. Deux rapports intermédiaires ont été publiés en 2000 et 2002 par 3M (OCDE, 2002). Ils mettent en avant plusieurs limites inhérentes à l'étude elle-même telles que la rareté des données existantes, l'imprécision des résultats, le petit nombre d'analyses et la diversité des techniques d'analyse. Cependant, des efforts ont été faits afin de limiter les risques d'erreurs expérimentales, systématiques ou aléatoires par des analyses supplémentaires sur quelques individus.

Les conclusions finales de l'étude devraient être publiées cette année. Mais des rapports intermédiaires ont estimé la demi-vie du PFOS dans le sérum : elle serait égale en moyenne à 8,67 années (intervalle des résultats : 2,29 à 21,3 ans). La concentration en PFOS mesurée dans le sérum sanguin ne dépendrait pas de l'âge, de l'indice de masse corporelle (IMC) et du nombre d'années de travail chez 3M.

Si des erreurs expérimentales ont pu être évitées dans cette étude, de nombreux problèmes restent encore en suspend :

- L'effet d'une exposition non professionnelle à faible dose est inconnu ;
- La métabolisation de PFOS à partir des précurseurs par le corps pendant l'étude est possible ;
- L'existence d'interactions entre le PFOS et d'autres composés fluorés présents dans le corps pourrait modifier les résultats ;
- Ce résultat est beaucoup plus élevé que celui obtenu sur des animaux de laboratoire ;

- L'erreur systématique sur les méthodes d'analyse peut atteindre +/- 20 %, sans que cela n'invalide les résultats de l'étude (cela correspond à la limite des critères de qualité).

La publication finale des résultats de l'étude pourra peut-être lever certaines de ces interrogations.

Remarque : L'influence du niveau d'exposition tout comme l'interaction du PFOS avec d'autres composés sur le temps de demi-vie ne sont pas connues.

## B) Dangers pour la santé humaine

### a) Principaux dangers

La majorité des études concernant les effets sur la santé associés à une exposition au PFOS, ont été principalement menées sur des **travailleurs** des usines 3M (Decatur (Alabama), où du PFOS a été produit entre 1991 et 2002 et Anvers (Belgique)). La population étudiée ne compte qu'un nombre restreint de sujets. De ce fait, peu de données sur les dangers du PFOS sur la santé des travailleurs sont disponibles. Il semblerait pourtant que, du fait de leur exposition au PFOS, les travailleurs soient plus à même de développer : (OCDE, 2002)

- |  |   |
|--|---|
| • Dérèglements hormonaux :               | • Polypes bénins au niveau du colon ;                     |
| ? Troubles des glandes endocrines ;      | • Cirrhose, cancer du foie ;                              |
| ? Diabète, hyperlipidémie <sup>4</sup> ; | • Infections urinaires ;                                  |
| • Troubles du pancréas ;                 | • Lithiases biliaires <sup>5</sup> ;                      |
| • Troubles alimentaires ;                | • Tumeurs dans le tractus <sup>6</sup> gastro-intestinal. |

Cette liste de dangers auxquels sont exposés les personnes en contact avec du PFOS n'est sûrement pas exhaustive. Selon l'exposition, les pathologies sont plus ou moins fréquemment observées et la gravité semble augmenter avec l'exposition.

N.B. : Etant données les propriétés physiques et chimiques du PFOS, cette substance ne devrait pas s'accumuler dans le lait maternel (Santé Canada, 2004).

### b) Mortalité

---

<sup>4</sup> Hyperlipidémie : augmentation de la quantité globale des lipides contenus dans le sang quelle que soit la fraction lipidique prédominante : lipoprotéines (cholestérol, triglicérides, phospholipides) ou acides gras libres.

<sup>5</sup> Lithiases biliaires : présence de calculs dans la vésicule et dans les voies biliaires

<sup>6</sup> Tractus : partie du tube digestif qui comprend l'estomac, l'intestin grêle et le gros intestin.

Une étude de cohorte rétrospective a été menée par Mandel et Johnson en 1995 afin de déterminer si les employés de l'usine de Decatur présentent une mortalité précoce plus importante que la population générale (OCDE, 2002).

Cette étude a porté sur 1957 employés ayant travaillé au moins un an à la fabrique de Decatur entre 1961 et 1991. 74 décès ont été recensés, soit 3,7% de la cohorte. Le calcul du ratio standardisé de mortalité, en prenant comme référence l'Etat d'Alabama, n'a pas mis en évidence un excès de mortalité pour cette population. Cette étude présente l'avantage d'avoir réalisé un suivi presque complet de la cohorte. Cependant, des doutes subsistent quant à la connaissance exacte des causes des décès. On peut également déplorer le fait que les teneurs en PFOS n'ont pas été mesurées dans le sang de ces employés : aucune relation ne peut donc être établie entre la concentration en PFOS et la mortalité.

Suite à cette étude, Alexander *et al.* (2001) (OCDE, 2002) ont poursuivi le suivi de la cohorte jusqu'en 1998. La cohorte étudiée a été agrandie, puisque 2083 employés ayant travaillé au moins un an pour 3M ont été suivis. 145 décès ont été recensés, soit le double par rapport à l'étude précédente. Cette fois-ci, les travailleurs ont été classés dans trois catégories d'exposition, selon le poste qu'ils occupaient dans l'usine 3M : haute, basse et non exposition. Près de la moitié des employés appartenait à la catégorie « haute exposition ». L'étude conclut qu'on ne remarque pas de surmortalité relative à la dose d'exposition.

En complément de cette étude, le calcul des ratios standardisés de surmortalité (référence : l'Etat d'Alabama) n'a pas mis en évidence un excès de décès par cancer (tous types de cancers) ou par tumeur bénigne. La seule exception concerne **le cancer de la vessie**, qui semble être lié à l'exposition au PFOS : un employé travaillant à un poste à forte exposition au PFOS aurait, selon cette étude, **treize fois** plus de chances de mourir d'un cancer de la vessie qu'un habitant non exposé de l'Alabama ( $IC_{95} = 2,63 - 37,35$ ). Les trois personnes de la cohorte, décédées suite à un cancer de la vessie, ont travaillé pour 3M pendant plus de vingt ans (dont au moins cinq ans à un poste à haute exposition). Il est très peu probable que cet excès de cas soit dû au hasard, bien qu'aucune étude sur des animaux de laboratoire n'ait reporté une incidence élevée de cancer de la vessie. (OCDE, 2002)

Les deux études de cohorte menées présentent les mêmes limites :

- Bien que la seconde étude ait été menée sur une population plus large, les membres de la cohorte sont relativement jeunes, le nombre de décès est donc assez faible et le nombre total de personnes suivies reste faible ce qui limite la puissance des deux études ;
- Il y a très peu de femmes dans les cohortes ;

- Dans 96% des cas, la cause de décès est connue, mais il se pourrait que les 4% restants aient une conséquence non négligeable sur les conclusions de l'étude, car le nombre de décès pour chaque cause est très faible ;
- Les travailleurs ne sont pas exposés uniquement aux composés perfluorés, mais également à d'autres toxiques présents dans l'usine ;
- La classification des employés par dose d'exposition peut être erronée car elle a été faite grâce à la description des postes de travail, et non suite à des mesures d'exposition sur le terrain.

Etant données les conclusions de l'étude, il n'est pas certain que le PFOS induise des cancers de la vessie (d'autres produits cancérigènes peuvent être présents sur le site et pourraient agir comme des facteurs de confusion). De plus, si tel est le cas, le PFOS s'ajoute aux nombreux facteurs induisant le cancer de la vessie (tabagisme principalement).

**Les études épidémiologiques des travailleurs subissant une exposition professionnelle au PFOS ne sont pas jugées pertinentes pour l'évaluation des possibilités de cette substance à provoquer un cancer chez les humains.**

Remarque : Aucune étude ne prend en considération la probable synergie des différents composés perfluorés et d'autres produits chimiques.

#### **2.1.4 Données animales**

La toxicité du PFOS a été étudiée chez une variété d'espèces aquatiques et terrestres, y compris des végétaux, des invertébrés et vertébrés aquatiques, ainsi que des invertébrés, des oiseaux et des mammifères terrestres. Divers effets nocifs ont été rapportés.

##### A) Effets aigus

Les effets aigus engendrés par le PFOS varient selon la voie d'exposition et la dose. Les principaux effets sont présentés ci-dessous selon la voie d'exposition :

##### a) *Inhalation (chez le rat) :*

Suite à l'inhalation de PFOS, les rats étudiés ont présenté les signes cliniques suivants :

- |   |                              |
|---|------------------------------|
| • Excrétions rouges autour du nez ;                   | • Gênes respiratoires ;      |
| • Excrétions jaunes autour de la région urogénitale ; | • Décoloration du foie ;     |
|   | • Décoloration des poumons ; |

- Amaigrissement ;
- Mort.

Ces effets augmentent avec la dose d'exposition.

*b) Absorption par voie orale (chez le rat) :*

Après gavage (PFOS en poudre dilué dans 20% d'acétone et 80% d'huile de maïs), les rats exposés ont développé les pathologies suivantes :

- Hypoactivité ;
- Diminution de la tonicité des membres ;
- Ataxie<sup>7</sup> ;
- Déformation de l'estomac ;
- Congestion pulmonaire ;
- Irritation de la muqueuse glandulaire ;
- Coloration jaune de la région urogénitale ;
- Mort.

*c) Cutanée (chez le lapin albinos)*

Aucun effet clinique n'a été observé (ni rougeurs, ni oedèmes) à la suite d'une exposition cutanée au PFOS.

*d) Irritation des yeux (chez le lapin albinos)*

Des conjonctives bulbaire et palpébrale de même que des altérations de la cornée et de l'iris sont observées sur les lapins albinos à qui du PFOS a été injecté dans l'un des deux yeux. Ces effets sont maximaux entre une et 24 heures après injection, puis diminuent progressivement jusqu'à la fin de l'étude.

Remarque : Le détail et les sources de ces études sont présentés en annexe 4.

**B) Effets subchroniques**

Des études sur les effets subchroniques ont été réalisées sur les rats et les primates. Le PFOS est responsable d'élévations du taux d'enzymes dans le foie et de vacuolisation hépatique chez les rats et d'une hypertrophie hépatocellulaire à hautes doses. D'autres effets sont visibles à hautes doses : anomalies hématologiques, perte de poids, convulsions, tremblements et mort (3M, 1999).

Chez le singe, on observe des anorexies, vomissements, diarrhées, convulsions, de l'hypoactivité, et la mort lorsqu'ils sont exposés à de fortes doses (3M, 1999).

**C) Effets cancérigènes**

La cancérigénicité du PFOS a été estimée par 3M en 2002. Pendant 104 semaines, du PFOS a été administré par voie orale à cinq groupes de rats exposés à

---

<sup>7</sup> Trouble de la coordination du mouvement volontaire, non explicable par un déficit moteur, constaté chez les sujets ayant des troubles de la sensibilité profonde. *Source* : [www.granddictionnaire.com](http://www.granddictionnaire.com)

différentes doses (0 ; 0,5 ; 2 ; 5 et 20 ppm). Outre des tumeurs bénignes et/ou malignes, d'autres effets tels que la perte de poids et d'appétit, l'augmentation du poids du foie ou encore la baisse du taux de cholestérol ont été observées.

Le détail de ces études est regroupé en annexe 4. Ils montrent que ce ne sont pas toujours les groupes les plus exposés qui développent le plus de tumeurs : il semblerait qu'à haute dose, le PFOS ne soit plus un facteur de risque pour les cancers des glandes mammaires et de la thyroïde.

L'US EPA considère le PFOS comme **carcinogène chez les animaux**, avec des tumeurs testiculaires, pancréatiques, mammaires, thyroïdiennes et hépatiques, qui sont extrêmement fréquentes chez les rats exposés. A ce jour, toutes les études indiquent que les composés perfluorés endommagent le système immunitaire.

#### D) Autres effets

##### a) Effets mutagènes

La mutagénicité potentielle du PFOS a été testée sur des *Salmonella* – *Escherichia coli* et sur des lymphocytes issus de sang humain (test in vitro). Aucun effet mutagène ou aberration chromosomique n'a été observé. (OCDE, 2002)

##### b) Effets sur le développement

Plusieurs études ont été menées pour déterminer les effets du PFOS sur le développement (cf. Tableau 19 : Tests sur les animaux pour la toxicité du développement du PFOS en annexe 4). Lorsque du PFOS est administré par gavage (PFOS mélangé à de l'huile de maïs) à des rates en gestation, les effets principaux observés sont :

Pour la mère	Pour les foetus
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Réduction significative du poids ;</li><li>▪ Perte d'appétit ;</li><li>▪ Lésions intestinales ;</li><li>▪ Pertes vaginales de sang ;</li><li>▪ Coloration des urines ;</li><li>▪ Parfois avortement.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Malformations, principalement osseuses ;</li><li>▪ Réduction significative du poids ;</li><li>▪ Décès à hautes doses.</li></ul>

Une même étude réalisée sur des lapins a permis l'observation d'une diminution de l'ossification du sternum, des métacarpes et du pubis des foetus lapins. Les effets sur les lapines sont similaires à ceux observés sur les rates. (OCDE, 2002)

##### c) Effets sur la reproduction

Les études destinées à déterminer les effets du PFOS sur la reproduction sont menées en suivant deux générations de rats. Les effets toxiques du PFOS sur les fonctions reproductives des mâles adultes et sur le développement et la capacité de reproduction de leurs petits sont étudiés. Le rapport de l'OCDE (2002) présente une étude

réalisée sur des rats mâles gavés au PFOS (0 ; 0,1 ; 0,4 ; 1,6 ; 3,2 mg/kg/j) pendant six semaines (avant et pendant l'accouplement) et des rates femelles gavées pendant la gestation, la mise à bas et l'allaitement (21 jours).

- Pour la génération F0, pas de signes cliniques de toxicité, de mortalité, ni d'effets sur les capacités d'accouplement et la fertilité des rats mâles ne sont observés. Une diminution de leur poids corporel, et de leur appétit de même qu'une coloration brune de leur foie sont observées avec une amplification des symptômes avec la dose de PFOS administrée.

Pour les rates, aucune mort n'est observée. Une réduction du poids corporel avant gestation et un faible gain de poids et d'appétit pendant la période précédant l'accouplement, la gestation et l'allaitement sont les seules observations.

La viabilité, le temps de gestation et le poids des petits diminuent quand la dose administrée aux parents augmente.

- Pour la génération F1, seuls les rats exposés à 0,1 et 0,4 mg/kg/j de PFOS ont été étudiés, du fait de la nette diminution de la viabilité des petits des deux autres catégories. Le seul effet observé est une réduction de la consommation alimentaire après le sevrage des rats mâles.

Pour les rats femelles, une perte de poids, d'appétit et de la durée de lactation sont remarquées.

- En ce qui concerne la génération F2, la seule observation clinique est une diminution du poids des petits.

## **2.2 Relations dose – effet**

### **2.2.1 Pour les humains**

Des études concernant les dangers du PFOS sur la santé ont été menées ces dernières années. Ces études, réalisées principalement dans l'usine 3M de Decatur et d'Anvers en Belgique (2000), n'examinent pas le lien entre les doses d'exposition et les effets. Elles se contentent de comparer l'exposition (de façon qualitative) et les concentrations en PFOS mesurées dans le sérum.

Une surveillance médicale a été organisée en routine par 3M pour juger de l'exposition potentielle des travailleurs au PFOS. Une étude récente (2000) a fourni une analyse concernant le lien entre la concentration de PFOS et des effets hématologiques, cliniques et hormonaux. Au terme de cette étude, aucune association n'a été prouvée entre les niveaux de PFOS dans le sérum des travailleurs et des anomalies hématologiques, cliniques et hormonales (OCDE, 2002).

Cette étude recoupant les données de la surveillance médicale de Decatur de 1995, 1997 (OCDE, 2002) et celles d'Anvers de 2000 conclut qu'il existe cependant une

CHATEAU G., CHAVROGNE J., DUPOIRON B. – Atelier Santé Environnement – IGS - 2005

relation statistiquement significative entre le niveau de PFOS dans le sérum et les paramètres suivants :

- L'augmentation de la sécrétion de Triiodothyronine T<sub>3</sub><sup>8</sup> (p=0,04) ;
- La proximité de l'usine (p<0,0001) ;
- L'Indice de Masse Corporelle ;
- Le nombre de cigarettes et de verres d'alcool par jour ;
- L'augmentation du taux de cholestérol (p=0,04) et des triglycérides (p=0,01).

Les limites inhérentes à l'étude mises en avant sont les suivantes :

- Les concentrations en PFOS dans le sérum diminuent au cours de l'étude ;
- Les concentrations en PFOS sont significativement plus élevées pour les travailleurs de l'usine de Decatur que ceux d'Anvers ;
- Les employés des deux usines ont des profils cliniques significativement différents ;
- Le PFOS n'est pas le seul composé perfluoré synthétisé dans les deux usines (production notamment de PFOA) ;
- Chaque échantillon de sérum n'est mesuré qu'une seule fois et les techniques d'analyse utilisées par les laboratoires ont été différentes.

**Aucune relation dose - effet du PFOS sur la santé humaine n'est disponible pour le moment.**

### 2.2.2 Pour les animaux

La relation dose - effet a été déterminée dans certaines études sur les animaux. Plusieurs valeurs de CL<sub>50</sub> (concentrations pour lesquelles 50% de la population étudiée meurt), de NOEL ou encore de LOEL sont disponibles pour différents animaux.

Les NOEL et LOEL les plus faibles rencontrées dans la littérature sont celles estimées pour le rat et pour des effets sur la reproduction (OCDE, 2002):

- NOEL : 0,1 mg/kg/j ;
- LOEL : 0,4 mg/kg/j.

Selon la voie d'exposition et le type d'effet, différentes valeurs de CL<sub>50</sub> et de NOEL sont disponibles. Certaines sont regroupées dans le tableau suivant :

Espèce	Type d'effet	Relation dose-effet
Daphnie	Effets aigus	48h - CL <sub>50</sub> = 61 mg/L 48h - NOEL <sub>survie</sub> = 33 mg/L

<sup>8</sup> Une des hormones thyroïdiennes, source : [www.granddictionnaire.com](http://www.granddictionnaire.com)

( <i>Daphnia magna</i> )	Effets subchroniques et chroniques	21j – NOEL <sub>reproduction</sub> = 12mg/L 21j – NOEL <sub>survie</sub> = 12mg/L 21j – NOEL <sub>croissance</sub> = 12mg/L
<b>Canard col vert</b> ( <i>Anas platyrhynchos</i> )	Effets aigus et subchroniques (par ingestion)	CL <sub>50</sub> = 628 mg/kg de nourriture NOEL <sub>mortalité</sub> = 146 mg/kg de nourriture NOEL <sub>masse corporelle</sub> = 37 mg/kg de nourriture
<b>Rat</b>	Effets aigus (par ingestion)	<b>CL<sub>50</sub> = 251 mg/kg</b> IC <sub>95</sub> = [199 - 318]
	Effets aigus (par inhalation)	<b>CL<sub>50</sub>=5,2 mg/L</b> IC <sub>95</sub> = [4,4 – 6,4 mg/L]

**Tableau 10 : Type d'effet et relation dose – effet associée pour la daphnie, le canard et le rat**

Source : OCDE, 2002

Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux que l'on pourrait attendre :

- Variations de la relation dose-effet pour une même espèce selon la voie d'exposition ;
- Variations de la relation dose-effet pour une même espèce selon l'effet (ou la dose d'exposition) ;
- Variations de la relation dose-effet pour un même effet selon l'espèce animale.

Remarque : Il semblerait que le PFOS soit une substance à effets avec seuil, du moins dans le cas d'effets sur la reproduction. Cependant, trop peu de données et d'études sont disponibles pour l'affirmer.

## 2.3 Evaluation des expositions

La caractérisation de l'exposition est une étape essentielle pour évaluer les risques liés à une substance chimique. En effet, l'exposition caractérise le contact entre l'individu et la substance. La mesure de la dose interne peut s'effectuer chez l'individu par des analyses biologiques qui renseignent sur la quantité de produit assimilée par l'organisme.

### 2.3.1 Dose interne : bio marqueurs

Le bio marqueur principal utilisé pour estimer la dose interne d'exposition est le **sérum**. C'est en effet un bio marqueur que l'on peut prélever et doser facilement. La méthode analytique utilisée est celle de la chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS) (méthode présentée en annexe 5). Du PFOS a été mesuré dans le sérum des travailleurs exposés professionnellement. Le composé a été également détecté dans le sérum de la population générale mais à des teneurs moindres.

Remarque : le dosage du PFOS dans le foie n'est pas envisageable en routine.

A) Population professionnelle

Les niveaux de PFOS dans le sérum ont été mesurés chez les travailleurs, aussi bien dans les usines de fabrication des composés perfluorés que dans les usines de transformation de ces composés en produits finis tels que les produits ignifuges et les produits de protection de surface. Les données sont disponibles sur les usines de fabrication en Alabama (USA), en Belgique et sur une unité de transformation au Japon. Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs moyennes de PFOS dans le sérum des populations humaines exposées professionnellement.

<b>Exposition professionnelle</b>		
Lieu	Valeur moyenne (ppm)	Intervalle mini-maxi (ppm)
<b>Decatur, Alabama</b>		
1995 (n = 90)	2,44	0,25 – 12,83
1997 (n = 84)	1,96	0,10 – 9,93
1998 (n = 126)	1,51	0,09 – 10,6
2000 (n = 263)	1,32	0,06 – 10,06
<b>Anvers, Belgique</b>		
1995 (n = 93)	1,93	0,10 – 9,93
1997 (n = 65)	1,48	0,1 – 4,8
2000 (n = 258)	0,80	0,04 – 6,24
<b>Sagamihara, Japon</b>		
(processing PFOS) n = 32	0,135	0,0475 – 0,628

**Tableau 11 : Concentrations de PFOS dans le sérum des travailleurs (OCDE, 2002)**

En outre, les employés de 3M, exposés professionnellement pendant 20 ans au PFOS ont fait l'objet d'une surveillance médicale sur tous les sites de la société. Les concentrations moyennes de PFOS retrouvées dans le sang des employés sont variables d'un site à l'autre. Aucun effet néfaste sur la santé associé à une exposition au PFOS n'a été démontré parmi ces employés. Cette conclusion est valable pour des concentrations jusqu'à 6 ppm dans le sérum, concentration 100 fois plus élevée que la concentration usuelle chez la population générale (3M, 1999).

Une étude de mortalité établie au sein d'une entreprise américaine de fabrication de matériaux utilisant du PFOS n'aboutit à **aucun excès de mortalité significativement élevé.**

B) Population générale

Peu d'études épidémiologiques sur la population générale existent. Cependant, des études récentes ont mis en évidence des teneurs atteignant quelques dizaines de ppb de PFOS dans des échantillons de sérums sanguins prélevés dans la population de diverses villes des Etats-Unis.

<b>Exposition de la population générale</b>		
Source	Valeur moyenne (ppb)	Intervalle mini-maxi (ppb)
<b>Managers et personnel de bureau des usines</b> <b>St Paul, Minnesota, 1998</b> (n=31) (3M, 1999)	47	28-96
<b>Managers et personnel de bureau</b> <b>Japon, 1999</b> Sagamihara (n=32) Tokyo (n=30) (3M, 1999)	40,3 52,3	31,9 – 56,6 33 – 96,7
<b>Banques de sang américaines, 1998</b> n=340-680 donneurs (3M, 1999)	29,7	9 - 56
<b>Banques de sang européennes, 1999</b> Belgique, 6 échantillons Pays-Bas, 5 échantillons Allemagne, 6 échantillons	17 53 37	4.9 – 22,2 39 – 61 32 – 45,6
<b>Banques de sang américaines, 2000</b> <b>Croix rouge américaine</b> <b>(âge 20-69)</b> n=645	moyenne géométrique : 34,9	4,3 – 1656 IC <sub>95%</sub> : [33,3-36,5]
<b>Echantillons sur population d'enfants (2-12 ans)</b> n= 599	moyenne géométrique : 37,5	6.7 – 515 IC <sub>95%</sub> : [33,3-38,5]

Exposition de la population générale		
Source	Valeur moyenne (ppb)	Intervalle mini-maxi (ppb)
<b>Echantillons sur population de personnes âgées (65-96 ans)</b> n= 238	moyenne géométrique : 31	3,4 – 175 IC <sub>95 %</sub> : [28,8-33,4]

Tableau 12 : Concentrations de PFOS dans le sérum de la population générale (OCDE, 2002)

Ce tableau montre que la **contamination de la population générale est indéniable**. Remarquons que les enfants sont autant contaminés que les adultes (la teneur maximale chez les enfants est même supérieure à celle des adultes). Pourtant, ces valeurs ne peuvent être représentatives de la population américaine puisque les donneurs de sang ne sont pas nécessairement représentatifs de cette population.

En outre, une étude sur 31 employés de 3M (personnel d'entreprise, managers), n'ayant pas travaillé sur les chaînes de production ou en recherche et développement sur les composés perfluorés, a été organisée. Du PFOS a été identifié dans leur sérum à des teneurs similaires à celles mesurées dans la population générale.

Plus récemment, en juin 2004, des concentrations non négligeables de PFOS ont été retrouvées dans le sang de 14 ministres européens provenant de 13 pays membres de l'Union Européenne. Ceci prouve que toute la population est certainement contaminée par ces composés.

**En conclusion, il apparaît que la population générale est beaucoup moins exposée au PFOS que les travailleurs.**

Remarque: Etant données les connaissances limitées sur la distribution de ces composés dans le corps, il n'est pas certain que la quantité effective de PFOS dans le corps soit correctement reflétée par les niveaux de sérum. La question de la pertinence des analyses de sérum se pose alors. En effet, d'après les résultats toxicologiques précédents, il semble que le PFOS s'accumule préférentiellement dans le foie. Il serait donc intéressant de savoir s'il existe une éventuelle relation entre la concentration dans le foie et celle dans le sérum. Cette relation est pour le moment indisponible.

### 2.3.2 Dose externe d'exposition

L'exposition externe, quant à elle, est estimée à partir d'appareillages de mesure de l'air inhalé ou de la dose ingérée.

#### A) Voies d'exposition

Rappelons que les expositions aux composés du PFOS/PFOA peuvent intervenir dans différents contextes : dans le milieu professionnel, dans le cas de traitement médicamenteux (substituant du sang) ou par l'exposition environnementale diffuse via l'air, le sol, les aliments, l'eau. L'exposition aux composés du PFOS/PFOA peut s'effectuer par voie orale, respiratoire et cutanée.

Peu de données concernant les voies d'exposition ainsi que les organes cibles précis des composés perfluorés n'est disponible à l'heure actuelle. On manque d'informations et d'études épidémiologiques sur l'impact de ces produits sur la santé humaine.

#### B) Difficulté de l'évaluation de l'exposition environnementale

L'estimation des expositions environnementales du PFOS est compliquée pour un certain nombre de raisons :

- Les substances impliquées dans cette exposition sont multiples ;
- Une contribution à la contamination de l'environnement par des substances dérivées, des polymères et des précurseurs du PFOS est possible. Cependant, la part d'implication de ces dégradations dans la production de PFOS est inconnue à ce jour. Le manque de connaissances sur la contribution de chaque type de substances à la contamination de l'environnement par le PFOS est indéniable ;
- Certains des usages ont cessé effectivement tandis que d'autres ont été réduits.

#### C) Exposition professionnelle

Aucune étude spécifique n'a mesuré les taux de PFOS auxquels ont été exposés les travailleurs des usines de production. Ne connaissant ni les conditions de travail des travailleurs, ni le process de fabrication des produits contenant des précurseurs du PFOS, ni les contaminations individuelles par le PFOS, ni les voies précises de contamination, il nous est difficile de caractériser l'exposition professionnelle au PFOS et d'envisager des scénarii d'exposition.

Une étude rapporte juste que l'exposition professionnelle au PFOS pourrait s'effectuer par inhalation et par contact avec ces produits dans les ateliers où du PFOS est utilisé ou produit (Olsen *et al.*, 2003).

Les voies de contamination sont incertaines pour le moment. Des études comparatives menées au sein d'une entreprise de fabrication (3M, 1999) entre les dirigeants et le personnel laissent penser que **la contamination par inhalation serait négligeable**. En effet, les concentrations en PFOS dans l'atmosphère sur site sont certainement supérieures à celles présentes dans l'environnement général. Tout le personnel constitue donc une population plus exposée au PFOS et à ses précurseurs via l'air. Pourtant les dirigeants ne présentent pas une concentration interne différente de

celle de la population générale alors qu'ils se trouvent sur un site potentiellement plus contaminé.

Remarque: une étude sur la production et l'utilisation des composés perfluorés dans de nombreux pays rapporte que la France n'utilise a priori pas de PFOS ou de ses substances associées, ni n'en importe au niveau industriel (OCDE, 2005). Par contre, du PFOA serait importé en tant que tensioactif dans les process de polymérisation industrielle. Du PFOS interviendrait aussi dans la fabrication de produits chimiques industriels, de semi-conducteurs, dans les revêtements anti-adhésifs à une concentration inférieure à 2 ppm. (Le PFOA n'est pas présent tel quel dans les produits car il est a priori détruit lors de la transformation thermique à 400-420 °C).

#### D) Exposition de la population générale

La population générale, quant à elle, peut être exposée au PFOS **via l'ingestion d'aliments et d'eau potable, par contact avec des produits en contenant ou par inhalation**. (Olsen *et al.*, 2003). Une étude spécifique menée par Danish EPA (2002) sur les agents imperméabilisants indique que l'exposition de la population générale, pour ces composés, peut se faire par deux voies principales :

- L'inhalation des aérosols lors de l'aspersion ;
- Le contact cutané avec les agents imperméabilisants et les produits imprégnés de ces agents lors de la vaporisation (mains essentiellement) et lors du port des vêtements ainsi traités.

##### a) *Exposition par inhalation :*

La faible volatilité de la substance suggère que l'exposition significative par inhalation n'est pas attendue. Il n'y aura donc pas d'effets du PFOS par l'exposition via l'atmosphère dans la vie quotidienne. En revanche, cette voie d'exposition ne peut être négligée dans certains cas : les produits contenant du PFOS ou ses précurseurs pouvant être vendu sous forme d'aérosols, la vaporisation directe lors de l'imperméabilisation des vêtements, textiles ou chaussures pourrait donc engendrer des effets néfastes sur la santé, **effets inconnus pour le moment**.

Par ailleurs, Sasaki *et al.* (2003) ont mis en évidence des concentrations de PFOS dans les poussières (de 19,2 ng/g à 97,4 ng/g). Ces poussières pourraient être une source de contamination par inhalation.

Moriwaki *et al.* (2003) a mesuré des concentrations maximales de PFOS dans les aspirateurs de 2500 ng/g. Ces poussières d'aspirateur témoignent d'une contamination des poussières dans l'habitat et peuvent constituer une source de contamination de la population générale.

Une étude a testé plusieurs agents imperméabilisants sous forme de sprays (Danish EPA, 2002). Des concentrations de 3,5 µg/ml de perfluorooctanesulfonamide

(PFOSA,  $C_8F_{17}SO_2NH_2$ ) ont été mesurées dans les agents imperméabilisants de chaussures et de vêtements et 212  $\mu\text{g/ml}$  de perfluorodecanesulfonate (PFDS,  $C_{10}F_{21}SO_3$ ) dans les agents imperméabilisants pour tentes et sacs de couchage.

Les articles imprégnés sont portés et lavés. Une nouvelle imperméabilisation est nécessaire et souvent effectuée par les utilisateurs eux-mêmes dans leur logement. Ces consommateurs sont donc exposés au PFOS contenu dans les produits lorsqu'ils appliquent les sprays sur les vêtements. Même si la population générale est fortement exposée aux composés du PFOS pendant l'application du produit, l'étude conclut qu'il n'y a **aucun risque pour la santé humaine** par cette seule condition d'exposition (doses relativement faibles, pratiques spécifiques).

b) *Exposition par ingestion:*

**Exposition alimentaire**

A titre **indicatif**, l'Environmental Agency a calculé à l'aide du modèle EUSES les concentrations de PFOS prévisibles dans les végétaux (feuilles et racines), dans la viande et dans le lait (sur les bases des rejets annuels des sels, polymères et substances dérivées de PFOS présentés en annexe 3). Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs calculées :

Médias	Intervalles de valeurs (mgPFOS/kg)
Végétaux (racines)	0,02-0,18
Végétaux (feuilles)	$2,5-24 \cdot 10^{-5}$
Viande	$7,4-67 \cdot 10^{-6}$
Lait	$2,3-21 \cdot 10^{-6}$

**Tableau 13 : Teneurs en PFOS dans les végétaux, la viande et le lait (Environmental Agency, 2004)**

Aucune mesure n'est disponible pour corroborer ces valeurs estimées ci-dessus, notamment les valeurs relativement élevées dans les racines de végétaux.

Notons qu'aucune étude concernant les possibles contaminations via les emballages alimentaires (taux de relargage du PFOS piégé dans les polymères ou déposé à leur surface) n'a été réalisée. Selon les conditions d'utilisation (chauffage, micro-ondes...), du PFOS pourrait être relargué dans les aliments. Ne connaissant pas les processus engagés, aucune estimation quantitative quant à l'exposition par ce biais est faisable.

**Eau potable**

Du PFOS a aussi été détecté dans l'eau potable à une concentration très faible (0,042-0,062  $\mu\text{g/L}$ ) (US EPA OPPT AR226-1030a111). Cependant, la quantité réellement biodisponible de PFOS dans l'eau est inconnue.

c) *Exposition cutanée :*

L'application de produits domestiques (détergents, imperméabilisants, cires, nettoyants...) induit une exposition cutanée au PFOS plus ou moins importante selon l'état physique du produit (aérosol, liquide, solide). A ce sujet, l'EPA danois a analysé les composés dérivés du PFOS dans 21 produits de consommation dont 13 agents d'imprégnation (utilisés à la fois sur le marché privé et professionnel) et 8 cires à parquets.

Selon le lieu d'utilisation, l'état physique des imperméabilisants est différent :

- Liquide dans le milieu professionnel ;
- Sous forme de spray pour les consommateurs privés.

Les agents imperméabilisants sont utilisés essentiellement pour les chaussures, les manteaux et les équipements de sport.

Lors du port de produits imprégnés, le PFOS pourrait être transmis à la peau via la sueur. Pourtant, pour la majorité des produits de consommation, le Danish EPA a estimé que l'absorption du PFOS par cette voie d'exposition est minime et ne cause aucun effet sur la santé humaine. L'étude conclut que la **seule absorption par la peau de PFOS dû au port d'un vêtement imperméabilisé ne peut être source de danger pour la santé humaine.**

**Conclusion : Les sources de contamination de la population générale par le PFOS sont multiples. Les données expérimentales manquent pour estimer l'exposition et le risque potentiel pour la santé humaine.**

## **2.4 Evaluation et caractérisation des risques**

L'évaluation des risques sanitaires (ERS) est une étape préliminaire voire une alternative aux études épidémiologiques. Les quatre étapes qui la constituent sont :

- Caractérisation des dangers ;
- Choix de valeurs toxicologiques de références (VTR) ;
- Estimation de l'exposition ;
- Caractérisation des risques.

Sa réalisation nécessite de nombreuses données et une bonne connaissance de la population cible, des dangers auxquels elle est exposée et de l'exposition (voies, quantité, biodisponibilité...).

### **2.4.1 Faisabilité d'une évaluation qualitative des risques**

Dans le cas de substances nouvelles ou de composés récemment étudiés, tous les paramètres nécessaires pour réaliser une ERS « fiable » ou du moins pertinente et cohérente, ne sont pas toujours disponibles ou approximables. C'est le cas pour le PFOS, ses précurseurs et ses dérivés.

#### A) Caractérisation du danger

D'importantes incertitudes sont remarquées dès l'étape de caractérisation des dangers (que ce soit au niveau animal ou humain). Trop peu d'études ont été menées sur ces composés et elles sont souvent biaisées (notamment à cause de l'exposition des personnes à de multiples composés chimiques autres que le PFOS).

Même si les scientifiques s'accordent à dire que le PFOS s'accumule principalement dans le foie et le sérum, les organes cibles du PFOS ne sont pas déterminés (cf. excès de risques probable du cancer de la vessie pour les humains).

De plus, les pathologies dues aux composés du PFOS, ne sont pas encore étudiées au sein de la population générale. Les scientifiques rencontrent en effet de grandes difficultés pour déterminer les dangers liés à de fortes expositions au PFOS (milieu professionnel) car les effets ne sont pas spécifiques. A fortiori, pour de plus faibles doses (exposition de la population générale), l'identification des dangers s'avère compliquée et difficilement réalisable.

**De grandes incertitudes quant à la connaissance des dangers liés au PFOS subsistent pour la santé humaine.**

#### B) Choix des valeurs toxicologiques de référence

Les études présentées dans la littérature ne mentionnent pas de relation dose - effet pour les hommes. Certaines présentent cependant des relations pour les animaux. Des doutes subsistent quant à la pertinence d'extrapoler les résultats observés sur les animaux aux humains et ce, malgré la prise en compte de facteurs d'incertitudes car :

- Les symptômes observés sur les animaux ne sont pas toujours les mêmes que ceux observés dans le corps humain ;
- Le temps de demi-vie du PFOS dans le sérum des rats est largement inférieur à celui estimé dans le sérum humain.

Les différences observées entre les hommes et les animaux peuvent provenir des conditions expérimentales divergentes (voies d'exposition, dose ...) rencontrées dans les diverses études mais aussi des différences entre les mécanismes d'action du PFOS dans les organismes vivants.

Aujourd'hui, les mécanismes d'action possibles du PFOS sont hypothétiques. Il nous semble donc prématuré d'utiliser les données animales pour estimer les risques pour la population générale. En effet, outre l'extrapolation animaux – humains, l'extrapolation fortes doses – faibles doses est nécessaire. Or, pour l'instant, on ne sait pas, selon les expositions, si le PFOS induit des effets probabilistes ou déterministes. Si

les relations dose - effet ne sont pas linéaires, l'extrapolation fortes doses –faibles doses ne peut donc être faite.

**Compte tenu des connaissances actuelles, nous estimons qu'aucune VTR ne peut être estimée pour les hommes.**

#### C) Estimation de l'exposition

La connaissance de l'exposition est souvent considérée comme une étape importante voire cruciale d'une ERS. Il est vrai que sans cette connaissance, un quelconque risque encouru par les populations ne peut être calculé ou déterminé.

L'estimation de l'exposition n'est pas le but premier des études détaillées dans la littérature. De ce fait, de nombreuses interrogations subsistent quant à :

- L'exposition des travailleurs

L'exposition des travailleurs au PFOS, quand elle est mentionnée, l'est de façon qualitative (haute, basse et non exposition). Les conditions de travail n'étant pas décrites, les principales voies d'exposition et les principaux produits chimiques auxquels ils sont exposés ne peuvent être déterminés. Ces données manquent pour réaliser une ERS.

- L'exposition de la population générale

L'exposition de la population générale n'est pas encore prise en compte dans les études menées sur le PFOS. Cependant, la détermination de l'exposition de la population générale sera difficile compte tenu du nombre important de précurseurs et de dérivés du PFOS. De plus, les composés perfluorés entrent dans la composition d'un très grand nombre de produits (environ 200) et leur teneur dans ces produits est souvent très faible. Il est donc très difficile d'estimer la quantité de PFOS avec laquelle la population est en contact (mécanismes de contamination des aliments via les emballages traités avec du PFOS non connus par exemple : relargage possible ou non de PFOS lors du chauffage des emballages, dégradation des polymères...).

Remarque : Les mécanismes de dégradation de même que les effets et la toxicité des précurseurs et dérivés du PFOS ne sont pas encore connus. Ces composés sont pourtant des sources potentielles de PFOS qu'il serait intéressant de prendre en compte dans l'estimation de la dose à laquelle les personnes sont exposées.

**Il serait important de connaître l'exposition au PFOS car il se bioaccumule dans l'organisme.**

**Ainsi, de nombreuses données manquent pour réaliser une ERS suffisamment fiable pour guider la décision.**

#### D) Incertitudes

La majorité des études ont été réalisées ou commanditées par la société 3M, principale productrice de composés perfluorés. Aussi, nous nous interrogeons sur la fiabilité des résultats annoncés. Ces craintes sont confortées par le manque de puissance

des études épidémiologiques, la faible transparence des études présentées au public et la non disponibilité de nombreux rapports d'études. Vu le calendrier des recherches annoncé, plusieurs études devraient être terminées depuis 2003. Pourtant, aucun rapport intermédiaire ou final n'est à ce jour disponible.

#### **2.4.2 Nécessité de réaliser de nouvelles études**

##### A) Objectifs des nouvelles études

Les connaissances actuelles ne permettant pas le calcul des risques, de nouvelles études devront être mises en place afin de (mesures classées par ordre de priorité) :

- Comprendre les mécanismes de toxicité du PFOS, de ses précurseurs et de ses dérivés : définition des organes cibles, des effets sur la santé, étude des éventuelles synergies du PFOS avec d'autres composés chimiques, recueil d'informations plus précises sur la toxicocinétique... ;
- Définir plus précisément l'exposition de la population générale au PFOS (détermination plus précise des sources et voies de contamination du PFOS - via les produits de consommation courante, via les emballages alimentaires-, des mécanismes de transport du PFOS et de ses précurseurs et mesures des concentrations dans l'air, l'eau, les aliments...);
- Etudier la faisabilité d'extrapolation des données animales aux hommes (actuellement de trop grandes différences sont observées entre les effets du PFOS sur les animaux et les humains) ;
- Rechercher s'il existe :
  - une relation dose – effet (avec ou sans seuil) ;
  - un lien entre la dose interne et les effets observés ;
- Identifier les effets possibles à long terme (surtout à faible exposition) ;
- Repérer, si elle existe, une relation entre la concentration en PFOS dans le sérum et celle dans les organes cibles (collecte nécessaire de données animales et humaines supplémentaires) ;
- Etablir des valeurs toxicologiques de référence.

##### B) Faisabilité d'une étude épidémiologique

###### a) *Buts recherchés*

Une étude épidémiologique permettrait éventuellement de :

- Confirmer le lien entre exposition au PFOS et cancer de la vessie. En effet, la seule étude actuellement disponible manque de puissance (faible nombre de personnes suivies) et faible excès de cas recensés peuvent conduire à de mauvaises conclusions ;

- Mettre en évidence l'excès de pathologies liées à l'exposition au PFOS.

Si ces études aboutissent, elles pourraient, peut être, permettre de faire avancer les recherches en toxicologie.

Remarque : Les facteurs induisant le cancer de la vessie sont nombreux de telle sorte que la mise en évidence du PFOS comme cause certaine d'incidence est pour le moins hasardeuse.

#### *b) Limites*

La réalisation d'études épidémiologiques nécessite certaines conditions : nombre de cas attendus non négligeables, puissance, moyens financiers, du temps... Tous ces paramètres peuvent-ils être réunis dans le cas du PFOS ?

En l'état des connaissances actuelles, les pathologies induites par l'exposition au PFOS sont inconnues. De plus, les données toxicologiques (organes cibles, toxicocinétique...) manquent pour orienter les investigations épidémiologiques. Ainsi, la mise en œuvre de telles études nécessiterait le suivi d'un échantillon important de personnes afin d'avoir une puissance statistique correcte. Ceci n'est pas faisable d'un point de vue technique, économique et temporel.

En outre, l'exposition directe au PFOS est minime dans la vie domestique : la proportion de PFOS dans les produits finaux de consommation est en effet faible. L'identification de personnes exposées au PFOS, seul, sera difficilement faisable, sous réserve de son existence.

Du fait de la présence de PFOS dans de nombreux produits de consommation, il n'existe pas de population non exposée. Les pics d'exposition au PFOS sont également peu probables.

A cela s'ajoutent les nombreux facteurs de confusion de l'étude :

- Autres causes d'incidence du cancer : Tabagisme par exemple (dans le cas notamment du cancer de la vessie) ;
- Multiplicité des produits chimiques auxquels la population est exposée.

Les nombreuses incertitudes citées ci-dessus nous laissent sceptiques quant à la pertinence de ces études en terme de coûts – bénéfices pour la santé publique.

De plus, une étude épidémiologique passe par la comparaison de deux types de populations : « exposé - non exposé ». Dans ces deux catégories, le nombre de cas de survenue d'une pathologie est recensé. Dans le cas du PFOS, ni la différenciation « exposé - non exposé », ni l'apparition d'une pathologie spécifique n'est actuellement possible. Ceci entrave donc la faisabilité d'études épidémiologiques (cas – témoins, cohorte, écologique...).

**Une étude épidémiologique, dans l'état actuel des connaissances, ne devrait à notre sens pas être envisagée avant d'avoir une meilleure connaissance des effets toxiques induits par le PFOS sur la population.**

### 3 GESTION DES RISQUES

A l'heure actuelle, ne connaissant avec précision ni les sources de PFOS dans l'environnement, ni la quantification de l'exposition, il est difficile de donner des recommandations vis-à-vis de la population.

#### 3.1 Le principe de précaution

Etant données la toxicité et la possible cancérogénicité du PFOS, il serait intéressant de savoir si la mise en place de mesures de gestion visant à améliorer la santé publique serait pertinente. Ceci revient à se poser la question suivante :

**En sait-on suffisamment pour agir ? Doit-on agir au titre du principe de précaution ?**

A) Le champ d'application du principe de précaution

Trois paramètres doivent être vérifiés pour pouvoir envisager des mesures répondant au principe de précaution :

- Il doit exister des raisons suffisantes de croire qu'un risque de dommages graves et irréversibles menace la santé ou l'environnement : un « **signal** » doit se manifester ;
- Il est nécessaire de se trouver en **situation d'incertitude scientifique**. La preuve formelle d'un lien de cause à effet entre ce produit et les conséquences redoutées n'a pu être établie de manière irréfutable ;
- Cette incertitude résultant d'un défaut de connaissances peut être comblée par la **poursuite des recherches et des études**.

Faute d'une connaissance suffisante pour agir sur les facteurs critiques générateurs de risques spécifiques et prouvés, le principe de précaution s'applique. Ainsi, lorsque des incertitudes subsistent quant à l'existence ou à la portée de risques pour la santé des personnes et/ou l'environnement, les institutions peuvent prendre des mesures de protection proportionnées sans attendre que la réalité et la gravité de ces risques soient pleinement démontrées.

Remarque : Ces mesures sont bien entendu provisoires et doivent être adaptées au fur et à mesure de l'avancée des travaux de recherche.

B) Ce principe s'applique-t-il pour les travailleurs ?

Au vu de la bibliographie existante, un excès de cancers de la vessie a été repéré chez des travailleurs des usines de 3M et semble lié à l'exposition au PFOS. Toutefois, de nombreuses incertitudes subsistent malgré tout et une liste exhaustive des pathologies liées à l'exposition au PFOS n'a pu être encore établie. Malgré tout, depuis 2000, des

recherches continuent d'être menées au niveau mondial et les données scientifiques sur la connaissance du risque lié au PFOS s'étoffent davantage. Ainsi, grâce à la mobilisation de connaissances scientifiques et techniques supplémentaires, le risque sanitaire lié au PFOS pourra être élucidé.

**Ainsi, des mesures de gestion pourront être engagées pour les travailleurs au titre du principe de précaution.**

C) Ce principe s'applique-t-il pour la population générale ?

Pour cette catégorie de la population, le « signal » est inexistant : aucune pathologie spécifique liée à l'exposition au PFOS n'a été détectée. En outre, les données scientifiques sont incertaines : la bibliographie ne mentionne aucune observation d'effets néfastes du PFOS sur la santé de la population générale.

**La conjecture scientifique à laquelle nous avons eu accès est trop incertaine pour pouvoir agir au titre du principe de précaution. Cependant, vues les mesures déjà prises par les différents Etats (US EPA, Canada, cf. paragraphe 3.5.1), il semble que le principe de précaution soit déjà mis en œuvre (mesures de réduction de la synthèse de PFOS entre autres). Ces dispositions traduisent certainement la connaissance de données non dévoilées à ce jour au grand public.**

**L'US EPA étant renommée dans le domaine de l'évaluation et de la gestion des risques, il nous semble légitime de proposer des mesures de protection de la population générale.**

### **3.2 Action sur les milieux : protection de l'environnement**

D'après le 1.2.6, la plupart des rejets du PFOS dans l'environnement sont dus aux industries. Du fait de la persistance du PFOS dans l'environnement, il est conseillé de ne pas laisser ce composé contaminer les différents milieux (air, eau, sédiments, aliments) en limitant essentiellement les rejets industriels dans l'environnement. Cependant, aucune réglementation visant à surveiller ou limiter les rejets dans l'environnement n'existe, ni en France ni dans les autres pays.

#### **3.2.1 Réduction de l'utilisation industrielle**

La première mesure à envisager avant d'interdire ou de limiter l'utilisation du PFOS est la découverte et le test de produits de substitution (analyse coût – bénéfices sur la santé publique).

La substitution de PFOS par une autre substance chimique doit prendre en compte :

- L'existence d'un produit de substitution ou d'un process de remplacement ;
- Ses effets sur la santé humaine et l'environnement ;
- Son coût ;
- Sa faisabilité technique ;

- Sa capacité à respecter les normes de sécurité requises dans l'industrie.

Sans l'examen de ces cinq critères, aucune solution ne pourra être jugée acceptable.

Il existe déjà de nombreuses alternatives à l'utilisation du PFOS dans l'industrie, ce qui permet de réduire l'exposition au PFOS de la population. Précisons que ces actions s'appliquent au niveau européen car il n'existe pas d'usines fabriquant ou utilisant du PFOS en France.

#### A) Dans le domaine du placage de métal

Actuellement, il n'existe aucun produit chimique de substitution du PFOS dans les applications du placage de métal. Cependant, une modification du processus de placage décoratif en **substituant le chrome hexavalent par du chrome trivalent** est, d'après quantité d'industriels, une solution satisfaisante puisqu'elle permet d'éviter l'utilisation du PFOS. Nous n'avons pu trouver aucune explication à cette solution qui semble à première vue assez étonnante. Elle a cependant été confirmée par les autorités américaines. Sa mise en place est techniquement simple, et présente divers avantages : diminution de la quantité de rejets, baisse des risques de combustion... Elle serait une alternative économiquement satisfaisante, sûre, et respectueuse de l'environnement.

Par contre, dans l'industrie lourde, cette substitution restant impossible, de nouvelles substances sont actuellement à l'étude (composés de carbure de nickel – tungstène – silicone, utilisation d'un enduit de nickel). Dans ce domaine, l'usage du PFOS est encore indispensable. (RPA, 2004)

#### B) Dans les mousses extinctrices

D'un point de vue technique, des mousses extinctrices contenant des **agents de surface à base de télomères<sup>9</sup> fluorés** sont utilisées depuis un certain nombre d'années : elles sont reconnues pour être efficaces, très fiables et moins polluantes que celles contenant du PFOS.

Les **mousses extinctrices sans fluor** sont une technologie assez récente, et sont encore à l'étude. Si elles sont couramment utilisées lors des entraînements des pompiers ou de l'armée, elles semblent ne pas avoir la même efficacité que les mousses ignifuges fluorées classiques. Des études sont encore en cours pour tenter de les améliorer et d'en élargir l'usage. Ces mousses sont pour l'instant plus chères (5 à 10 % de plus) que les

---

<sup>9</sup> Polymère dont les molécules ont des groupes terminaux incapables de réagir avec des monomères supplémentaires, dans les conditions de la synthèse, pour former de plus grandes molécules de polymère du même type chimique (granddictionnaire)

mousses extinctrices fluorées, mais ce prix aura tendance à diminuer si le marché s'agrandit. En outre, les bénéfices sur l'environnement de l'utilisation de mousses sans fluor sont avérés : elles ne sont ni persistantes ni bioaccumulatives et présentent une toxicité aiguë moindre. Cependant, on est encore en attente de résultats d'études sur leur toxicité chronique. (RPA, 2004)

C) Dans l'industrie photographique

Grâce à des produits de remplacement, la quantité de PFOS utilisée dans les produits photographiques a diminué de 83 % entre 2000 et 2004. Les meilleurs produits de substitution connus sont actuellement les **télomères fluorés** : ils sont d'ailleurs à l'étude aux Etats-Unis. D'après les industriels, en cas de restrictions d'usage de ces télomères, il deviendra très difficile de diminuer encore la quantité de PFOS utilisée dans ce domaine. En matière de protection de l'environnement et de la santé, ces produits de substitution sont actuellement considérés comme moins dangereux pour les milieux et les humains (RPA, 2004).

D) Dans le domaine de la photolithographie

Le PFOS a deux applications dans le domaine de la photolithographie : les résines photosensibles et les revêtements anti-reflets (lunettes, pare-brises...). En ce qui concerne le premier usage, **aucun produit de substitution** n'est actuellement connu. Pour le second usage, les chercheurs travaillent actuellement à l'élaboration de polymères de remplacement : aucun résultat n'est attendu avant cinq ans. Les produits sélectionnés seront testés afin d'assurer qu'ils ne présentent aucun risque, ni pour l'environnement, ni pour la santé humaine (RPA, 2004).

E) Autres domaines d'utilisation du PFOS

3M utilise les PFBS (perfluorobutane sulfonate), un composé chimique voisin du PFOS n'ayant que quatre carbones, comme substance de base pour les produits Scotchgard de nouvelle génération, produits directement utilisés par la population générale (Site Fluoride action network). D'après la direction de 3M, ces produits sont sans danger : plus de 40 études ont été faites en association avec l'EPA, mais leurs conclusions sont classées confidentielles.

**Ainsi, dans la plupart des applications industrielles, la suppression du PFOS est possible et envisageable à plus ou moins longue échéance.**

### 3.2.2 Réduction des risques de pollution accidentelle

Actuellement, le PFOS n'est pas classé parmi les substances dangereuses, mais il est conseillé de veiller à ce qu'il n'aboutisse pas dans l'atmosphère, les égouts ou le

milieu aquatique. Pour cela, les industriels ont pris des mesures visant à réduire les déversements de PFOS notamment pendant la préparation du produit fini. Ces mesures sont les suivantes :

- Pour éviter les déversements accidentels, les matières premières (dont le PFOS) sont pompées directement de la cuve de stockage vers les réservoirs de mélange ;
- Les aires de production sont fermées afin d'éviter les déversements et l'infiltration dans le sol ou dans les égouts ;
- La plupart des industries possèdent leur propre station de traitement d'eaux usées, dont les rejets s'effectuent ensuite soit dans le réseau collectif, soit directement dans le milieu naturel. Ces rejets font l'objet de surveillance, mais la teneur en PFOS dans ces eaux n'est pas particulièrement mesurée (RPA, 2004).

### **3.2.3 Maîtrise des rejets dans le milieu aquatique**

Il arrive qu'une petite quantité de PFOS soit redirigée vers la station d'eaux usées de l'usine, après nettoyage des cuves par exemple. Lorsqu'il existe, le traitement mis en place par l'industriel doit au minimum inclure une étape de filtration pour supprimer les éléments solides, un moyen de canalisation des déchets solubles métalliques et un ajustement du pH (RPA, 2004). Aucune étape spécifique de traitement du PFOS dans les eaux n'existe actuellement. Il est donc important de canaliser les rejets pour éviter les contaminations diffuses, très difficiles à gérer.

La contamination des boues d'épuration par du PFOS est donc envisageable. En cas d'épandage agricole, le risque d'absorption par les cultures ne peut pas être écarté. Ceci peut être maîtrisé par l'adoption de plans d'épandage adaptés. L'interdiction de valorisation agricole des boues provenant d'industries mettant en œuvre du PFOS peut être envisagée.

### **3.2.4 Traitement des déchets contenant du PFOS**

Les déchets solides contenant ou non du PFOS sont incinérés à haute température : des recherches sont en cours pour déterminer si l'incinération de ces déchets suffit à la détérioration totale du PFOS (RPA, 2004). Si cela s'avère possible, la mise en œuvre de traitements adaptés des fumées pourrait s'effectuer grâce à des filtres. En effet, le PFOS est capable de s'adsorber sur les poussières et serait donc susceptible de rejoindre l'atmosphère via les fumées. Ces filtres, associés à une surveillance des rejets atmosphériques permettraient de limiter l'exposition aux poussières et gaz susceptibles de contenir du PFOS de la population vivant à proximité.

Dans le domaine de la gestion des déchets contenant du PFOS, les mesures complémentaires suivantes peuvent être proposées :

- Les classer parmi les « déchets dangereux », impliquant leur mise en décharge spécifique aux déchets industriels spéciaux ;
- Etiqueter les produits de manière à encourager une élimination respectueuse de l'environnement ;
- Créer des taxes (principe « pollueur – payeur »).

### **3.2.5 Mesures déjà engagées**

A l'heure actuelle, 3M reste le seul et unique exemple d'un arrêt de production de PFOS. Cette décision n'a pas été suivie de conséquences économiques désastreuses. C'est pourquoi la généralisation de ce type d'actions peut être conseillée aux autres usines productrices et utilisatrices de PFOS. Toute initiative prise par l'industrie doit cependant être correctement étudiée avant d'être définitivement adoptée, afin d'éviter les remplacements hasardeux du PFOS par une substance qui pourrait s'avérer encore plus dangereuse. La vigilance des agents des DDASS (Direction Départementale de l'Action Sanitaire et Sociale) et des DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) sur les dossiers ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) est alors plus que jamais nécessaire.

## **3.3 Action sur l'exposition**

Le meilleur moyen de se protéger des éventuels effets néfastes du PFOS est d'éviter d'y être exposé.

### **3.3.1 Mesures de protection des travailleurs**

Aucune valeur limite moyenne d'exposition n'existe pour les composés perfluorés. Même si le risque n'est pas quantifiable, des mesures peuvent être proposées au titre du principe de précaution.

A) Mesures générales :

a) *Meilleure identification des dangers*

L'objectif est que le travailleur se rende compte qu'il manipule des produits nocifs contre lesquels il doit se protéger pour éviter les effets néfastes sur sa santé à long terme. Sur tout récipient stockant du PFOS devraient figurer une étiquette de danger ainsi que l'indication claire de la composition de son contenu.

b) *Communication aux travailleurs*

A court terme, une formation généralisée des travailleurs sur les règles de sécurité lors de l'usage du PFOS pourrait être dispensée. L'édition de fiches de sécurité (composition de la substance, toxicité, dangers potentiels, précautions de manipulation et

de stockage, moyens de protection personnels, propriétés physico-chimiques, mesures à prendre en cas d'accident,...) et un entraînement régulier du personnel aux pratiques de sécurité pourraient concourir à la sensibilisation des opérateurs qui manipulent du PFOS.

De manière générale, les travailleurs susceptibles de manipuler des composés perfluorés devraient être habilités à le faire : chacun serait doté d'un agrément pour certains usages précis.

L'idéal serait de limiter l'accès du personnel aux salles où est utilisé le PFOS, ce qui impliquerait une automatisation des processus.

A long terme, la mise en place d'une norme ISO sur l'application de bonnes pratiques de fabrication devrait être envisagée.

## B) Mesures spécifiques

### a) *Maîtrise de l'inhalation de PFOS*

La maîtrise de l'exposition des travailleurs par inhalation peut s'effectuer grâce aux moyens suivants :

- Installation d'une ventilation afin d'éviter l'exposition par inhalation des gaz et aérosols contenant du PFOS et/ou ses précurseurs ;
- Surveillance de la qualité de l'air sur le lieu de travail pour mettre en évidence la présence de vapeurs ou d'aérosols du PFOS : cela pourrait aboutir à la proposition de limites d'exposition professionnelles ;
- Port d'équipements de protection individuelle : masques de protection.

### b) *Maîtrise du contact avec le PFOS*

Le contact avec le PFOS pourrait être évité grâce à de bonnes pratiques d'hygiène (lavage des mains notamment). Le port d'équipements de protection individuelle (lunettes, gants de coton ou de caoutchouc selon l'usage, vêtements de travail appropriés) pourrait permettre de limiter le contact avec les yeux et la peau.

## **3.3.2 Mesures adaptées à la population générale**

La communication sur les dangers pourrait être une mesure relativement simple à mettre en place. Cependant, étant donné que la population générale n'a aucune connaissance de l'existence du PFOS, ni même des composés perfluorés, une campagne d'information risquerait d'avoir un impact relativement faible, ce qui limite l'efficacité des mesures proposées.

En fonction des voies d'exposition, des modes d'intervention sont différents pour agir sur la contamination des aliments, de l'air, de l'eau.

#### A) Maîtrise du PFOS dans les eaux

La contamination de l'eau potable par le PFOS sera fortement diminuée si les mesures précédemment proposées pour les industriels (cf.3.2.3) sont mises en place. Cette voie d'exposition minimale n'est pas à prioriser dans les interventions.

#### B) Maîtrise du PFOS dans les aliments

Ne connaissant pas les éventuels mécanismes de relargage de PFOS via les emballages alimentaires, les mesures de gestion pourraient concerner la révision de l'agrément des matériaux en contact avec les denrées alimentaires. La prise en compte du PFOS remettrait peut-être en cause la délivrance de cet agrément.

En attente de recherches complémentaires, la présence de composés perfluorés devrait être identifiée sur les emballages alimentaires.

Ne connaissant ni le mécanisme de contamination des aliments eux-mêmes, ni la concentration précise de PFOS dans les aliments, il est difficile de proposer des actions d'amélioration de la situation, si elles sont nécessaires.

#### C) Maîtrise du PFOS dans les produits domestiques

Outre une information sur les dangers et/ou des instructions d'usage sur l'emballage, des mesures plus spécifiques peuvent être adoptées.

##### a) *Maîtrise de l'inhalation de PFOS*

Le PFOS entrant essentiellement dans la composition de produits sous forme de sprays, l'inhalation est la voie d'exposition la plus probable. Des mesures simples peuvent être suivies :

- Sélectionner de préférence des agents imperméabilisants sous forme liquide plutôt que sous forme de spray ;
- Eviter l'aérosolisation en intérieur ;
- Eviter l'utilisation des agents imperméabilisants sous forme de spray à proximité et par des femmes enceintes et des enfants ;
- Eviter l'inhalation des agents imperméabilisants en gardant sa tête éloignée du spray ;
- Garder la fenêtre ouverte après vaporisation.

##### b) *Maîtrise du contact avec le PFOS*

Le contact cutané avec les agents imperméabilisants pourrait être limité par le port de gants et/ou le lavage des mains après utilisation. Le contact direct avec des textiles et vêtements imprégnés doit être évité.

### **3.4 Actions sur les effets**

Lorsqu'une relation entre les concentrations dans l'organisme et les effets associés aura été déterminée, il conviendra d'étudier la pertinence d'un dépistage. Après dépistage, un suivi pourra peut-être être organisé.

Il n'est cependant pas possible de proposer pour le moment des mesures de gestion permettant de réduire les effets (s'ils existent) liés au PFOS.

### **3.5 Mesures réglementaires**

Une mesure réglementaire ne protège pas les populations, mais permet, si elle est correctement appliquée, de limiter leur exposition et/ou de les avertir des dangers potentiels.

#### **3.5.1 Mesures déjà en vigueur**

Depuis 2000, l'US EPA a mis en place de nouvelles règles : les industries doivent informer l'EPA au moins 90 jours avant le début de la production ou de l'importation de produits contenant du PFOS (US EPA, 2000).

Le Canada a, quant à lui, proposé de classer le PFOS comme substance toxique pour l'environnement. En outre, ce pays envisage la quasi-élimination du PFOS dans les produits qu'il importe et qu'il fabrique (Environnement Canada, 2004).

#### **3.5.2 Mesures à mettre en place**

Il n'existe, au niveau de l'Union Européenne, aucune restriction législative à l'utilisation du PFOS et de ses substances dérivées. En effet, l'annexe 1 de la Directive relative aux substances dangereuses n° 67/548/EEC ne mentionne aucune substance perfluorée. Cependant, la Directive n° 96/61/EC cite le fluor et ses composés comme des substances polluantes à prendre en compte si elles se révèlent pertinentes pour l'élaboration de valeurs limites d'émission (RPA, 2004).

La convention OSPAR de 1992<sup>10</sup> a classé le PFOS et d'autres composés perfluorés parmi les substances dangereuses. Cette classification devrait encourager l'UE à le faire apparaître dans la directive relative aux substances dangereuses. Une restriction de la commercialisation et/ou de l'utilisation du PFOS selon les prescriptions de la Directive n°76/769/EEC (Directive européenne sur la commercialisation et l'usage de certaines substances et préparations dangereuses) pourrait alors être envisagée (RPA, 2004).

---

<sup>10</sup> La convention OSPAR de 1992 est l'instrument actuel qui oriente la coopération internationale sur la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est.

Le Royaume-Uni prévoit l'interdiction de l'importation de mousses extinctrices contenant des PFOS, du stockage, de la fourniture ou de l'utilisation des PFOS (soumis à conditions : cf. site DEFRA). Ce pays peut servir d'exemple à d'autres quant à une position à adopter vis-à-vis du PFOS.

## CONCLUSION

En l'état actuel des connaissances, l'évaluation des risques liés au PFOS reste très difficile à réaliser. Même si certains pensent que le PFOS est le PCB du XXI<sup>ème</sup> siècle, l'exposition n'est pas suffisamment bien caractérisée pour déterminer si le PFOS constitue réellement un problème de santé publique. C'est pourquoi, depuis quelques années, des instances telles que l'US EPA se sont intéressées à ce composé pour les raisons suivantes :

- Il est répandu chez la population humaine et les animaux sauvages ;
- Il est persistant, bioaccumulatif et toxique ;
- Les niveaux de PFOS chez les enfants sont aussi élevés que ceux des adultes ;
- Les modes et mécanismes de toxicité ne sont pas encore connus ;
- Le devenir et le transport sont encore inconnus.

La connaissance des dangers liés au PFOS s'est améliorée principalement grâce aux études réalisées par 3M sur les travailleurs. Elle reste, cependant, encore trop succincte. Même si la production de PFOS a été nettement réduite depuis 2000, il continue de transiter dans l'environnement et les teneurs mesurées dans le sang humain ne diminuent pas. De plus, les précurseurs présents dans les produits de consommation sont susceptibles de se dégrader en PFOS. Le temps qu'il leur faudrait pour se transformer complètement en PFOS est inconnu mais pourrait être de l'ordre des décennies. Dans tous les cas, ils seront présents encore longtemps dans l'environnement et le sang humain.

Ainsi, l'histoire est loin d'être finie : le PFOS et plus largement les composés perfluorés risquent de devenir une problématique émergente au sein des groupes d'expertise dans quelques années. La recherche est concentrée maintenant sur la caractérisation du mécanisme de toxicité du PFOS, sur l'identification de la gamme d'impacts du composé, sur la détermination précise des niveaux de contamination dans la population humaine. Des études axées sur les composés perfluorés associés au PFOS, incluant le PFOA, un produit chimique impliqué dans la synthèse du Téflon ou encore du Goretex, ont également été lancées récemment. Des études sur les composés perfluorés ne cessent d'être publiées, preuve que le sujet a encore de l'avenir devant lui.

Cette prise en considération grandissante des composés perfluorés est confirmée par le classement du PFOS par le CDC (Centers for Disease Control and Prevention) dans le groupe des produits chimiques prioritaires à étudier. Le PFOS, ses précurseurs et ses

dérivés ont aussi été choisis pour être inclus dans les rapports futurs d'étude du NHANES (National Health And Nutrition Examination Survey).

Finalement, l'exemple du PFOS montre parfaitement à quel point REACH (enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques) s'impose. REACH parcourt en effet l'éventail des initiatives volontaristes et réglementaires qui existent actuellement. Il contribue aussi à assurer que les substances sont utilisées en toute sécurité et ce, à toutes les étapes de leur cycle de vie. Pour ce faire, leur fabrication, leur importation ou leur utilisation doivent satisfaire certaines obligations. C'est pourquoi il devrait être demandé que le PFOS fasse partie de la liste des produits soumis au projet. Assurer le succès de ce projet REACH ferait du principe de précaution un aspect important de la gestion du PFOS. Si l'engagement de transparence de REACH avait été mis en place à cette époque, les risques de ces composés perfluorés auraient été connus à temps pour prendre des décisions sur leurs utilisations, avant que les expositions ne se généralisent. Dans un souci de développement durable, la généralisation du projet REACH à toutes les nouvelles substances chimiques commercialisées éviterait de devoir gérer de semblables situations à l'avenir.

---

## Bibliographie

---

3M, janvier 1999, «Perfluorooctane sulfonate: current summary of human sera, health and toxicology data », OPPT – AR 226-0548.

3M, mars 2000, “Sulfonated perfluorochemicals in the environment: sources, dispersion, fate and effects, OPPT-2002-0043-0005

3M, Environmental Laboratory, 2002.

Austin M.E., Kasturi B.S., Barber M., Kannan K., MohanKumar P.S., MohanKumar S.M.J., 2003, «Neuroendocrine effects of perfluorooctane sulfonate in rats », *Environ Health Perspect*, **111** (12), pp. 1485-1489.

Brooke D., Footitt A., Nwaogu T.A., 2004, “Environmental risk evaluation report : perfluorooctanesulphonate (PFOS), *Environment Agency*.

Brown V., 2003, “Causes of concern: chemicals and wildlife”, *WWF Detox Campaign*.

Environnement Canada, avril 2004, “ Rapport d'évaluation préalable des effets sur l'environnement de sulfonate de perfluorooctane, de ses sels et de ses précurseurs contenant les groupes fonctionnels  $C_8F_{17}SO_2$  ou  $C_8F_{17}SO_3$  », *Loi canadienne sur la protection de l'environnement de 1999* (LCPE 1999)

Giesy J.P. et Kannan K., 2002, »Perfluorochemicals surfactants in the environment », *Environment Science and Tehnology*, **36** (7), pp147A-152A)

Giesy J. P., Kannan K., Jones P.D., Hu W., de Coen W. and Celius T., 2003, « Perfluooctane Sulfonate in the Environment”, Zoology Department, National Food Safety and Toxicology Center, Institute of Environmental Toxicology, Michigan State University

Hoff P.T., Van De Vijver K., Van Dongen W., Esmans E.L., Blust R., De Coen W.M., 2003, “perfluorooctane sulfonic acid in bib (*Trisoperus luscus*) and plaice (*Pleuronectes platessa*) from the Western Scheldt and the Belgian North Sea: distribution and biochemical effects », *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, pp 608-614.

Hohenblum P, Scharf S et Sitka A., 2003. “Perfluorinated anionic surfactants in Austrian industrial effluents”. *VomWasser*, **101**, pp 155-164

Johnson J.D., Gibson S.J. and Ober R.E., 1984, « Cholestyramine-Enhanced fecal elimination of carbon-14 in rats after administration of ammonium [14C]

perfluorooctanoate or potassium [14C] perfluorooctanesulfonate”, *Fundamental and Applied Toxicology*, **4**, pp 972-976

Kannan K., Choi J.-W., Iseki N., Senthikumar K., Kim D.H., Masunaga S., Giesy J.P., 2002, “Concentrations of perfluorinated acids in livers of birds from Japan and Korea”, *Chemosphere*, **49**, pp 225-231.

Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Fillman G., Kumar K.S., Loganathan B.G. ; Mohd MA., Livero J., Van Vouwe N., Yang, Aldous KM., 2004, “Perfluorooctanesulfonate and relates fluorochemicals in human blood from several countries”, *Environmental Science and Technology*, in press.

Key, B.D., Howell R.D. and Criddle C.S., 1997, « Fluorinated organics in the biosphere », *Environmental Science et Technology*, **31**, pp 2445-2454.

Luekber D.J., Hansen J.K., Bass M., Butenhoff J.L., Seacat A.M., 2002, « Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein », *Toxicology*, **176**, pp 175-185.

Martin J. W., D.C.G. Muir, C.A Moody, D.A. Ellis, W.C. Kwan, K.R. Solomon et S.A. Mabury, 2002, « Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry », *Anal. Chem.*, **74**, pp 584-590

Martin J.W., Smithwick M.M., Braune B., Hoekstra P.F., Muir D.C.G., Mabury S.A., 2004, “Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic”, *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2), pp 373-380.

Moriwaki H., Takata Y., et Arakawa R.2003. « Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes”. *J.Environ. Monit.*, **5**, pp 753-757

OCDE, 21 novembre 2002. “Co-operation on existing chemicals: hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) et ses sels”. *Environment directorate joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology*

OCDE, 13 janvier 2005. “Results of survey on production and uses of PFOS, PFAS and PFOA, related substances and products/ mixtures containing these substances”. *Environment directorate joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology*

Olsen GW, Burris JM, Burlew MM, Mandel JH., Mars 2003, "Epidemiologic assessment of worker serum perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) concentrations and medical surveillance examinations"., *J Occup Environ Med.*, **45** (3), pp 260-270.

Olsen G.W., Huang H.Y., Helzlsouer K.J., Hansen K.J., Butenhoff J.L., Mandel J.H., 2005, « Historical comparison of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate and other fluorochemicals in human blood », *Environmental Health Perspectives*

RPA (Risk and Policy Analysts), 2004, "Perfluorooctane sulfonate, risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks", Final report.

Santé Canada, mars 2004, "Rapport d'évaluation préalable – Santé".

Sasaki K., Harada K., Saito N., Tsutsui T., Nakanishi S., Tsuzuki H. et Koizumi A., 2003, "Impact of airborne perfluorooctane sulfonate on the human body burden and the ecological system", *Enviro. Contam. Toxicol*, **71**, pp 408-413.

Taniyasu S, Kanna K, Horii Yet Yamashita N., 2002, "The first environmental survey of PFOS and related compounds in Japan". *Organhalogen Compounds*, **59**, pp 311-314.

US EPA OPPT AR 226-0060, 1999, présentation de 3M « transport between environmental compartments (fugacity) : perfluorooctanesulfonate.

US EPA, 2000, *Federal Register*, **65** (202), pp 62 319-62 333.

US EPA OPPT AR226-1030a111, Présentation de 3M datée du 25 juin 2001. « Environmental monitoring-Multi-city study water, sludge, sediment, POTW effluent and landfill leachate samples".

US EPA, avril 2003, « Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts", OPPT-2003-0012-0002.

US EPA OPPT AR 226-1030a161. "Selected fluorochemicals in Decatur, Alabama area"

US EPA, mars 2002, « Perfluoroalkyl sulfonates ; Significant next use rule, Final rule and supplemental proposed rule », *Federal register*.

Vejrup K.V, Lindblom B. 2002. "Analysis of perfluorooctanesulfonate compounds in impregnating agents, wax and floor polish products". *National Environmental Research Institute, Denmark. Department of Environmental Chemistry*.

**Sites Internet :**

Dictionary of medicine: [www.explore-medicine.com/medicine/0/Blood\\_substitutes.html](http://www.explore-medicine.com/medicine/0/Blood_substitutes.html)

Site internet Dopage: [www.dopage.com/dopa4/fr/internet/01/model/index.php?id=0101\\_substance&idsubstance=541](http://www.dopage.com/dopa4/fr/internet/01/model/index.php?id=0101_substance&idsubstance=541)

Site internet Laplasturgie: <http://www.laplasturgie.fr/assises/pdf/2%E8meserieconf%E9rences.pdf>

Site internet d'Environnement Canada: [http://www.ec.gc.ca/pdb/ghg/1990\\_02\\_report/c1\\_f.cfm#114](http://www.ec.gc.ca/pdb/ghg/1990_02_report/c1_f.cfm#114)

Site Internet de Danish EPA : <http://www.mst.dk/homepage/>

Site du grand dictionnaire terminologique (office québécois de la langue française) : [www.granddictionnaire.com](http://www.granddictionnaire.com)

Site Internet Fluoride Action Network : <http://www.fluorideaction.org/pesticides/effect.pfos.class.news.30.htm>

Site DEFRA : <http://www.defra.gov.uk>

---

## Liste des annexes

---

<b>ANNEXE 1</b> : Liste des principaux précurseurs du PFOS	3
<b>ANNEXE 2</b> : Produits de consommation courante pouvant contenir du PFOS	5
<b>ANNEXE 3</b> : Rejets estimés selon l'utilisation et le compartiment environnemental au Royaume-Uni	7
<b>ANNEXE 4</b> : Toxicité chez les animaux	9
• Cancérogénicité	9
• Toxicité aiguë : résumé des études effectuées sur les animaux de laboratoire	11
• Toxicité sur le développement : résumé des études effectuées sur les animaux de laboratoire	13
<b>ANNEXE 5</b> : Explication de la technique de chromatographie liquide à haute pression	19

---

## Liste des tableaux

---

Tableau 14 : Liste des formes du PFOS et de ses principaux précurseurs (Environnement Canada, 2004) .....	4
Tableau 15 : Emissions des sels, des substances et des polymères de PFOS (Environmental Agency, 2004).....	8
Tableau 16: Effets cancérigènes du PFOS, étude sur les rats, 3M, 2002 .....	9
Tableau 17 : Apparition de tumeurs chez les rats après ingestion de PFOS, .....	10
Tableau 18 : Tests effectués sur les animaux pour la toxicité aigüe du PFOS.....	12
Tableau 19 : Tests sur les animaux pour la toxicité du développement du PFOS .....	16
Tableau 20 : Toxicité par ingestion sur le développement selon différentes études .....	17

---

## Liste des figures

---

Figure 3 : Applications principales du PFOS .....	6
Figure 4 : Dispositif de mesure de la chromatographie liquide de type HPLC .....	20

## ANNEXE 1 :

### Liste des principaux précurseurs du PFOS

No CAS	Nom commun	Nom chimique	Formule moléculaire
N.D.	SPFO, anion	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadécafluorooctane-1-sulfonate	$C_8F_{17}SO_3^-$
1763-23-1	SPFO, acide (acide perfluorooctanesulfonique) (aussi désigné PFOSH)	Acide 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadécafluorooctane-1-sulfonique	$C_8F_{17}SO_3H$
2795-39-3	SPFO, sel de potassium ( $K^+$ )	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadécafluorooctane-1-sulfonate de potassium	$C_8F_{17}SO_3K$
29081-56-9	SPFO, sel d'ammonium ( $NH_4^+$ )	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadécafluorooctane-1-sulfonate d'ammonium	$C_8F_{17}SO_3NH_4$
29457-72-5	SPFO, sel de lithium ( $Li^+$ )	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadécafluorooctane-1-sulfonate de lithium	$C_8F_{17}SO_3Li$
70225-14-8	SPFO, sel de diéthanolamine (DEA)	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadécafluorooctanesulfonate, composé avec le 2,2'-iminodiéthanol (1:1)	$C_8F_{17}SO_3NH(CH_2CH_2OH)_2$
307-35-7	POSF	Fluorure de 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadécafluorooctane-1-sulfonyle	$C_8F_{18}O_2S$
1691-	N-EtFOSE, (alcool)	N-éthyl-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadécafluoro-N-(2-	$C_{12}H_{10}F_{17}NO_3S$

No CAS	Nom commun	Nom chimique	Formule moléculaire
99-2		hydroxyéthyl)octane-1-sulfonamide	
4151-50-2	N-EtFOSA	N-éthyl- 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadécafluorooctane-1-sulfonamide	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S
24448-09-7	N-MeFOSE (alcool)	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadécafluoro-N-(2-hydroxyéthyl)-N-méthyl-octane-1-sulfonamide	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S
31506-32-8	N-MeFOSA	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadécafluoro-N-méthyl-octane-1-sulfonamide	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S
25268-77-3	N-MeFOSEA	Acrylate de 2- {[(heptadécafluorooctyl)sulfonyl]méthylamino}éthyle	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S
423-82-5	N-EtFOSEA	Acrylate de 2-{éthyl[(heptadécafluorooctyl)sulfonyl]amino}éthyle	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S

**Tableau 14 : Liste des formes du PFOS et de ses principaux précurseurs (Environnement Canada, 2004)**

---

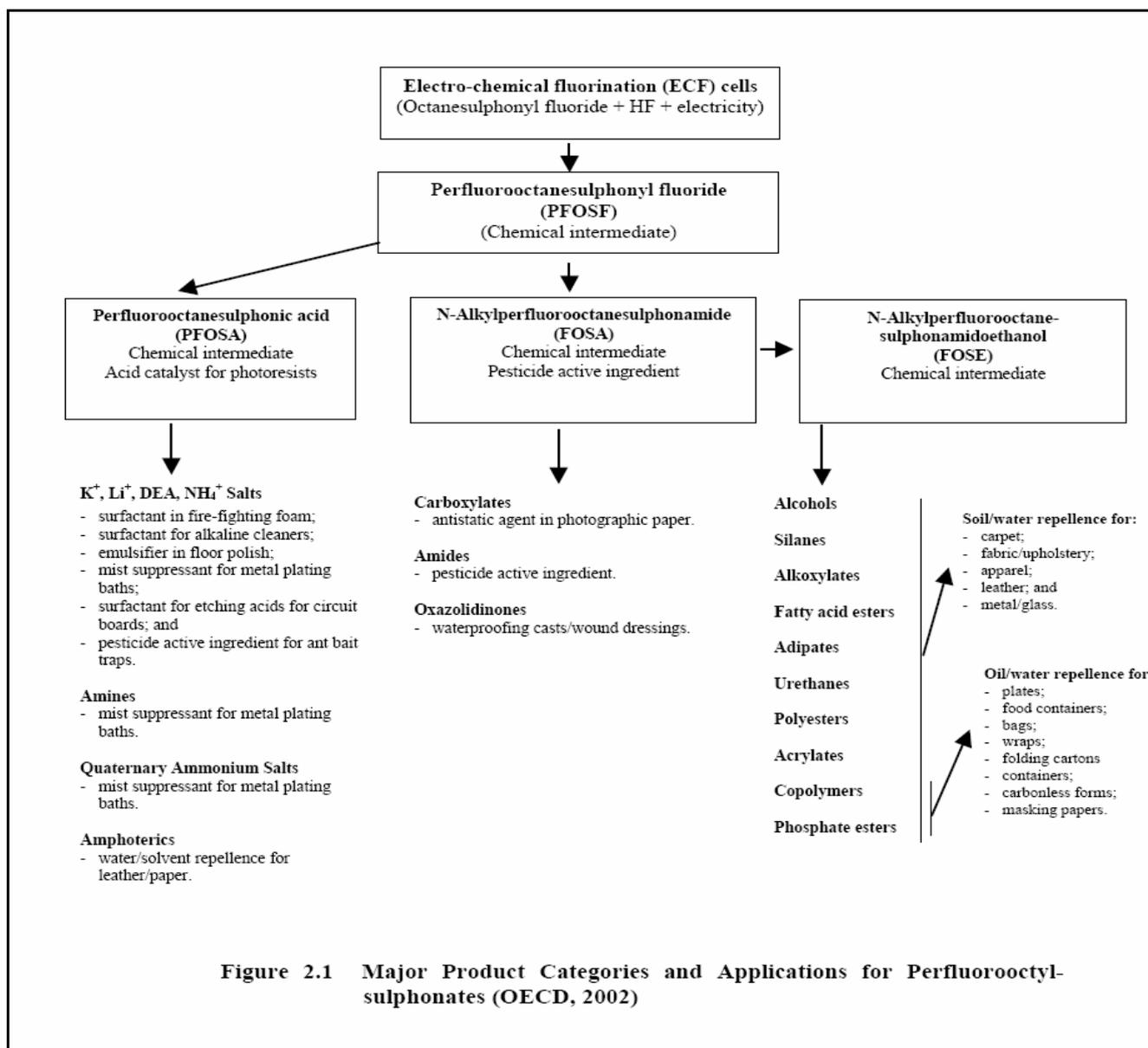
## **ANNEXE 2 :**

### **Produits de consommation courante pouvant contenir du PFOS**

---

NB : Liste non exhaustive : (site [www.chemicalindustryarchives.org/dirtysecrets/scotchgard/1.asp](http://www.chemicalindustryarchives.org/dirtysecrets/scotchgard/1.asp))

- Produits utilisés pour le traitement :
  - des fenêtres ;
  - des revêtements muraux en tissus.
- Oreillers décoratifs ;
- Housses de matelas, couvre-lits ;
- Rideau de douche ;
- Linge de maison ;
- Tapis et tissus d'ameublement (dans l'habitat et dans les véhicules) ;
- Meubles extérieurs ;
- Vêtements et chaussures imperméables ;
- Vêtements neufs (moins de 6 lavages)
- Matériel de randonnée (sac à dos, tente, ...) ;
- Gants, sac à main...
- Emballages alimentaires :
  - Restauration rapide (Sandwichs, frites, pizza...)
  - Pâtisseries
  - Confiseries, barres chocolatées
  - Emballage pour produits cuits au micro-ondes (pop-corn par exemple)



**Figure 3 : Applications principales du PFOS**

---

## ANNEXE 3 :

### Rejets estimés selon l'utilisation et le compartiment environnemental au Royaume-Uni

---

#### **Exposition environnementale :**

L'agence environnementale du Royaume-Uni a mené une étude (D. Brooke, A. Footitt, T.A. Nwaogu, Environmental risk evaluation report : perfluorocyanesulphonate, février 2004) évaluant les rejets environnementaux engendrés par les différents usages cités ci-dessus.

Le tableau ci-dessous récapitule les rejets estimés selon l'utilisation et selon le compartiment récepteur :

Usages	Compartiments	Rejets (par jour)	Rejets (par an)
<b>Sels de PFOS</b>			
Placage de Chrome	air	0.33 mg	
	Effluents de STEP	180 mg	1000 kg
Photographie	air	0.11 g	0.034 kg
	Effluents de STEP <sup>11</sup>	2.27 g	0.68 kg
Aviation	Effluents de STEP	1.5 g	0.44 kg
	Sol	3.4 g	1.02 kg
Mousses extinctrices : formulation	Air	0.13 kg	
	Effluents de STEP	1.07 kg	
Mousses extinctrices : utilisation	Scénario A: Eau de surface	0.57 kg	28.5 kg
	Scénario A : sol	0.57 kg	28.5 kg
	Scénario B : effluents de STEP	1.14 kg	
<b>Substances dérivées de PFOS</b>			
Photolithographie	Effluents de STEP	27 g	25 kg
Photographie	Effluents de STEP	8.8 mg	0.75 kg

---

<sup>11</sup> STEP : Station d'épuration d'eaux usées

Usages	Compartiments	Rejets (par jour)	Rejets (par an)
Traitement des tissus	Effluents de STEP	13.5 g	3.4 kg
Tissus encore utilisés (contenant du PFOS)	eau		114 kg
	sol		66.5 kg
Traitement du papier	Effluents de STEP	1.8 kg	800 kg
Enduits	Effluents de STEP	0.15 kg	45 kg
<b><i>Polymères du PFOS</i></b>			
Traitement des tissus	Effluents de STEP	1.35 kg	336 kg
Tissus encore utilisés (contenant du PFOS)	eau		11.35 t
	sol		6.65 t

**Tableau 15 : Emissions des sels, des substances et des polymères de PFOS  
(Environmental Agency, 2004)**

N.B. : Le scénario A correspond au rejet de 50% des mousses dans l'eau de surface et 50% dans les sols vu l'absence de traitements de celles-ci.

Le scénario B prévoit le passage des mousses dans une station d'épuration.

## ANNEXE 4 :

### Toxicité chez les animaux

#### Cancérogénicité

Le tableau ci-dessous résume les données concernant la cancérogénicité du PFOS :, d'après des études effectuées sur les rats.

Tumeurs	Incidence de tumeurs (%)					
	0	0.5 ppm	2 ppm	5 ppm	20 ppm	20 ppm 52 semaines)
Mâles						
Foie :						
Adénome	0	6.0	6.0	2.0	<b>11.7</b>	
Thyroïde :						
Adénome	5.0	10.2	8.0	8.2	6.8	<b>23.1</b>
Carcinome	5.0	2.0	2.0	4.1	1.7	2.6
Les deux	10.0	12.2	10.0	10.2	8.5	25.6
Femelles						
Foie :						
Adénome	0	2.0	2.0	2.0	<b>8.3</b>	
Carcinome	0	0	0	0	1.7	
Les deux	0	2.0	2.0	2.0	<b>10.0</b>	
Glande thyroïde :						
Adénome	0	0	0	4.0	1.7	
Carcinome	0	0	0	2.0	0	
Les deux	0	0	0	<b>6.0</b>	1.7	
Glandes mammaires						
Adénome	38.3	<b>60.0</b>	45.8	52.04	25	
Carcinome	18.3	24.0	31.2	22.0	23.3	
Les deux	48.3	<b>72.0</b>	<b>64.6</b>	58.0	40	

Tableau 16: Effets cancérogènes du PFOS, étude sur les rats, 3M, 2002

*Source : Rapport OCDE 2002*

L'ingestion de PFOS est liée à l'apparition de tumeurs bénignes et/ou malignes chez les rats :

<b>Dose d'exposition (ppm)</b>	<b>Mâles</b>	<b>Femelles</b>
0,5		tumeurs dans les glandes mammaires
2		tumeurs dans les glandes mammaires
5		tumeurs dans les glandes thyroïdes
20	adénomes hépatocellulaires	tumeurs hépatocellulaires
20 52 semaines de traitement	adénomes dans les glandes thyroïdes	

**Tableau 17 : Apparition de tumeurs chez les rats après ingestion de PFOS, excès significatifs ( $p < 0.05$ )**

*Source : OCDE, 2002*

**Toxicité aigüe : résumé des études effectuées sur les animaux de laboratoire**

Voie	Durée d'exposition	Dose	Types d'effets	Relation dose-effet	Fiabilité/confiance	Source
<p align="center"><b>Toxicité par inhalation :</b></p> <p>Air sec délivré aux rats à un débit de 12 à 16 L/min dans lequel est présent du PFOS</p>	14 jours	1,89 mg/L	Excrétions rouges autour du nez, excréments jaunes autour de la région anogénitale, gênes respiratoires, amaigrissement, décoloration du foie. NB : Effets de plus en plus importants avec la dose d'exposition	<p align="center"><b>LC<sub>50</sub>=5,2 mg/L</b></p> IC95 = [4,4 – 6,4 mg/L]	Moyenne :  ✓ Etude ancienne  ✓ Toutes les concentrations testées n'ont pu être intégrées dans le calcul de la LC50	Rush <i>et al.</i>  1979
		2,86 mg/L				
		4,88 mg/L				
		6,49 mg/L				
		7,05 mg/L	Amaigrissement, décoloration des poumons, décoloration de l'intestin, puis décès de tous les rats			
24,09 mg/L						
<p align="center"><b>Toxicité par ingestion :</b></p> <p>PFOS administré en une fois à des rats par gavage (PFOS en poudre dilué dans 20% d'acétone et 80% d'huile de maïs)</p>		0 mg/kg	Hypoactivité, diminution de la tonicité des membres, ataxie, déformation de l'estomac, irritation de la muqueuse glandulaire,	<p align="center"><b>LC<sub>50</sub> Mâles : 233 mg/kg</b></p> IC95 = [160 – 339]	Moyenne :  ✓ Etude ancienne	Dean <i>et al.</i>  1978
		100 mg/kg		<p align="center"><b>LC<sub>50</sub> Femelles : 271 mg/kg</b></p> IC95 = [200 – 369]		

Voie	Durée d'exposition	Dose	Types d'effets	Relation dose-effet	Fiabilité/confiance	Source
		215 mg/kg 464 mg/kg 1000 mg/kg	congestion pulmonaire, coloration jaune de la région urogénitale	<b>LC<sub>50</sub> Tous sexes confondus : 251 mg/kg</b> IC95 = [199 - 318]		
<b>Toxicité par contact cutané :</b> PFOS appliqué sur la peau rasée et couverte de gaze	24 et 72 heures	0,5g d'une substance solide fournie par 3M	absence de rougeurs et de oedèmes	-	Faible : ✓ Concentration en PFOS dans le produit fourni par 3M non connue	Bieseimer et Harris  1974
<b>Irritation des yeux :</b> 1 administration de PFOS en solution goutte à goutte dans un oeil, l'autre servant de témoin		0,1 g d'une substance solide fournie par 3M	effets sur la cornée, l'iris, conjonctive bulbaire et palpébrale maximaux 1 h et 24 h après injection	-	✓ Etude ancienne ✓ Pas d'échelle standardisée de mesure des effets	

**Tableau 18 : Tests effectués sur les animaux pour la toxicité aiguë du PFOS**

**Toxicité sur le développement : résumé des études effectuées sur les animaux de laboratoire**

Voie	Durée d'exposition	Dose (mg/kg/j)	Types d'effets		Relation dose - effet	Fiabilité/confiance	Source
			Sur la mère	Sur les embryons			
<b>Toxicité par ingestion</b>  PFOS administré par gavage à des rats, dilué dans l'huile de maïs	10 jours, entre le 6 <sup>e</sup> et le 15 <sup>e</sup> jour de gestation	0	Pas d'effet observé	Réductions du nombre de sites d'implantation, du nombre d'embryons viables (peu significatives), <b>malformations du cristallin</b>	Toxicité pour la mère : NOAEL : 5 mg/kg/j LOAEL : 10 mg/kg/j  Toxicité du développement : NOAEL non établie LOAEL : 1 mg/kg/j	Moyenne : ✓ Etude ancienne ✓ Malformations du cristallin dues à une mauvaise technique de sectionnement (étude 3M, 1999)	Gortner  1980
		1					
		5					
		10	Réduction significative du poids entre les 12 <sup>e</sup> et 20 <sup>e</sup> jour de gestation				

Voie	Durée d'exposition	Dose (mg/kg/j)	Types d'effets		Relation dose - effet	Fiabilité/confiance	Source
			Sur la mère	Sur les embryons			
<b>Toxicité par ingestion</b>  PFOS administré par gavage à des rats, dilué dans l'huile de maïs	10 jours, entre le 6 <sup>e</sup> et le 15 <sup>e</sup> jour de gestation	0	Pas d'effets observés	Pas d'effets observés	Toxicité pour la mère : NOAEL : 1 mg/kg/j LOAEL : 5 mg/kg/j  Toxicité du développement : NOAEL : 1 mg/kg/j LOAEL : 5 mg/kg/j	Moyenne :  ✓ Etude ancienne  <i>Remarque : pas de mise en évidence de malformation du cristallin.</i>	Wetzel  1983
		1		Malformation du crâne			
		5	Anorexie, écoulement de sang par le vagin, coloration des urines, alopecie <sup>12</sup> , durcissement des poils, croûte de sang, perte de poids, baisse d'appétit, lésions intestinales, baisse du poids de l'utérus	Diminution du poids fœtal			
		10		+ Malformation du crâne, ossification retardée, malformation du squelette.			

<sup>12</sup> Chute temporaire ou définitive, totale ou partielle, des cheveux ou des poils, source : granddictionnaire.com.

Voie	Durée d'exposition	Dose (mg/kg/j)	Types d'effets		Relation dose - effet	Fiabilité/confiance	Source
			Sur la mère	Sur les embryons			
<b>Toxicité par ingestion</b>  PFOS administré par gavage à des lapins albinos	Deux semaines, entre le 7 <sup>e</sup> et le 20 <sup>e</sup> jour de gestation	0	Pas d'effets observés	Pas d'effets observés	Toxicité pour la mère : NOAEL : 0.1 mg/kg/j LOAEL : 1 mg/kg/j  Toxicité du développement : NOAEL : 1 mg/kg/j LOAEL : 2.5 mg/kg/j	Bonne :  ✓ Etude assez récente et complète	Christian et al.  1999
		0.1					
		1.0	Diminution du poids du corps	Diminution du poids fœtal  + Mauvaise ossification du sternum, de l'os hyoïde <sup>13</sup> , des métacarpes et du pubis			
		2.5	+ Avortement, perte d'appétit				
		3.75					

<sup>13</sup> Os en forme de fer à cheval, placé transversalement au-dessus du larynx, source : granddictionnaire.com.

Voie	Durée d'exposition	Dose (mg/kg/j)	Types d'effets		Relation dose - effet	Fiabilité/confiance	Source
			Sur la mère	Sur les embryons			
<b>Toxicité par ingestion</b>  PFOS administré par gavage à des rats et des souris	A partir du 2 <sup>e</sup> jour de gestation, jusqu'à terme	0	Pas d'effets observés		Pas encore publiée	Bonne, mais pas encore tous les résultats	Lau et al.  2001
		1					
		5	Réduction du poids	Mortalité : 95% dans les 24h			
		10	+ baisse des taux de cholestérol et de triglycérides	Réduction du poids, fissures du palais, oedèmes Décès dans les 6h après naissance			

**Tableau 19 : Tests sur les animaux pour la toxicité du développement du PFOS**

Comparaison des LOEL observées dans les études précédentes :

Les différentes études de toxicité sur le développement fœtal ont mis en évidence des effets du PFOS par ingestion, non seulement sur la mère, mais également sur le nombre, la viabilité et les malformations des fœtus. Trois études ont donné des valeurs de LOEL et de NOEL, pour deux espèces différentes :

Etude / animal étudié	Toxicité maternelle		Toxicité du développement	
	NOEL (mg/kg/j)	LOEL (mg/kg/j)	NOEL (mg/kg/j)	LOEL (mg/kg/j)
Gortner, 1980 / rats	5	10	Non établie	1
Wetzel, 1983 / rats	1	5	1	5
Christian et al., 1999 / lapins	0.1	1	1	2.5

**Tableau 20 : Toxicité par ingestion sur le développement selon différentes études**

*Source : OCDE, 2002*

Les deux premières études ont publié des résultats différents, alors que les méthodes expérimentales sont les mêmes : cela provient du fait que la seconde étude a mené des analyses beaucoup plus précises des corps de la mère comme du fœtus. L'étude de 1980 mettait en évidence une LOEL plus faible que celle de 1983 : en effet ; lors de la première étude, on a observé des malformations du cristallin des fœtus, qui ont été attribuées au traitement par le PFOS, alors qu'il s'est avéré ensuite qu'elles étaient une mauvaise technique de dissection.

---

## ANNEXE 5 :

### Explication de la technique de chromatographie liquide à haute pression

---

La chromatographie liquide est une technique d'analyse pour séparer les constituants d'un mélange :

- les molécules à séparer sont entraînées par un fluide que l'on appelle la phase mobile ;
- elles interagissent ou au contraire n'interagissent pas avec un support (ou matrice) fixe (un liquide fixé) que l'on appelle la phase stationnaire : il y a donc une distribution ou partition des composants entre ces deux types de phase ;
- le flux du fluide vecteur étant continu, c'est la rétention plus ou moins longue des différentes molécules sur le support fixe, qui va les séparer les unes des autres.

La **chromatographie liquide à haute pression** : (ou haute performance HPLC) est une technique basée sur les mêmes principes que ceux de la chromatographie classique sur colonne sans en présenter les inconvénients que sont la lenteur des séparations, l'absence de détecteurs et la quantité considérable d'échantillon nécessaire; elle met par ailleurs en jeu un matériel plus sophistiqué. Elle peut donc mettre en oeuvre, selon la nature de la phase stationnaire, aussi bien des phénomènes de partage, qui sont les plus courants, que des phénomènes d'adsorption, d'échanges d'ions ou d'exclusion.

La méthode de séparation qu'elle utilise fait sensiblement appel aux mêmes éléments de base que ceux employés pour la chromatographie classique sur colonne, soit un ou plusieurs solvants et une colonne remplie avec une phase stationnaire. La colonne de verre est remplie de particules de phase stationnaire et le solvant migre sous le simple effet de la pesanteur. La grosse différence réside dans la durée d'élution qui est de 100 à 1000 fois plus courte (de 1 à 3 cm<sup>3</sup> par minute). Une telle vitesse est obtenue par l'application d'une pression élevée de l'ordre de 200 bars grâce à une pompe qui maintient constant le débit du liquide.

La technique se distingue également de la chromatographie classique par l'emploi de détecteurs dont le message est enregistré puis exploité par un ordinateur relié au système.

Il permet d'obtenir soit des spectres (pics de différentes longueurs d'onde à un temps donné) ou des chromatogrammes (évolution des pics à une longueur d'onde

donnée en fonction du temps). Il est souvent difficile de trouver rapidement les conditions opératoires qui mèneront à une bonne séparation en raison des interactions du soluté avec la phase stationnaire et la phase mobile. Il est par ailleurs préférable, avant d'entreprendre une analyse par la technique HPLC, d'avoir une idée a priori des éléments ou constituants que va révéler l'analyse pour pouvoir se focaliser sur une gamme de longueurs d'onde de largeur restreinte, par exemple. Voici un schéma du dispositif de mesure :

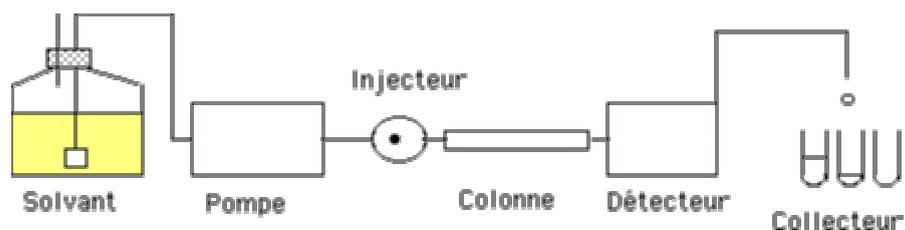


Figure 4 : Dispositif de mesure de la chromatographie liquide de type HPLC

La **spectrométrie de masse** est une méthode destructive, qui permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance ainsi que d'obtenir des données structurales : la substance ionisée se trouve dans un état excité qui provoque sa fragmentation. L'analyse de ces fragments informe sur la structure de la molécule. Chacun des ions formés est caractérisé par son rapport masse/charge ( $m/z$ ) et l'appareil est capable de séparer ces ions (par un champ magnétique) et de les détecter/caractériser (qualitativement et quantitativement).

Les appareils peuvent être utilisés soit avec un système d'introduction directe (analyse de substances pures), soit couplés avec un système de chromatographie (HPLC).