



Nancy Site

Nancy Laboratory for Hydrology

**EXECUTIVE SUMMARY:
REPORT ON
THE NATIONAL SURVEY ON THE PRESENCE
OF PERFLUORINATED ALKYL COMPOUNDS
IN WATER INTENDED FOR HUMAN CONSUMPTION.
RAW WATER AND TREATED WATER RESOURCES**

Abstract

Perfluorinated alkyls constitute a vast chemical class characterised by the total or partial substitution of hydrogen atoms by fluorine atoms around the carbon atom. It is estimated that there are over 800 substances belonging to this chemical class, all of which are anthropogenic. They have been synthesised since the end of the 1940s, and are used in more than 200 industrial and domestic applications (waterproofing of textiles, leather and packaging; fire-fighting foams; electronics industry; fluoropolymer synthesis, etc.).

Among the perfluorinated alkyls, two sub-families have recently attracted the interest of the scientific community: the carboxylates (PFCAs) and the sulfonates (PFASs). These substances have been found in numerous environmental compartments (notably biota, sediment, soil, atmosphere, precipitation, and water). This ubiquitous presence is the result of the direct use of these compounds, or the biological or chemical degradation of other perfluorinated alkyls (also known as precursors), of which they are the end metabolites.

Levels in humans, especially concentrated in the liver and blood, result from different modes of exposure (ingestion, inhalation). The effects on water contamination have been studied in Germany and the United States, following the discovery of water resources heavily contaminated with industrial waste.

As one of the tools in the programme of the Goals and Resources Contract between ANSES (ex AFSSA) and the Ministry of Health, the Directorate General for Health (DGS) mandated the Nancy Laboratory for Hydrology (LHN), to conduct a national survey on the presence of these substances.

It was conducted in two stages, on raw water and treated water. The objective of the first survey, (summer of 2009), was to characterise the presence of these substances at the national level. Consequently, a sampling plan was developed to meet representativeness objectives, including that of having, with a minimum of samples, facilities with a cumulative production rate accounting for 20% of the national production of drinking water. The objective of the second survey (June 2010) was to check site contamination from the first survey and study possible temporal fluctuations. In total, 331 raw water samples and 110 treated water samples were analysed.

The analytical method developed allowed quantification of three PFASs (PFOS, PFHxS and PFBS) and seven PFCAs (PFDA, PFNA, PFOA, PFHpA, PFHxA, PFPeA and PFBA) with a limit of quantitation at 4 ng/L.

From the national survey, it appears that:

- The three perfluorinated compounds (PFCs) most commonly found in raw water are PFOS, PFHxS and PFOA,
- The three PFCs most commonly found in treated water are PFOS, PFHxA, and PFHxS,
- 25% of raw water samples analysed had a PFC content above the limit of quantitation (4 ng/L),
- In many cases (over 40%), obtaining a quantified accumulation of PFCs was linked to the presence of a single PFC in the sample,
- The maximum cumulative PFC concentration in raw water was 200 ng/L,
- The maximum cumulative PFC concentration in treated water was 156 ng/L,
- The compound found in highest concentration in treated water was PFHxA (125 ng/L),
- Relative to proposed regulatory values in the United States and Germany for PFOA and PFOS, the maximum values found in treated water during this study (12 and 22 ng/L respectively) were 4 to 30 times lower, depending on the selected comparison basis,
- Significant temporal fluctuations were sometimes observed during the two surveys, principally in surface water resources,

Additional investigations were conducted around two industrial sites, known for their heavy use of perfluorinated alkyls.

From these specific studies, it appears that:

- Analysis of discharges from these industries has confirmed the release into the environment of significant quantities of perfluorinated alkyls, and certainly fluorotelomers,
- The water resources downstream from these facilities had high levels of PFCs, compared to the results of the national survey,
- A maximum cumulative PFC concentration of 290 ng/L was observed in raw water,
- A maximum cumulative PFC concentration of 180 ng/L was observed in treated water,
- The compound found in highest concentration in one treated water was PFHxA (92 ng/L),
- In some resources, up to nine of the ten PFCs sought were quantified,
- The maximum value for PFOS (22 ng/L) detected during the national survey was not exceeded, but the value of PFOA reached 19 ng/L in one treated water,
- In one situation, the cumulative PFC concentration was higher in the treated water than in raw water. The possible presence of precursors in the resource, which would decompose into PFCAs in the treatment process, is one explanatory hypothesis.

The overall study enables a number of recommendations to be made:

- It is advisable not to limit possible health monitoring of the water to the simple analysis of PFOA and PFOS, but to extend it to the compounds whose presence appeared high in this study (PFHxA and PFHxS).
- Particular attention should be paid to two surface water resources studied in detail in this report, particularly in order to better understand the magnitude of temporal variations in PFC concentrations, and to more thoroughly ascertain the quality of water provided for human consumption from these two resources. All of these investigations could lead to a better appreciation of the exposure level, the affected populations, and the exposure history.
- The fate of perfluorinated alkyls and their precursors in drinking water facilities should be further studied, particularly in order to better identify effective facilities.
- Knowledge of management methods for solid waste in use in France since the utilisation of these substances should allow targeting of potentially exposed additional resources, and avoidance of cases similar to those found in Germany and the United States.

anses
alimentation, environnement, travail



Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DU TRAVAIL,
DE L'EMPLOI
ET DE LA SANTÉ

Site de Nancy
LABORATOIRE D'HYDROLOGIE DE NANCY

RAPPORT
SUR LA CAMPAGNE NATIONALE
D'OCCURRENCE
DES COMPOSES ALKYL PERFLUORES
DANS LES EAUX DESTINEES
A LA CONSOMMATION HUMAINE.
RESSOURCES EN EAUX BRUTES
ET EAUX TRAITEES



Résumé

Les alkyls perfluorés constituent une vaste classe chimique caractérisée par la substitution totale ou partielle d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor autour du carbone. On estime, qu'il existe plus de 800 substances appartenant à cette classe chimique, dont la totalité est d'origine anthropogénique. Ils sont synthétisés depuis la fin des années 40 et sont utilisés dans plus de 200 applications industrielles et domestiques (imperméabilisation de textiles, cuir et emballages, mousses anti-incendie, industrie électronique, synthèse de polymères fluorés, ...).

Parmi les alkyls perfluorés, deux sous-familles ont récemment attiré l'intérêt de la communauté scientifique : les carboxylates (PFCA) et les sulfonates (PFAS). Ces substances ont été retrouvées dans de nombreux compartiments de l'environnement (biote, sédiments, sols, atmosphère, précipitations, eaux, notamment). Cette présence ubiquitaire résulte de l'emploi direct de ces composés ou de la dégradation biologique ou chimique d'autres alkyls perfluorés (aussi appelés précurseurs), dont ils constituent les métabolites ultimes.

L'imprégnation humaine, surtout concentrée au niveau du foie et du sang, résulte de plusieurs modes d'exposition (ingestion, inhalation). L'impact de la contamination par l'eau a été étudié en Allemagne et aux Etats-Unis, suite à la découverte de ressources en eaux fortement contaminées par des rejets industriels.

Dans le cadre des outils de programme du contrat d'objectifs et de moyens entre l'Anses (Ex-Afssa) et le Ministère chargé de la Santé, la Direction Générale de la Santé (DGS) a mandaté le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy pour réaliser une campagne nationale d'occurrence de ces substances. Celle-ci a été menée en deux étapes sur des eaux brutes et des eaux traitées. Une première campagne (été 2009) avait pour objectif de caractériser la présence de ces substances au plan national. Ainsi, un plan d'échantillonnage a été élaboré de façon à répondre à des objectifs de représentativité et notamment celle d'avoir, avec un minimum d'échantillons, des ouvrages dont le débit cumulé de production représente 20% de la production nationale d'eau potable. La seconde campagne (juin 2010) avait pour objectif de vérifier la contamination des sites de la première campagne et d'étudier de possibles fluctuations temporelles. Au total, 331 échantillons d'eau brute et 110 échantillons d'eau traitée ont été analysés.

La méthode analytique développée a permis de quantifier 3 PFAS (PFOS, PFHxS et PFBS) et 7 PFCA (PFDA, PFNA, PFOA, PFHpA, PFHxA, PFPeA et PFBA) avec une limite de quantification de 4 ng/L.

De cette enquête nationale, il ressort que :

- Les trois PFC les plus fréquemment retrouvés en eau brute sont le PFOS, le PFHxS et le PFOA,
- Les trois PFC les plus fréquemment retrouvés en eau traitée sont le PFOS, le PFHxA et le PFHxS,
- 25% des échantillons d'eau brute analysés présentaient une teneur en PFC supérieure à la limite de quantification (4 ng/L),
- Dans la grande majorité des cas (plus de 40%), l'obtention d'un cumul quantifié de PFC est liée à la présence d'un seul PFC dans l'échantillon,
- La concentration maximale cumulée en PFC était de 200 ng/L en eau brute,
- La concentration maximale cumulée en PFC était de 156 ng/L en eau traitée,
- Le composé retrouvé en plus forte concentration dans une eau traitée est le PFHxA (125 ng/L),
- Par rapport aux valeurs réglementaires proposées aux Etats-Unis et en Allemagne pour le PFOA et le PFOS, les valeurs maximales retrouvées en eau traitée au cours de cette étude (12 et 22 ng/L respectivement) sont 4 à 30 fois inférieures, suivant la base de comparaison prise,
- Des fluctuations temporelles importantes ont été quelque fois observées au cours des deux campagnes, principalement sur des ressources superficielles.

Des investigations complémentaires ont été menées aux alentours de deux sites industriels, connus pour leur usage intensif d'alkyls perfluorés. De ces études spécifiques, il ressort que :



- L'analyse de rejets de ces industries a confirmé l'émission dans l'environnement de quantités non négligeables d'alkyls perfluorés, et certainement de fluoro-télomères,
- Les ressources en eau à l'aval de ces installations présentent des teneurs élevées en PFC, comparativement aux résultats obtenus lors de l'enquête nationale,
- Une concentration maximale cumulée en PFC de 290 ng/L a été observée en eau brute,
- Une concentration maximale cumulée en PFC de 180 ng/L a été observée en eau traitée,
- Le composé retrouvé en plus forte concentration dans une eau traitée est le PFHxA (92 ng/L),
- Dans certaines ressources, jusqu'à 9 des 10 PFC recherchés ont été quantifiés,
- La valeur maximale en PFOS (22 ng/L) détectée au cours de l'enquête nationale n'a pas été dépassée, mais celle en PFOA a atteint 19 ng/L dans une eau traitée,
- Dans un cas de figure, la concentration cumulée en PFC était plus importante dans l'eau traitée que dans l'eau brute. La présence potentielle de précurseurs dans la ressource, qui se décomposeraient en PFCA au sein de la filière de traitement, est une hypothèse explicative.

L'ensemble de cette étude permet d'effectuer un certain nombre de recommandations :

- Il est conseillé de ne pas limiter une éventuelle surveillance sanitaire des eaux à la simple analyse du PFOA et du PFOS, mais de l'étendre aux composés dont l'occurrence est apparue élevée au cours de cette étude (PFHxA et PFHxS),
- Une attention particulière peut être portée aux deux ressources superficielles étudiées en détail dans ce rapport, afin notamment de mieux cerner l'amplitude des variations temporelles des concentrations en PFC, et de connaître plus exhaustivement la qualité des eaux distribuées à la consommation humaine à partir de ces deux ressources. L'ensemble de ces investigations pourrait permettre de mieux apprécier le niveau d'exposition, les populations concernées, et l'historique d'exposition.
- Le devenir des alkyls perfluorés et de leurs précurseurs dans les filières de potabilisation devrait faire l'objet d'études complémentaires, afin notamment de mieux identifier les filières efficaces,
- La connaissance des modes de gestion des déchets solides en usage en France depuis l'utilisation de ces substances devrait permettre de cibler d'autres ressources potentiellement exposées et d'écartier l'existence de cas similaires à ceux révélés en Allemagne et aux Etats-Unis,



Sommaire

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	10
1. DESCRIPTION DES COMPOSES	11
1.1. LES CARBOXYLATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFCA)	11
1.2. LES SULFONATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFAS)	11
1.3. LES FLUORO-TELOMERES ET AUTRES COMPOSES A BASE DE PFC	12
2. USAGES ET REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT	14
2.1. LES CARBOXYLATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFCA)	15
2.1.1. LES SOURCES DE CONTAMINATION DIRECTE	15
2.1.2. LES SOURCES DE CONTAMINATION INDIRECTE	18
2.2. LES SULFONATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFAS)	19
2.2.1. LES SOURCES DE CONTAMINATION DIRECTE	19
2.2.2. LES SOURCES DE CONTAMINATION INDIRECTE	20
2.3. LES FLUORO-TELOMERES ET AUTRES COMPOSES A BASE DE PFC	20
2.3.1. LES SOURCES DE CONTAMINATION DIRECTE	21
2.3.2. LES SOURCES DE CONTAMINATION INDIRECTE	22
3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	22
4. MODES D'INTRODUCTION DANS L'ENVIRONNEMENT	23
4.1. LES REJETS INDUSTRIELS ET LES MOUSSES ANTI-INCENDIE	23
4.2. LES STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX USEES (STEP)	26
4.3. LE LESSIVAGE DE SOLS CONTAMINES	33
4.4. LE TRANSPORT ATMOSPHERIQUE	33
5. COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT	33
5.1. DEGRADATION	33
5.1.1. DANS L'ATMOSPHERE	34
5.1.2. DANS LA BIOTE	34
5.1.3. PAR LES MICRO-ORGANISMES	34
5.2. SORPTION	35
5.3. REPARTITION SPATIALE ET TEMPORELLE DANS LES EAUX	36
5.4. BIOACCUMULATION ET BIOCONCENTRATION	36
6. CONCENTRATIONS DANS L'ENVIRONNEMENT	37
6.1. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX CONTINENTALES	37
6.2. CONCENTRATION DANS LES EAUX POTABLES ET CONDITIONNEES	44
6.3. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX SAUMATRES ET MARINES	48
6.4. CONCENTRATIONS DANS LES SEDIMENTS ET LES MATIERES EN SUSPENSION (MES)	50
6.5. CONCENTRATIONS DANS LES PRECIPITATIONS	53
6.6. CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES	55
6.7. CONCENTRATIONS DANS LE BIOTE AQUATIQUE	56
7. LA FACE IMMERGEE DES PFAS ET PFCA	60
7.1. LES COMPOSES RAMIFIES	60
7.2. LES PRECURSEURS	60
7.3. LA DISPERSION DES DECHETS SOLIDES	61
RESULTATS DE LA CAMPAGNE NATIONALE D'OCCURRENCE ET DES INVESTIGATIONS SPECIFIQUES .	62
8. LA CAMPAGNE NATIONALE D'OCCURRENCE	63
8.1. LE CONTEXTE	63
8.2. LE PLAN D'ECHANTILLONNAGE	64
8.2.1. PREMIERE CAMPAGNE D'ECHANTILLONNAGE (ETE 2009)	64
8.2.2. DEUXIEME CAMPAGNE D'ECHANTILLONNAGE (JUN 2010)	67
9. MATERIEL ET METHODE	70
9.1. STANDARDS ET REACTIFS	70



9.2. PROCEDURE D'ECHANTILLONNAGE	70
9.3. METHODE D'ANALYSE	70
9.4. ASSURANCE QUALITE	71
10. RESULTATS ET DISCUSSION	71
10.1. DISTRIBUTION ET CONCENTRATIONS DES PFCs DANS LES ECHANTILLONS	71
10.1.1. PREMIERE CAMPAGNE D'ECHANTILLONNAGE (ETE 2009).....	71
10.1.2. DEUXIEME CAMPAGNE D'ECHANTILLONNAGE (JUN 2010)	78
10.1.3. COMPARAISON ET ENSEIGNEMENTS DES DEUX CAMPAGNES	86
11. INVESTIGATIONS SPECIFIQUES	90
11.1. LES SITES INDUSTRIELS.....	90
11.1.1. CAS DE L'USINE PRODUISANT DU PVDF	91
11.1.2. CAS DE L'USINE SYNTHETISANT DES FLUORO-TELOMERES	94
11.2. PRESENCE DES PFC A L'INTERFACE AIR/EAU	98
12. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	99
12.1. CONCLUSIONS	99
12.2.PERSPECTIVES.....	102
12.2.1. SUR LES ASPECTS SANITAIRES.....	102
12.2.2. SUR LES ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX	103
13. REMERCIEMENTS.....	104
14. ANNEXES	105
15. BIBLIOGRAPHIE	107



Liste des tableaux et figures :

Tableau I : Formules chimiques et noms des principaux PFCA	11
Tableau II : Formules chimiques et noms des principaux PFAS	12
Tableau III : Formules chimiques et noms des principaux fluoro-télomères et autres composés à base de PFC.....	13
Tableau IV : Formules chimiques et nom des principaux PFI	14
Figure 1 : Synthèse de PFAS et de PFCA par fluoration électrochimique.....	15
Figure 2 : Synthèse de PFCA par télomérisation	15
Figure 3 : Contamination directe en PFCA. Schéma des usages et des quantités associées estimées de rejet de l'environnement	17
Figure 4 : Contamination indirecte en PFCA. Schéma des usages et des quantités associées estimées de rejet de l'environnement	18
Figure 5 : Contamination directe en PFAS. Schéma des usages et des quantités associées estimées de rejet de l'environnement d'après les données d'Armitage et al. (2009) (a) et Paul et al. (2009) (b)	20
Figure 6 : Schéma de production des fluoro-télomères (d'après Prevedouros et al. (2006))	21
Figure 7 : Polymérisation du 8:2 FTOH d'après Dinglasan-Panlilio and Mabury (2006)	22
Tableau V : Concentrations en PFC retrouvées dans les eaux à l'aval d'activités industrielles.....	25
Tableau VI : Concentrations en PFC dans les effluents de STEP	27
Tableau VII : Concentrations en PFC dans les boues de STEP	30
Tableau VIII : Facteur de bioaccumulation (BAF) de diverses espèces (en log).....	37
Tableau IX : Concentrations en PFC retrouvées dans différentes eaux continentales	39
Tableau X : Concentrations en PFC retrouvées dans différentes eaux traitées ou conditionnées	45
Tableaux XI : Concentrations en PFC retrouvées dans différentes eaux saumâtres ou marines.....	49
Tableau XII : Concentrations en PFC retrouvées dans différents sédiments	51
Tableau XIII : Concentrations en PFC retrouvées dans les précipitations	53
Tableau XIV : Concentrations en PFC retrouvées dans l'atmosphère	56
Tableau XV : Concentrations en PFC retrouvées dans le biote aquatique	57
Figure 8 : Liste des 11 principaux isomères du PFOS (d'après Arsenault et al. (2008))	60
Figure 9 : Evolution du nombre de publications sorties sur les PFC depuis 1980 (d'après Martin et al. (2004)).....	63
Tableau XVI : Données publiées sur la contamination en PFC des eaux en France	63
Tableau XVII : Valeurs réglementaires proposées pour certains PFC dans l'eau potable	64
Figure 10 : Répartition (nombre et pourcentage) par type de prélèvement pour les 262 échantillons d'eau brute (Point d'intérêt = point sélectionné par la DT de l'ARS ; Plus gros débit = ressource fournissant le plus gros débit du département ; Aléatoire = point issu d'un tirage aléatoire sur chaque département)	65
Figure 11 : Répartition (nombre et pourcentage) entre eau de surface et eau souterraine des 262 échantillons d'eau brute ...	66



Figure 12 : Répartition eau de surface/eau souterraine en fonction de chaque type de prélèvement pour les 262 échantillons d'eau brute	66
Figure 13 : Répartition (nombre et pourcentage) par type de prélèvement pour les 190 échantillons d'eau traitée (Point d'intérêt = point sélectionné par la DT de l'ARS ; Plus gros débit = ressource fournissant le plus gros débit du département ; Aléatoire = point issu d'un tirage aléatoire sur chaque département)	67
Figure 14 : Répartition (nombre et pourcentage) entre eau de surface et eau souterraine des 190 échantillons d'eau traitée ..	67
Figure 15 : Répartition (nombre et pourcentage) par type de prélèvement pour les 69 échantillons d'eau brute (Point d'intérêt = point sélectionné par la DT de l'ARS ; Plus gros débit = ressource fournissant le plus gros débit du département ; Aléatoire = point issu d'un tirage aléatoire sur chaque département ; Ajout DT = point non prévu initialement et ajouté par la DT de l'ARS).....	68
Figure 16 : Répartition (nombre et pourcentage) entre eau de surface et eau souterraine des 69 échantillons d'eau brute	69
Figure 17 : Répartition (nombre et pourcentage) par type de prélèvement pour les 69 échantillons d'eau traitée (Point d'intérêt = point sélectionné par la DT de l'ARS ; Plus gros débit = ressource fournissant le plus gros débit du département ; Aléatoire = point issu d'un tirage aléatoire sur chaque département ; Ajout DT = point non prévu initialement et ajouté par la DT de l'ARS).....	69
Figure 18 : Répartition (nombre et pourcentage) entre eau de surface et eau souterraine des 69 échantillons d'eau traitée ...	70
Figure 19 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à l'état de traces (concentration comprise entre la LOD et la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons.....	72
Figure 20 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à une teneur quantifiable (concentration supérieure à la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons	72
Figure 21 : Répartition (nombre et pourcentage) des 66 échantillons pour lesquels au moins un PFC a été quantifié, en fonction du type de prélèvement	73
Figure 22 : Répartition des 66 échantillons pour lesquels au moins un PFC a été quantifié, en fonction du type de ressource	74
Figure 23 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à l'état de traces (concentration comprise entre la LOD et la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons.....	75
Figure 24 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à une teneur quantifiable (concentration supérieure à la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons	76
Figure 25 : Répartition entre eau brute et eau traité pour chaque PFC (sur la base des 41 couples et en ne considérant que les échantillons dans lesquels la teneur en PFC était quantifiable)	77
Tableau XX : Concentrations en PFC dans les eaux brutes et traitées de 4 sites (A : Simple désinfection au chlore ; A* : Simple désinfection aux UV ; B : Filtration sur sable + chloration)	78
Figure 26 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à l'état de traces (concentration comprise entre la LOD et la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons.....	79
Figure 27 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à une teneur quantifiable (concentration supérieure à la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons	80
Figure 28 : Répartition des 45 échantillons pour lesquels ont moins un PFC a été quantifié, en fonction du type de ressource	81
Figure 29 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à l'état de traces (concentration comprise entre la LOD et la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons.....	82
Figure 30 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à une teneur quantifiable (concentration supérieure à la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons	83



Figure 31 : Répartition entre eau brute et eau traité pour chaque PFC en ne considérant que les échantillons dans lesquels la teneur en PFC était quantifiable	84
Tableau XXIII : Concentrations en PFCs dans les eaux brutes et traitées de 6 sites (A : Simple désinfection au chlore ; A* : Simple désinfection aux UV ; B : Filtration sur sable + chloration ; C : Charbon actif + dénitrification + chloration ; D : Filtration sur sable +ozonation + charbon actif + chloration)	85
Figure 32 : Représentation en classe des écarts calculés sur la somme des PFC entre les deux campagnes pour un même point de prélèvement (65 eaux brutes et 40 eaux traitées)	86
Figure 33 : Représentation en classe des écarts calculés sur la somme des PFC entre les deux campagnes pour un même point de prélèvement en fonction du type de ressource (65 eaux brutes dont 34 eaux superficielles et 31 eaux souterraines).	87
Tableau XXIV : Occurrence de chaque PFC (concentration > LOQ) pour chaque type d'eau, exprimée en % sur la base du nombre total d'échantillons de chaque catégorie (135 eaux brutes de surface (EB ESU), 196 eaux brutes souterraines (EB ESO), 64 eaux traitées d'origine superficielle (ET ESU) et 46 eaux traitées d'origine souterraine (ET ESO))	87
Figure 34 : Pourcentage d'échantillons dans lesquels chaque PFC a été quantifié, pour chaque catégorie d'eau brute	88
Figure 35 : Pourcentage d'échantillons dans lesquels chaque PFC a été quantifié, pour chaque catégorie d'eau traitée	88
Figure 36 : Pourcentage de prélèvements en fonction du nombre de PFC quantifié par échantillon pour les eaux brutes (% exprimé par rapport au nombre total d'échantillons positifs par campagne soit, 66 pour la 1 ^{ère} campagne et 45 pour la 2 ^{nde})	89
Figure 37 : Pourcentage de prélèvements en fonction du nombre de PFC quantifié par échantillon pour les eaux traitées (% exprimé par rapport au nombre total d'échantillons positifs par campagne soit, 23 pour la 1 ^{ère} campagne et 35 pour la 2 ^{nde})	90
Tableau XXV : Concentrations maximales en ng/L pour chaque PFC et la somme totale, en fonction du type d'eau	90
Tableau XXVI : Concentrations en PFC retrouvées au niveau des installations industrielles (P = Piézomètre)	92
Tableau XXVII : Concentrations en PFC retrouvées au niveau des deux champs captant (ET = eau traitée, EB = Eau brute)	93
Figure 38 : Concentration des 10 PFC dans les eaux brutes (EB) et les eaux traitées (ET) des deux champs captants situés à 15 kilomètres en aval de l'usine produisant du PVDF	94
Tableau XXVIII : Concentrations en PFC retrouvées au niveau des champs captant (ET = eau traitée, EB = Eau brute)	95
Tableau XXIX : Concentrations en PFC retrouvées au niveau des installations industrielles (P : Piézomètre ; A : nappe alluviale ; B : Aquifère Cuisien)	96
Figure 39 : Concentrations en PFC dans les fosses Sud et Nord collectant les eaux pluviales	97
Figure 40 : Concentrations en PFC dans les rejets de l'industriel et en sortie de STEP (échantillons moyens hebdomadaire)	97
Figure 41 : Concentrations en PFC dans la rivière en amont et en aval de la STEP du site industriel	98
Tableau XXX : Comparaison entre les résultats de cette étude (1 ^{ère} campagne) pour les eaux de surface et ceux de Loos et al. (2009), sur la base de la limite de détection (LOD)	100
Tableau XXXI : Comparaison entre les résultats de cette étude (1 ^{ère} campagne) pour les eaux souterraines et ceux de Loos et al. (2010b), sur la base de la limite de détection (LOD)	101
Tableau XXXII : Impact du nombre de PFC analysés sur la mise en évidence et l'estimation d'une contamination par ces substances (pourcentages exprimés sur la base du nombre d'échantillons positifs pour chaque catégorie d'eau, soit 45 eaux brutes et 35 eaux traitées)	102
Tableau XVIII : Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFC pour les eaux brutes de la première campagne	105



Tableau XIX : Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFC pour les eaux traitées de la première campagne	105
Tableau XXI : Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFC pour les eaux brutes de la deuxième campagne.....	106
Tableau XXII : Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFC pour les eaux traitées de la deuxième campagne.....	106



Synthèse bibliographique



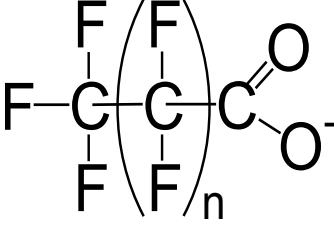
1. DESCRIPTION DES COMPOSES

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

1.1. LES CARBOXYLATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFCA)

Ce sont des composés perfluorés comportant à l'extrémité de la chaîne carbonée une fonction carboxylique. Les principaux représentants sont le PFOA et l'acide perfluorononanoïque (PFNA). Les formules chimiques, les noms et les abréviations courantes des principaux PFCA sont présentés dans le tableau I.

Tableau I : Formules chimiques et noms des principaux PFCA

Formule chimique	n	Nom	Abréviation
	1	Acide perfluoropropanoïque	PFPrA
	2	Acide perfluorobutanoïque	PFBA
	3	Acide perfluoropentanoïque	PFPeA
	4	Acide perfluorohexanoïque	PFHxA
	5	Acide perfluoroheptanoïque	PFHpA
	6	Acide perfluorooctanoïque	PFOA
	7	Acide perfluorononanoïque	PFNA
	8	Acide perfluorodécanoïque	PFDA
	9	Acide perfluoroundécanoïque	PFUnA
	10	Acide perfluorododécanoïque	PFDoA
	11	Acide perfluorotridécanoïque	PFTrA

1.2. LES SULFONATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFAS)

Ce sont des composés perfluorés comportant à l'extrémité de la chaîne carbonée une fonction sulfonate. Le principal représentant est le PFOS. Les formules chimiques, les noms et les abréviations courantes des principaux PFAS sont présentés dans le tableau II.

**Tableau II : Formules chimiques et noms des principaux PFAS**

Formule chimique	n	Nom	Abréviation
	3	Sulfonate de perfluorobutane	PFBS
	5	Sulfonate de perfluorohexane	PFHxS
	6	Sulfonate de perfluoroheptane	PFHpS
	7	Sulfonate de perfluorooctane	PFOS
	9	Sulfonate de perfluorodécane	PFDS

1.3. LES FLUORO-TELOMERES ET AUTRES COMPOSES A BASE DE PFC

Les fluoro-télomères sont des composés également perfluorés, mais qui ont conservé une chaîne hydrocarbonée, généralement de petite taille (2 atomes de carbone le plus souvent). On distingue plusieurs sous-catégories de fluoro-télomères dont les alcools (FTOH), les oléfines (FTO), les iodures (FTI), les sulfonates (FTS), les acrylates (FTA), les cétones (FTK), les aldéhydes, les époxydes,

On trouve également des composés à base de PFOS, les sulfonamides d'alkyl-perfluorés (FOSE, FOSAA et FOSA) et leurs congénères N-substitués (N-MeFOSE, N-EtFOSAA, N,N-diMeFOSA, ...).

Enfin, il existe des acides saturés (FTCA) et insaturés (FTUCA), ainsi que des composés phosphorés comme les mono- et di-PAP.

Il existe au total plusieurs centaines de fluoro-télomères et autres composés à base de PFC, qui sont synthétisés par l'industrie chimique pour diverses applications.

Le tableau III fournit un certain nombre d'informations sur la structure chimique et les abréviations courantes de ces substances.



Tableau III : Formules chimiques et noms des principaux fluoro-télomères et autres composés à base de PFC

Formule chimique	n	p	Classe	Abréviation
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-OH$	6	2	Alcools	6:2 FTOH
	8	2		8:2 FTOH
$F-(CF_2)_n-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}H_2$	6		Oléfines	6 FTO
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-I$	6	2	Iodures	6:2 FTI
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-\overset{O}{\parallel}{S}-O^-$	6	2	Sulfonates	6:2 FTS
$F-(CF_2)_n-(CH_2)_p-O-\overset{O}{\parallel}{C}-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}H_2$	6	2	Acrylates	6:2 FTA
$F-(CF_2)_n-\overset{O}{\parallel}{C}-CH_3$	6		Cétones	6:2 FTK
$F-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\overset{O}{\parallel}{S}-\underset{O}{\parallel}{N}-CH_2-CH_2OH$			Composé à base de PFOS	FOSE
$F-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\overset{O}{\parallel}{S}-\underset{O}{\parallel}{N}-CH_2-\overset{O}{\parallel}{C}-O^-$			Composé à base de PFOS	FOSAA
$F-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\overset{O}{\parallel}{S}-NH_2$			Composé à base de PFOS	FOSA
$F-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\overset{O}{\parallel}{S}-\underset{O}{\parallel}{N}-CH_3$ CH_2-CH_2OH			Composé à base de PFOS	N-MeFOSE



Formule chimique	n	p	Classe	Abréviation
			Composé à base de PFOS	N-EtFOSAA
			Composé à base de PFOS	N,N-diMeFOSA
	6		Acides saturés	6:2 FTCA
	5		Acides insaturés	6:2 FTUCA
	6	2	Composés phosphorés	6:2 Mono-PAP
	8	2	Composés phosphorés	8:2 Di-PAP

Une étude récente (Ruan et al. (2010)) a mis en évidence l'usage dans l'industrie de composés iodés complètement perfluorés (PFI).

Tableau IV : Formules chimiques et nom des principaux PFI

Formule chimique	n	Nom	Abréviation
	5	Iodure de perfluorohexane	PFHxI
	7	Iodure de perfluorooctane	PFOI
	9	Iodure de perfluorodécane	PFDI
	11	Iodure de perfluorododécane	PFDol

2. USAGES ET REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

Les alkyl perfluorés sont des substances dont la synthèse a commencé au début des années 50. Ils sont élaborés principalement à partir de deux méthodes : la fluoration électrochimique (ECF) et la télomérisation (Prevedouros et al. (2006)). Le premier procédé produit des mélanges complexes de composés linéaires et ramifiés, avec des rendements variables en fonction du composé de départ (Lehmler (2005)). On estime que le taux de composés branchés peut atteindre les 30% par ECF (OECD (2007a)). La télomérisation ne produit que des composés linéaires. Une fois les produits de base synthétisés par l'un de ces deux procédés, ceux-ci peuvent être ensuite transformés pour donner d'autres dérivés et des polymères.



L'abandon progressif de l'ECF au profit de la télomérisation aurait entraîné une augmentation spectaculaire du recours aux iodures de perfluorés (PFI). Les volumes de production seraient ainsi passés de quelques tonnes à plus de 4 000 tonnes par an (Ruan et al. (2010)).

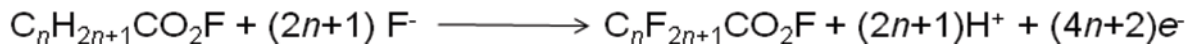
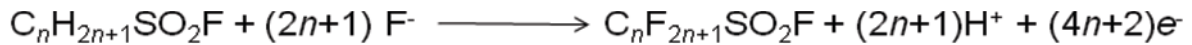


Figure 1 : Synthèse de PFAS et de PFCA par fluoration électrochimique

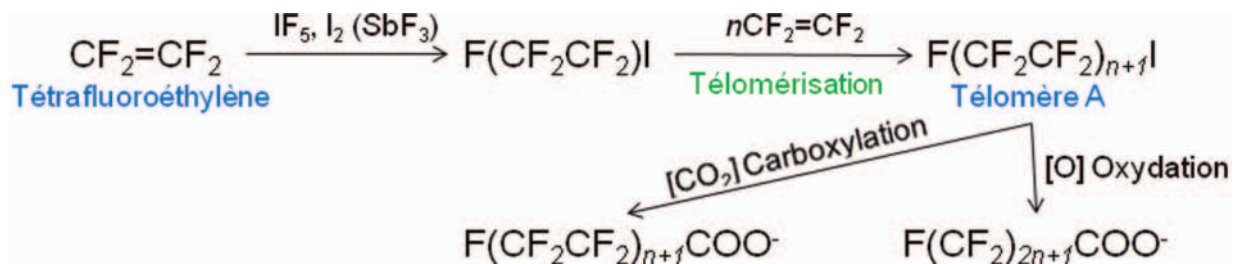


Figure 2 : Synthèse de PFCA par télomérisation

2.1. LES CARBOXYLATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFCA)

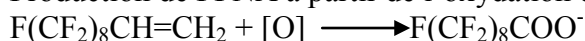
Les sources d'introduction de PFCA dans l'environnement peuvent être classées en deux catégories (Prevedouros et al. (2006)).

2.1.1. LES SOURCES DE CONTAMINATION DIRECTE

Les industries synthétisant des PFCA : Leur synthèse a commencé en 1947, en utilisant d'abord le principe de la fluoration électrochimique. Entre 1947 et 2002, cette méthode a été employée pour élaborer 80 à 90% de la production mondiale de PFOA (Prevedouros et al. (2006)). Les plus gros sites de synthèse de PFOA étaient aux Etats-Unis (Cottage Grove, MN), en Belgique et en Italie, avec quelques plus petits producteurs au Japon (Prevedouros et al. (2006)). Les 10 à 20% restants de la production mondiale de PFOA ont été synthétisés par oxydation directe d'iodure de perfluoro-octyl, à partir de 1975 (Prevedouros et al. (2006)). Cette technique est utilisée dans deux usines situées en Allemagne et au Japon, et depuis la fin de l'année 2002 également aux Etats-Unis en remplacement de l'ECF (Prevedouros et al. (2006)). En 2005, il y avait encore quatre producteurs de PFOA : Miteni, DuPont, Daikin et un producteur chinois. La production annuelle de PFOA entre 1995 et 2002 est estimée entre 200 et 300 tonnes (OECD (2007a)).

Le PFNA est synthétisé principalement au Japon par oxydation d'oléfine linéaire de fluoro-télomères (Prevedouros et al. (2006)). Cette synthèse aurait commencé à partir de 1975 et la production mondiale pour l'année 2004 est estimée entre 15 et 75 tonnes (Prevedouros et al. (2006)).

Production de PFNA à partir de l'oxydation d'oléfine :



La synthèse de PFCA a surtout été dédiée à la production de PFOA et PFNA. En fonction des processus de synthèse utilisés (ECF, carboxylation ou oxydation de fluoro-télomères issus de la télomérisation), le produit final obtenu pouvait ne pas être pur et contenir un ensemble de PFCA, dotés de 4



à 13 carbones perfluorés (Prevedouros et al. (2006)). Par exemple, le Surflon® S-111 contient 74% de PFNA, 20% de PFUnA et 5% de PFTrA (Prevedouros et al. (2006)).

On estime que 400 à 700 tonnes de PFOA ont été émis dans l'environnement par ce type d'usine entre 1951 et 2004. Pour la période 1975-2004, les émissions de PFNA auraient été de 70 à 200 tonnes (Prevedouros et al. (2006)). Concernant le plus gros site étatsunien de production par ECF, on estime qu'en 2000, 95% de cette pollution auraient directement concernés les eaux (Prevedouros et al. (2006)).

Les industries utilisant des PFCA pour la synthèse de fluoro-polymères (PTFE, PVDF, ...) : Ce sont ces industries qui consomment les plus grandes quantités de PFCA depuis les années 50, notamment pour le PFNA et le PFOA. Ils y sont utilisés comme auxiliaire pour la fluoro-polymérisation (solubilisation des fluoro-monomères, afin de faciliter leur polymérisation en phase aqueuse) (Lehmler (2005)). En 2002, il y avait 33 usines dans le monde qui élaboraient des fluoro-polymères, dont sept en Europe (Prevedouros et al. (2006)). Le PFOA y est utilisé pour la synthèse du PTFE et le PFNA pour celle du PVDF. Ces fluoro-polymères sont par la suite utilisés pour les instruments de cuisine antiadhésifs, l'électronique, les semi-conducteurs, les textiles et le revêtement des câbles (OECD (2007a)).

On peut donc retrouver ces composés dans les rejets des industries synthétisant des fluoro-polymères, les PFCA n'étant pas incorporés dans la structure du polymère (OECD (2007a)). On estime qu'entre 1951 et 2004, 2 000 à 4 000 tonnes de PFOA ont été ainsi émis dans l'environnement par les industries élaborant du PTFE. Entre 1975 et 2004, ces estimations pour le PFNA sont de 400 à 1 400 tonnes pour les industries élaborant du PVDF (Prevedouros et al. (2006)). Les compartiments de l'environnement contaminés par ces rejets sont principalement l'eau (65%), mais aussi l'atmosphère (23%) et les sols (12%) (Prevedouros et al. (2006)).

On considère généralement que les fluoro-polymères (comme le PTFE) sont stables et ne sont pas des précurseurs de PFCA en tant que tel. En revanche, il peut subsister de très faibles teneurs de PFCA dans les produits finis.

Pour le PTFE vendu sous forme solide, on estime que plus de 99% du PFOA est éliminé. En revanche pour le PTFE vendu sous forme liquide (16% des ventes), la teneur résiduelle en PFOA peut atteindre les 7 000 ppm (Prevedouros et al. (2006)). Ces solutions de PTFE sont utilisées pour le revêtement de surfaces métalliques et de tissus. Les éléments ainsi revêtus subissent ensuite une succession de traitements comprenant des étapes thermiques au cours desquelles on estime que 62% du PFOA est détruit et que les 38% restants sont émis dans l'environnement (Prevedouros et al. (2006)). On estime ainsi que 200 à 300 tonnes de PFOA se sont retrouvées dispersées dans l'environnement entre 1951 et 2004 (Prevedouros et al. (2006)).

Le PVDF est commercialisé uniquement sous forme solide. On estime sa teneur résiduelle en PFNA entre 100 et 200 ppm (Prevedouros et al. (2006)).

Les mousses anti-incendie : Les PFCA ont été utilisés dans ces mousses pendant environ une dizaine d'années, de 1965 à 1975 (Prevedouros et al. (2006)). Ces mousses ont été employées sur les bases militaires, dans les aéroports, les raffineries et les sites de production pétrolière et gazière. Les exercices à l'utilisation de ces mousses ont conduit à la contamination directe des sols, des eaux et des océans (à partir des navires ou de plateformes pétrolières). On estime que 50 à 100 tonnes de ces mousses ont ainsi été répandues dans l'environnement au cours de ces dix années (Prevedouros et al. (2006)).

A partir des années 70, les produits à base de PFOS ont remplacé les PFCA dans ces mousses. Comme ces produits contiennent des impuretés de PFCA, ces mousses restent une source de carboxylates d'alkyls perfluorés. On estime que la teneur résiduelle en PFCA dans ces mousses se situe entre 0,1 et 1 % en masse (Prevedouros et al. (2006)). Bien que la production de ces mousses à base de PFOS ait été arrêtée, elles sont encore utilisées en attendant l'épuisement des stocks (Prevedouros et al. (2006)). Entre 1974 et 2004, on estime que 3 à 30 tonnes de PFCA ont été émis dans l'environnement par cette source (Prevedouros et al. (2006)).

Les autres usages industriels et domestiques des PFCA : L'utilisation des PFCA et de leurs dérivés dans un ensemble de produits à usages industriels et domestiques, fait que ces composés peuvent entrer dans l'environnement de façon très diffuse. De multiples applications et brevets ont été décrits dans la littérature



(encres, soins capillaires, additifs d'essence, lubrifiants, ciment, vernis, lustrant pour sol, semi-conducteurs, électronique, nettoyants, textile, isolant pour câbles électriques, etc.), sans qu'il soit possible de connaître précisément les quantités concernées par ces applications, et sans qu'il soit possible de savoir si tous ces brevets avaient été mis en pratique. Prevedouros et al. (2006) estiment qu'entre 1960 et 2000, 40 à 200 tonnes de PFCA ont pénétré dans l'environnement par le biais de ces usages.

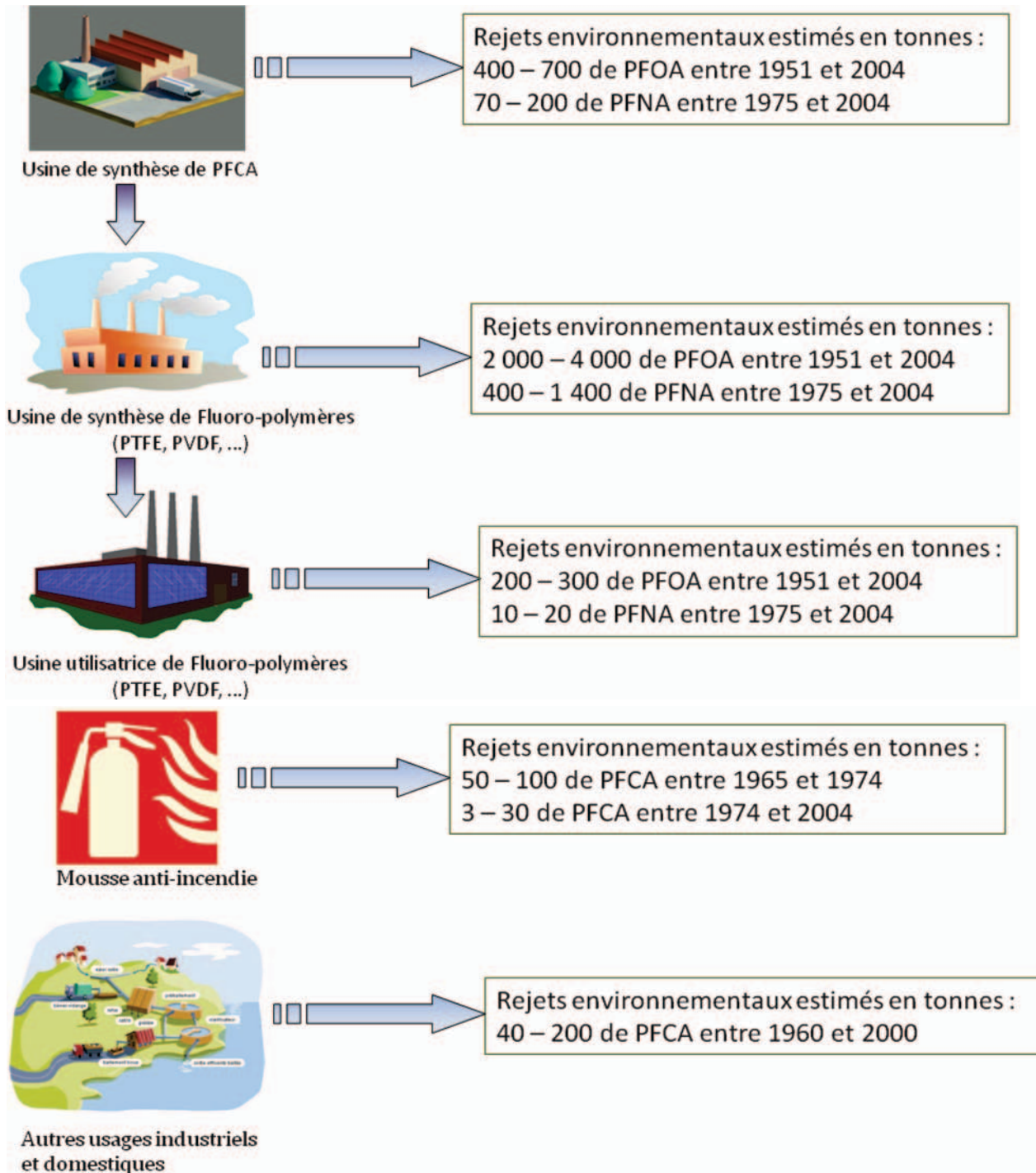


Figure 3 : Contamination directe en PFCA. Schéma des usages et des quantités associées estimées de rejet de l'environnement

2.1.2. LES SOURCES DE CONTAMINATION INDIRECTE

Les produits à base de PFOS : la teneur résiduelle en PFC des produits à base de PFOS est estimée entre 200 et 1 600 ppm. Ces PFC peuvent être des PFCA, linéaires et ramifiés, majoritairement sous forme de PFOA, mais avec la présence concomitante de perfluorés à 4 - 9 carbones (Prevedouros et al. (2006)). Des analyses sur quatre produits domestiques à base de PFOS commercialisés sous forme de spray montrent des teneurs en PFCA (PFHxA, PFHpA, PFOA et PFNA) allant de 5 à 100 ppm, le PFHxA étant le composé le plus retrouvé (Prevedouros et al. (2006)). La quantité de PFCA émise dans l'environnement entre 1960 et 2002 à travers l'usage et la production de produits à base de PFOS est estimée entre 20 et 130 tonnes (Prevedouros et al. (2006)).

La dégradation des fluoro-télomères : c'est à partir de fluoro-télomères que sont élaborés la majorité des substances hydrofuges, oléofuges, anti salissantes et imperméables aux graisses. Une première liste de plus de 500 composés pouvant potentiellement se dégrader en PFCA a été établi en 2007 (OECD (2007b)). On estime que la quantité de PFCA émise dans l'environnement suite à la dégradation de fluoro-télomères est comprise entre 6 et 130 tonnes, pour la période 1974-2004 (Prevedouros et al. (2006)).

La présence de résidus dans les fluoro-télomères : lors des processus d'élaboration des fluoro-télomères, il subsiste toujours dans le produit final une part de PFCA qui résulte de l'oxydation du Télomère A (OECD (2007a)). On estime ces teneurs entre < 1 – 100 ppm (Prevedouros et al. (2006)). On estime que la quantité de PFCA émise dans l'environnement en raison de leur présence résiduelle dans les fluoro-télomères est comprise entre 0,3 et 30 tonnes, pour la période 1974-2004 (Prevedouros et al. (2006)).

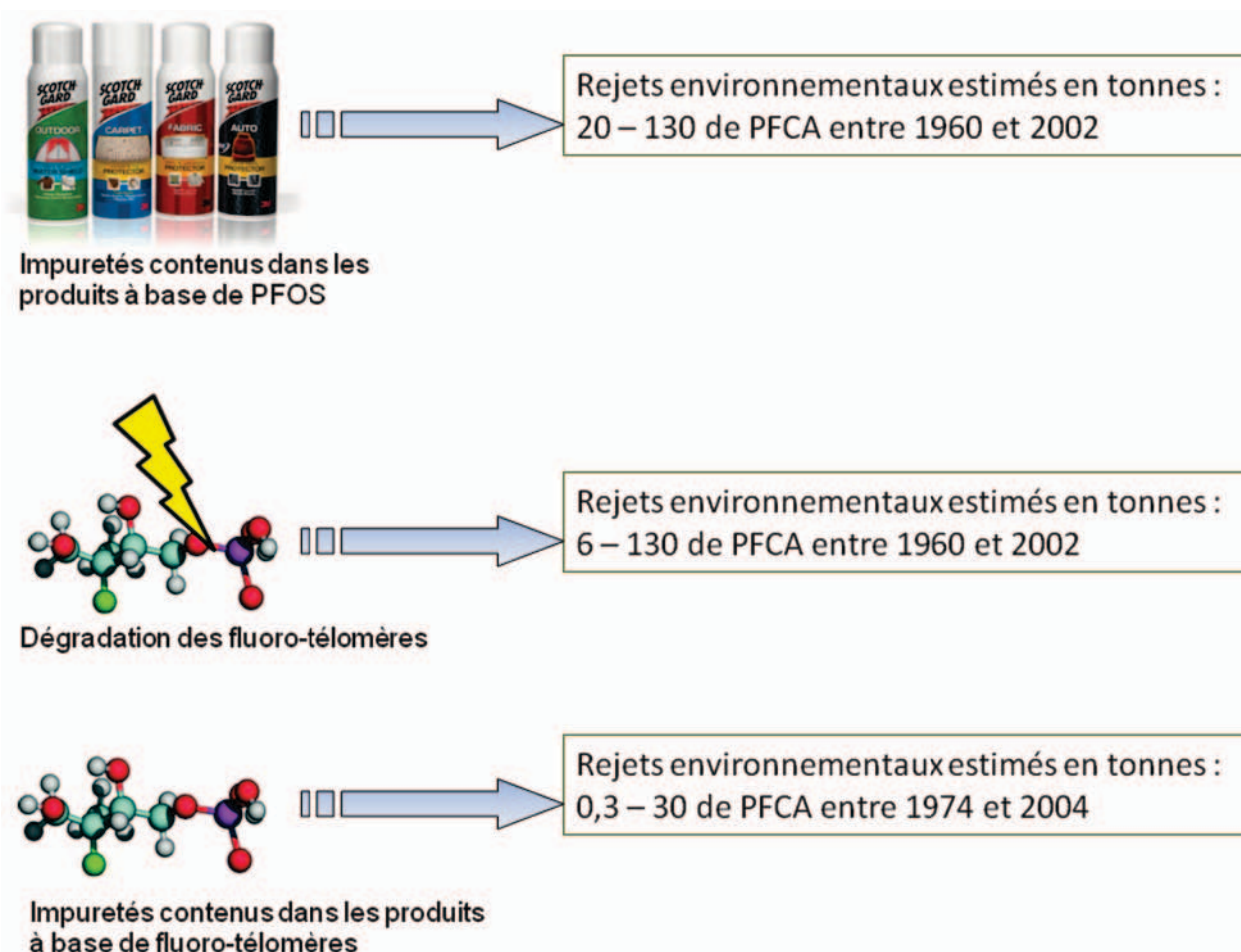


Figure 4 : Contamination indirecte en PFCA. Schéma des usages et des quantités associées estimées de rejet de l'environnement



2.2. LES SULFONATES D'ALKYLS PERFLUORES (PFAS)

Le PFOS est le premier alkyl perfluoré dont la présence dans l'environnement a été rapportée. Le 16 mai 2000, le principal producteur de PFOS et de ses précurseurs (la société 3M) a décidé d'interrompre la production de ces substances pour la fin de l'année 2002 (OECD (2007a)). Depuis, plusieurs fabricants proposent des alternatives avec d'autres alkyls perfluorés, des fluoro-télomères notamment, qui ont les mêmes propriétés que les composés à base de PFOS. Ce sont généralement des composés avec des chaînes perfluorées plus courtes (nombre de carbone perfluoré inférieur à 8), comme le PFBS (OECD (2007a)). Ce dernier composé est produit par la société 3M depuis juin 2003 (Renner (2006)).

2.2.1. LES SOURCES DE CONTAMINATION DIRECTE

Les industries synthétisant des PFAS : ces produits ont été synthétisés par la société 3M sur trois sites aux Etats-Unis (Decatur, AL ; Cottage Grove, MN, Cordova, IL), ainsi qu'en Belgique (Anvers), Italie, Allemagne, Suisse, Russie, Chine, Inde et Japon (Armitage et al. (2009)). Cette production a commencé dans les années 60 et s'est accrue jusqu'en 2002, date à laquelle le principal producteur (3M), qui détenait 80 à 90% du marché, a arrêté sa production (Prevedouros et al. (2006)). De façon globale, on estime que la production de PFOS et de composés à base de PFOS a été de 65 160 tonnes entre 1957 et 2002 (Armitage et al. (2009)), avec un maximum de production en 2000 (3 700 tonnes). Paul et al. (2009) donne un chiffre de production mondiale plus élevé avec 96 000 tonnes entre 1970 et 2002, dont 75 000 tonnes synthétisées par la société 3M.

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

Armitage et al. (2009) estiment que ce type d'industries aurait dispersé dans l'environnement (air et eau confondus) entre 75 et 299 tonnes de PFOS et entre 681 et 905 tonnes de produits à base de PFOS, pour la période 1957 - 2010. Paul et al. (2009) donnent des estimations légèrement différentes pour la période 1970-2002, avec 6,5 à 130 tonnes de PFOS et 650 à 2 600 tonnes de produits à base de PFOS.

Il faut attendre la fin des années 90, pour voir ces usines s'équiper de stations de traitement spécifiques permettant de réduire leurs rejets dans l'environnement de 40 à 50% (Paul et al. (2009)).

Les industries utilisant des PFAS : Les produits à base de PFOS ont été utilisés dans les mêmes applications que celles pour lesquelles les fluoro-télomères sont aujourd'hui employés (OECD (2007a)). Il s'agit principalement d'applications comme les traitements antisalissure pour les tapis, les vêtements, les traitements anti-graisse pour les papiers et les emballages, les fluides hydrauliques pour l'aéronautique, et les mousses anti-incendie (Paul et al. (2009)).

Les mousses anti-incendie : A partir des années 70, les composés à base de PFOS ont remplacé les PFCA dans cette catégorie de produit (Prevedouros et al. (2006)). On estime que pour cette seule application 10 000 tonnes de PFOS ont été produites entre 1970 et 2002 (Paul et al. (2009)).

Armitage et al. (2009) estiment que l'usage de ces mousses combiné aux rejets des industries utilisant des PFAS a répandu entre 272 et 2 721 tonnes de PFOS dans l'environnement, sur la période 1957 – 2010. Paul et al. (2009) sont moins optimistes avec des projections autour des 12 600 tonnes de PFOS sur la période 1970-2002. L'écart entre les deux estimations vient principalement de la part attribuée aux mousses anti-incendie, qui compte pour 10 000 tonnes chez Paul et al. (2009).

Schultz et al. (2004) ont analysé un échantillon de mousse anti-incendie. Ils pensent avoir identifié du 6:2 FTS et des composés de formule $F-(CF_2)_n-(CH_2)_2-CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3^-$, où n prendrait les valeurs 6 ou 8. Les teneurs estimées dans le produit seraient comprises entre 1,6 et 12 mg/L suivant les composés.

Les produits industriels et domestiques à base de PFAS : Paul et al. (2009) estiment qu'environ 32 000 tonnes de PFOS ont pénétrées dans l'environnement par le biais de l'usage de produits traités ou contenant cette substance.

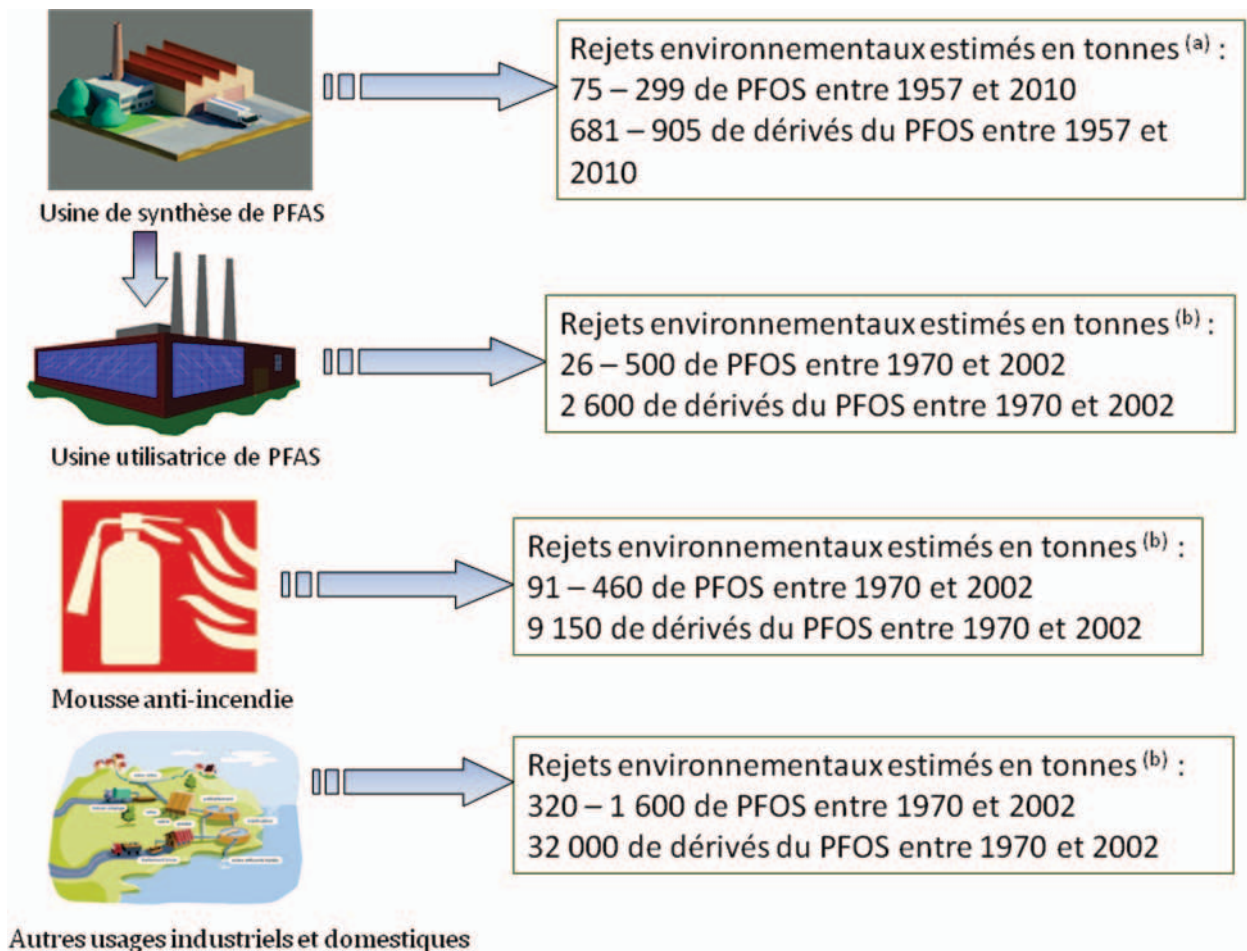


Figure 5 : Contamination directe en PFAS. Schéma des usages et des quantités associées estimées de rejet de l'environnement d'après les données d'Armitage et al. (2009) (a) et Paul et al. (2009) (b)

2.2.2. LES SOURCES DE CONTAMINATION INDIRECTE

L'OCDE a établi une liste de 260 composés pouvant potentiellement se dégrader sous la forme de PFAS (OECD (2007b)).

La présence de PFOS libre résiduel dans des produits à base de PFOS, ainsi que la dégradation de ces derniers auraient contribué à disséminer entre 6 et 232 tonnes de PFOS dans l'environnement sur la période 1957 – 2010 (Armitage et al. (2009)). On estime que les produits industriels et grand public à base de PFOS contiennent entre 0,1 et 5% de PFOS libre résiduel (Paul et al. (2009)).

2.3. LES FLUORO-TELOMERES ET AUTRES COMPOSES A BASE DE PFC

Le produit de départ pour la synthèse des fluoro-télomères est le Télomère A. On estime que la production mondiale de Télomère A entre 2000 et 2002 était de 5 à 6 000 tonnes par an (Prevedouros et al. (2006)).

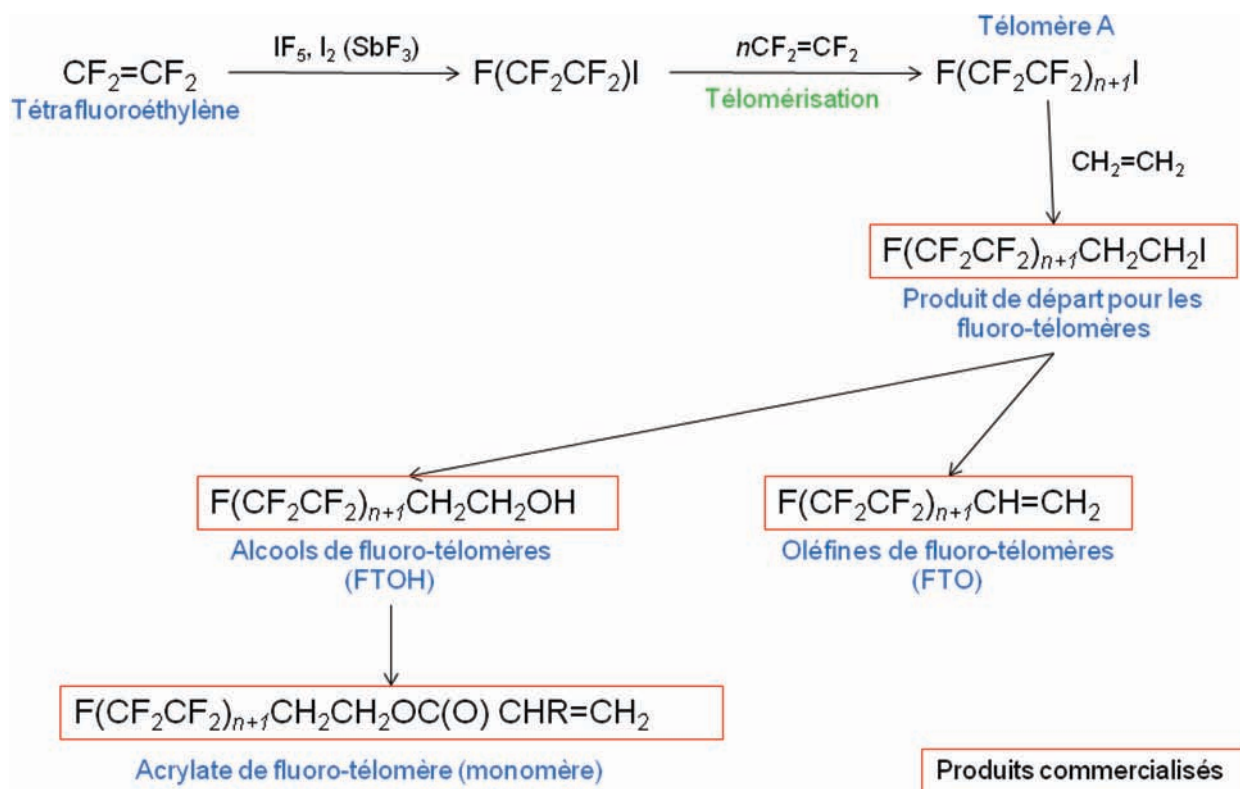


Figure 6 : Schéma de production des fluoro-télomères (d'après Prevedouros et al. (2006))

2.3.1. LES SOURCES DE CONTAMINATION DIRECTE

Les industries synthétisant des fluoro-télomères : les plus importants producteurs de ces substances sont DuPont (Etats-Unis), Daikin (Japon), Clariant (Allemagne) et Asahi Glass (Japon). On estime qu'en 2004, 11 250 à 13 500 tonnes d'ingrédients actifs à base de fluoro-télomères ont été commercialisés (OECD (2007a)). La synthèse de ces composés a commencé dans les années 70. De part les processus de synthèse utilisés, le nombre de carbone perfluoré d'un fluoro-télomère est très souvent pair (Lehmler (2005)). Les mécanismes réactionnels mis en œuvre pour élaborer ces substances et les autres composés à base de PFC ont été décrits en détails par Lehmler (2005).

Les fluoro-télomères ne sont pas utilisables en tant que tels. Ils sont en général convertis en monomère par addition d'un groupement carboné (estérification dans le cas des FTOH), puis polymérisés avant d'être fixés aux produits qu'ils sont destinés à imperméabiliser. La figure ci-dessous décrit ce principe pour le 8:2 FTOH.

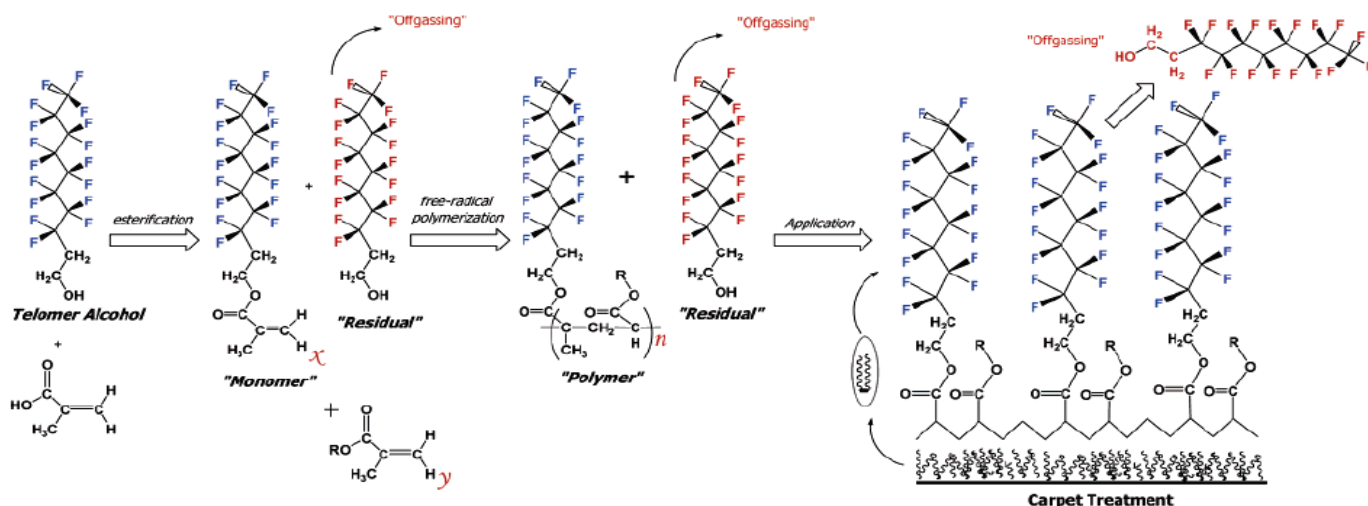


Figure 7 : Polymérisation du 8:2 FTOH d'après Dinglasan-Panlilio and Mabury (2006)

Les industries utilisant des fluoro-télomères : Les fluoro-télomères sont utilisés pour les mêmes applications que les produits à base de PFOS, et majoritairement dans les industries du textile (vêtements de sport, vêtements professionnels, tapis et tissus d'ameublement). Ils sont également utilisés comme barrière aux aliments gras dans les emballages en papier, comme surfactant dans des produits de nettoyage industriel ou grand public (cires, nettoyant pour vitres, vernis, ...) (OECD (2007a)). En fonction des applications (textiles, cartons alimentaires), les produits commerciaux à base de fluoro-télomères sont dénommés Zonyl® (DuPont), Stainmaster® (DuPont), Foraperle® (Atofina), Nuva® (Clariant), Unidyne® (Daikin), etc.

Les mousses anti-incendie : ce sont principalement des fluoro-télomères avec 6 carbones perfluorés qui sont utilisés dans cette application (OECD (2007a), KEMI (2006)).

2.3.2. LES SOURCES DE CONTAMINATION INDIRECTE

L'utilisation de produits traités avec des fluoro-télomères constitue une source diffuse de pollution. Une fois émis dans l'environnement, les fluoro-télomères peuvent se dégrader en PFAS ou PFCA.

Les produits élaborés à partir de fluoro-télomères (polymères) conservent une fraction libre de d'oléfines (FTO) et d'alcools (FTOH). On estime à 2% en poids, la quantité de fluoro-télomères restés libres dans les polymères (Prevedouros et al. (2006)). Certaines sources annoncent des pourcentages plus élevés (jusqu'à 20%), notamment pour les FTOH (Dinglasan-Panlilio and Mabury (2006)).

Armitage et al. (2009) estiment qu'entre 1957 et 2010, 64 à 3 146 tonnes de produits à base de PFOS sont entrés dans l'environnement, du fait également de leur présence en tant que résidus libres dans les produits commercialisés.

3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

La liaison entre le carbone et le fluor est une liaison très forte (≈ 484 kJ/mol), rendant ces molécules extrêmement stables. La force de cette liaison augmente avec le nombre de fluor autour de l'atome de carbone, pour atteindre 531 kJ/mol au niveau de l'extrémité $-CF_3$. Cette liaison n'est pas rompue par l'action de bases ou d'acides et résiste aux réactions d'oxydoréduction, même à haute température. Elle résiste également à la photolyse et à la biodégradation (Giesy et al. (2010)). Seule l'incinération peut détruire le PFOS.

Pour minimiser l'encombrement stérique, la chaîne perfluorée change de géométrie en fonction du nombre de carbone. En dessous de 9 carbones perfluorés, elle adopte une configuration en zigzag. A partir de 12 carbones, elle prend une forme hélicoïdale. Cette géométrie combinée à la structure moléculaire des PFC est unique dans la Nature et leur confère une extrême stabilité dans l'environnement. Porté à ébullition



pendant 1 heure en présence d'acide nitrique, le PFOS ne montre aucun signe de dégradation (Renner (2001)). A 50°C et avec des pH compris entre 1,5 et 11, aucune dégradation du PFOS n'a été observée après 49 jours d'expérimentation (Giesy et al. (2010))

Les composés perfluorés sont plus efficaces que n'importe quel autre surfactant pour réduire les phénomènes de tension de surface (Renner (2006)).

Les fluoro-télomères, comme les alcools (FTOH), sont volatils (Stock et al. (2004)), avec une volatilité qui décroît avec le nombre de carbone perfluoré (4:2 TFOH > 6:2 FTOH > 8:2 FTOH > 10:2 FTOH). Le PFOA et le PFOS ne sont pas volatils (OECD (2002)).

Les alkyls perfluorés sont hydrophobes et lipophobes. La plupart d'entre eux sont non miscibles dans l'eau et les solvants hydrocarbonés, créant une troisième phase. On ne peut pas calculer le coefficient de partage octanol-eau du PFOS, car celui-ci forme une troisième phase en présence de ces deux solvants (Lehmle (2005)).

Les FTOH sont peu solubles dans l'eau : $0,19 \text{ mg/L} \pm 0,03$ pour le 8:2 FTOH (Liu and Lee (2005)).

Le sel potassique de PFOS a une solubilité moyenne dans l'eau ultra-pure de 680 mg/L (Giesy et al. (2010)). Comme c'est un acide fort, il est sous sa forme ionisée dans une eau à pH neutre et peut donc établir facilement des liaisons ioniques avec des cations présents. Ceci diminue sa solubilité qui passe de 370 mg/L dans une eau continentale à 12,4 mg/L dans une eau de mer (Giesy et al. (2010), OECD (2002)).

La valeur du pK_a du PFOA est sujette à controverse. Suivant les études, elle oscille entre 0 et 3,8 (Burns et al. (2008)). Dans les sédiments, les sols et les eaux continentales, le pH étant de façon générale rarement inférieur à 6. Dans ce contexte, l'absence de consensus sur le pK_a est d'une importance négligeable et on peut estimer que dans ces milieux le PFOA est principalement sous sa forme anionique.

Les interactions type Van der Waals de ces composés étant faibles, leur point de fusion est en général plus élevé que celui d'analogues hydrocarbonés.

4. MODES D'INTRODUCTION DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1. LES REJETS INDUSTRIELS ET LES MOUSSES ANTI-INCENDIE

Quelques études portant sur l'analyse de rejets industriels ont pu être répertoriées. Clara et al. (2008) ont étudiés 9 rejets, provenant d'industries travaillant dans diverses branches (textile, métallurgie, papeterie, ...). Les plus fortes concentrations de PFOS ont été trouvées dans les rejets des industries travaillant des métaux (galvanisation, placage, ...). Le PFOA a été retrouvé dans tous les rejets. Shivakoti et al. (2010) ont étudié 5 rejets, provenant d'industries thaïlandaises travaillant dans diverses branches (textiles, électronique, plasturgie, chimie, cosmétiques, ...). Le PFBS, le PFOA et le PFHxA ont été les composés les fréquemment détectés. Les teneurs maximales atteignaient 300 ng/L en PFBS, 970 ng/l en PFOA et 1 770 ng/L en PFHxA.

L'impact sur la qualité des eaux des activités des industries élaborant des fluoro-polymères (PTFE, PFA, ...) a été mis en évidence avec l'usine DuPont située à 16 kms au sud-ouest de Parkersburg (West Virginia). Les teneurs en PFOA dans l'aquifère dépassaient en certains endroits le $\mu\text{g/L}$ (Paustenbach et al. (2007), Emmett et al. (2006)).

Hansen et al. (2002) ont étudiés l'impact d'une usine synthétisant des composés perfluorés sur la qualité des eaux de la rivière Tennessee. Ils ont mis en évidence un accroissement important des teneurs en PFOS et surtout en PFOA, en aval du site industriel.

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



Hansen et al. (2010) ont analysé l'eau d'un puits situé en aval d'une usine confectionnant des vêtements imperméabilisés. Ils ont détecté la présence de 8 PFC. Les teneurs en PFOS et en PFOA atteignaient chacune les 1 400 ng/L.

En juin 2000, 22 000 litres de mousses anti-incendie ont été accidentellement répandus sur un aéroport de Toronto. Moody et al. (2002) ont suivi les conséquences de cet incident sur la qualité des eaux et le biote. La concentration totale en PFAS (PFBS, PFHxS et PFOS) dans le foie des poissons variait de 2 à 73 µg/g et de < 0,017 à 2 260 µg/L dans les eaux superficielles. Les teneurs totales en PFCA étaient plus faibles, mais atteignaient quand même 1,02 µg/g dans le foie des poissons et 11,3 µg/L dans les eaux.

Aux Etats-Unis, Moody and Field (1999) ont étudié la contamination des eaux souterraines autour de deux sites d'entraînement à l'usage des mousses anti-incendie, ayant stoppés leur activité 7 à 10 ans auparavant. En fonction des sites, les teneurs en PFOA, PFHpA et PFHxA variaient respectivement de < 36 à 7100 µg/L, < 36 à 150 µg/L et < 36 à 370 µg/L. Schultz et al. (2004) ont également étudié la contamination des eaux souterraines suite à l'usage de mousses anti-incendie dans trois anciennes bases militaires. Dans certains échantillons, ils ont quantifiés des teneurs en PFC de plusieurs dizaines de µg/L. Des substances comme le 4:2 FTS, le 6:2 FTS, le 8:2 FTS, des PFAS et des PFCA ont été détectées.

Les résultats de différentes études sont présentés dans le tableau V.



Tableau V : Concentrations en PFC retrouvées dans les eaux à l'aval d'activités industrielles

PFC	Site	% > LOQ	Etendue	Référence
PFDS	9 rejets industriels	0	< 4,4 ng/L	Clara et al. (2008)
PFOS	9 rejets industriels	44	< 4,4 – 8 410 ng/L	Clara et al. (2008)
	5 rejets industriels	-	34 – 423 ng/L	Shivakoti et al. (2010)
	Amont/Aval d'un site industriel synthétisant des PFC	100	17 – 144 ng/L	Hansen et al. (2002)
	Rejet industrie des semi-conducteurs	-	128000 ng/L	Lin et al. (2009)
	18 rejets d'une industrie d'électronique	100	1000 – 51400 ng/L	Lin et al. (2009)
PFHxS	5 rejets industriels	-	1,5 – 38 ng/L	Shivakoti et al. (2010)
	Rejet industrie des semi-conducteurs	-	133000 µg/L	Lin et al. (2009)
	18 rejets d'une industrie d'électronique	22	< 2000 ng/L	Lin et al. (2009)
PFBS	5 rejets industriels	-	< 11 – 299 ng/L	Shivakoti et al. (2010)
	Rejet industrie des semi-conducteurs	-	75000 ng/L	Lin et al. (2009)
PFDoA	9 rejets industriels	11	< 0,77 – 4,2 ng/L	Clara et al. (2008)
	Rejet industrie des semi-conducteurs	-	2,9 ng/L	Lin et al. (2009)
	18 rejets d'une industrie d'électronique	22	< 2000 ng/L	Lin et al. (2009)
PFUnA	9 rejets industriels	33	< 0,78 – 70 ng/L	Clara et al. (2008)
	Rejet industrie des semi-conducteurs	-	9,1 ng/L	Lin et al. (2009)
	18 rejets d'une industrie d'électronique	22	< 2000 ng/L	Lin et al. (2009)
PFDA	9 rejets industriels	44	< 0,83 – 96 ng/L	Clara et al. (2008)
	Rejet industrie des semi-conducteurs	-	7,5 ng/L	Lin et al. (2009)
	18 rejets d'une industrie d'électronique	94	< 11300 µg/L	Lin et al. (2009)
PFNA	9 rejets industriels	67	< 0,7 – 320 ng/L	Clara et al. (2008)
	Rejet industrie des semi-conducteurs	-	7,7 ng/L	Lin et al. (2009)
PFOA	9 rejets industriels	100	< 0,79 – 76 ng/L	Clara et al. (2008)
	5 rejets industriels	-	4,2 – 970 ng/L	Shivakoti et al. (2010)
	Amont/Aval d'un site industriel synthétisant des PFC	45	< 25 – 598 ng/L	Hansen et al. (2002)
	Rejet industrie des semi-conducteurs	-	118 ng/L	Lin et al. (2009)
	18 rejets d'une industrie d'électronique	100	1600 à 46200 ng/L	Lin et al. (2009)
PFHpA	9 rejets industriels	78	< 0,84 - 55 ng/L	Clara et al. (2008)
	Rejet industrie des semi-	-	8,8 ng/L	Lin et al. (2009)



conducteurs				
PFHxA	9 rejets industriels	78	< 1,9 – 180 ng/L	Clara et al. (2008)
	5 rejets industriels	-	0,8 – 1 770 ng/L	Shivakoti et al. (2010)
	Rejet industrie des semi-conducteurs	-	76 ng/L	Lin et al. (2009)
N-EtFOSA	9 rejets industriels	0	< 4,4 ng/L	Clara et al. (2008)
FOSA	9 rejets industriels	0	< 4,4 ng/L	Clara et al. (2008)

%>LOQ : Pourcentage de résultats présentant une teneur quantifiée en PFC.

4.2. LES STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX USEES (STEP)

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la présence de PFC dans les rejets des stations d'épuration (Clara et al. (2008), Clara et al. (2009), Lien et al. (2008), etc.). Les résultats des concentrations retrouvées dans des effluents et dans les boues sont compilés dans les tableaux VI et VII.

La dégradation des précurseurs (comme les FTOH) dans les bassins de boues activées serait à l'origine d'un accroissement des débits massiques observés en sortie de STEP pour les PFCA et le PFOS (Sinclair and Kannan (2006)). Becker et al. (2008), Murakami et al. (2009a), Guo et al. (2010), Shivakoti et al. (2010) et Schultz et al. (2006) ont également observé des effluents plus concentrés que les rejets d'entrée, notamment pour les PFCA.

Plusieurs auteurs (Becker et al. (2008), Sinclair and Kannan (2006), Guo et al. (2010), Shivakoti et al. (2010), Yu et al. (2009a)) ont noté des différences de concentration en fonction de la nature des rejets (domestiques, commerciaux et industriels) et de la taille des agglomérations. Les rejets domestiques sont souvent les moins riches en PFC.

Huset et al. (2008) ont mis en évidence les liens entre les effluents de stations d'épuration et les débits massiques de PFC d'une rivière. Weremiuk et al. (2006) avait également constaté l'impact d'une station d'épuration sur la qualité de l'eau du milieu récepteur.

Le PFOA est moins présent que le PFOS dans les boues (Becker et al. (2008), Guo et al. (2010), Schultz et al. (2006)).

A partir d'une modélisation, Rhoads et al. (2008) estiment qu'une très grande partie du N-EtFOSE arrivant sur une station d'épuration à boues activées est probablement éliminée dans l'atmosphère (76%). Seuls 13% se transformeraient en N-EtFOSAA sous l'action des bactéries, 5% s'adsorbent sur les particules solides, et 6% traverseraient la filière.

Une variation saisonnière de la teneur en PFOS a été observé par Yu et al. (2009a) sur l'entrée d'une STEP, phénomène non observé pour le PFOA.

L'influence des eaux issues du ruissellement urbain sur la contamination de l'environnement par les PFCA ne serait pas négligeable (Murakami et al. (2009a), Zushi et al. (2008)).

En faisant abstraction des spécificités liées à la nature des rejets et à la filière de traitement, il semble que les rejets de STEP constituent une source non négligeable de PFC dans le milieu récepteur. Ces composés y sont très mal retenus et les précurseurs s'y décomposent en métabolites ultimes (PFAS et PFCA).

Les composés ayant des chaînes perfluorées longues ($C \geq 8$) ont tendance pour partie à se fixer dans les boues, surtout ceux possédant la fonction sulfonate.



Tableau VI : Concentrations en PFC dans les effluents de STEP

PFC	Site	n	moyenne	% > LOQ	Etendue	Référence
PFDS	21 STEP (Autriche)	21	4,5 ng/L	29	< 1,5 – 41 ng/L	Clara et al. (2008)
	5 STEP (Espagne)	5	< 1,5 ng/L	40	< 1,5 – 1,8 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	7 STEP (Suisse)	7 ^a	< 31 ng/L	0	< 31 ng/L	Huset et al. (2008)
	4 STEP (Etats-Unis)	8	3 ng/L	50	< 2 – 9 ng/L	Plumlee et al. (2008)
PFOS	21 STEP (Autriche)	21	60 ng/L	100	4 – 340 ng/L	Clara et al. (2008)
	7 STEP (Europe du Nord)	7	18 ng/L	100	1,2 – 62,6 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	2 STEP (Taïwan)	2	50 ng/L	100	21 – 79 ng/L	Tseng et al. (2006)
	5 STEP (Espagne)	5	9,6 ng/L	100	4,5 – 20 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	6 STEP (Etats-Unis)	45	11 ng/L	100	3 – 69 ng/L	Sinclair and Kannan (2006)
	4 STEP (Allemagne)	12	52 ng/L	100	2,4 – 195 ng/L	Becker et al. (2008)
	22 STEP (Corée)	22	2 ng/L	77	< 0,5 – 8,9 ng/L	Guo et al. (2010)
	2 STEP (Singapour)	10	125 ng/L	100	7,3 – 462 ng/L	Yu et al. (2009a)
	5 STEP (Japon)	6	167 ng/L	100	42 – 635 ng/L	Murakami et al. (2009a)
	7 STEP (Suisse)	7 ^a	114 ng/L	100	16 – 303 ng/L	Huset et al. (2008)
	4 STEP (Etats-Unis)	8	73 ng/L	100	20 – 190 ng/L	Plumlee et al. (2008)
PFHpS	22 STEP (Corée)	22	< 0,5 ng/L	18	< 0,5 – 1,5 ng/L	Guo et al. (2010)
	7 STEP (Europe du Nord)	7	2,6 ng/L	100	0,26 – 4,66 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	6 STEP (Etats-Unis)	45	6 ng/L	< 100	< 2,5 – 39 ng/L	Sinclair and Kannan (2006)
	22 STEP (Corée)	22	2,5 ng/L	73	< 0,5 – 14,5 ng/L	Guo et al. (2010)
PFHxS	4 STEP (Etats-Unis)	8	14 ng/L	100	6,5 – 24 ng/L	Plumlee et al. (2008)
PFBS	7 STEP (Europe du Nord)	7	2 ng/L	100	0,2 – 3,09 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	7 STEP (Suisse)	7 ^a	< 8 ng/L	0	< 8 ng/L	Huset et al. (2008)
PFDoA	21 STEP (Autriche)	21	7,8 ng/L	19	< 0,95 – 85 ng/L	Clara et al. (2008)
	5 STEP (Espagne)	5	< 0,95 ng/L	0	< 0,95 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	22 STEP (Corée)	22	< 0,7 ng/L	0	< 0,7 ng/L	Guo et al. (2010)
	5 STEP (Japon)	6	2,9 ng/L	83	< 0,3 – 12 ng/L	Murakami et al. (2009a)
PFUnA	21 STEP (Autriche)	21	2,2 ng/L	14	< 1 – 22 ng/L	Clara et al. (2008)
	5 STEP (Espagne)	5	< 0,98 ng/L	20	< 0,98 – 1,2 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	6 STEP (Etats-Unis)	45	< 2,5 ng/L	33	< 2,5 – 10 ng/L	Sinclair and Kannan (2006)
	22 STEP (Corée)	22	< 0,5 ng/L	9	< 0,5 – 0,6 ng/L	Guo et al. (2010)



	5 STEP (Japon)	6	2,5 ng/L	100	1,9 – 4,5 ng/L	Murakami et al. (2009a)
PFDA	21 STEP (Autriche)	21	4,3 ng/L	67	< 1,1 – 16 ng/L	Clara et al. (2008)
	2 STEP (Taïwan)	2	33 ng/L	100	27 – 40 ng/L	Tseng et al. (2006)
	5 STEP d'Espagne	5	< 1,1 ng/L	40	< 1,1 – 1,8 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	6 STEP (Etats-Unis)	45	8 ng/L	< 67	< 2,5 – 47 ng/L	Sinclair and Kannan (2006)
	22 STEP (Corée)	22	0,8 ng/L	64	< 0,5 – 4,2 ng/L	Guo et al. (2010)
	5 STEP (Japon)	6	2,3 ng/L	83	< 0,1 – 4,5 ng/L	Murakami et al. (2009a)
	7 STEP (Suisse)	7 ^a	< 13 ng/L	0	< 13 ng/L	Huset et al. (2008)
	4 STEP (Etats-Unis)	8	8 ng/L	75	< 2 – 11 ng/L	Plumlee et al. (2008)
PFNA	21 STEP (Autriche)	21	5,8 ng/L	95	< 0,95 – 24 ng/L	Clara et al. (2008)
	7 STEP (Europe du Nord)	7	2,7 ng/L	100	0,44 – 7,09 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	5 STEP (Espagne)	5	1,3 ng/L	80	< 0,95 – 1,9 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	6 STEP (Etats-Unis)	45	19 ng/L	53	< 10 – 376 ng/L	Sinclair and Kannan (2006)
	22 STEP (Corée)	22	1,4 ng/L	59	< 0,7 – 15,8 ng/L	Guo et al. (2010)
	5 STEP (Japon)	6	50,5 ng/L	100	17 – 94 ng/L	Murakami et al. (2009a)
	7 STEP (Suisse)	7 ^a	< 5 ng/L	0	< 5 ng/L	Huset et al. (2008)
	4 STEP (Etats-Unis)	8	12 ng/L	50	< 10 – 32 ng/L	Plumlee et al. (2008)
PFOA	21 STEP (Autriche)	21	59 ng/L	100	10 – 220 ng/L	Clara et al. (2008)
	7 STEP (Europe du Nord)	7	18,5 ng/L	100	1,26 – 22,8 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	2 STEP (Taïwan)	2	103 ng/L	100	36 – 170 ng/L	Tseng et al. (2006)
	5 STEP (Espagne)	5	14,4 ng/L	100	10 – 21 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	6 STEP (Etats-Unis)	45	328 ng/L	100	58 – 1 050 ng/L	Sinclair and Kannan (2006)
	4 STEP (Allemagne)	12	53 ng/L	100	5,7 – 250 ng/L	Becker et al. (2008)
	22 STEP (Corée)	22	38 ng/L	86	< 0,5 – 591 ng/L	Guo et al. (2010)
	2 STEP (Singapour)	10	182 ng/L	100	15,8 – 1 057 ng/L	Yu et al. (2009a)
	5 STEP (Japon)	6	48,5 ng/L	100	10 – 68 ng/L	Murakami et al. (2009a)
	7 STEP (Suisse)	7 ^a	23 ng/L	100	12 – 35 ng/L	Huset et al. (2008)
	4 STEP (Etats-Unis)	8	105 ng/L	100	12 – 190 ng/L	Plumlee et al. (2008)
PFHpA	21 STEP (Autriche)	21	15 ng/L	86	< 1,7 - 64 ng/L	Clara et al. (2008)
	5 STEP (Espagne)	5	3,8 ng/L	100	2,5 – 4,6 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	22 STEP (Corée)	22	2 ng/L	59	< 0,8 – 16,1 ng/L	Guo et al. (2010)
	5 STEP (Japon)	3	21 ng/L	100	4,7 – 37 ng/L	Murakami et al. (2009a)



	7 STEP (Suisse)	7 ^a	< 4 ng/L	29	< 4 – 6,3 ng/L	Huset et al. (2008)
	4 STEP (Etats-Unis)	8	12 ng/L	100	6 – 21 ng/L	Plumlee et al. (2008)
PFHxA	21 STEP (Autriche)	21	70 ng/L	67	< 16 – 280 ng/L	Clara et al. (2008)
	7 STEP (Europe du Nord)	7	10,9 ng/L	100	1,61 – 14,5 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	5 STEP (Espagne)	5	12,6 ng/L	100	6 – 17 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	22 STEP (Corée)	22	4 ng/L	86	< 0,7 – 16,1 ng/L	Guo et al. (2010)
	7 STEP (Suisse)	7 ^a	< 10 ng/L	29	< 10 – 33 ng/L	Huset et al. (2008)
N-EtFOSA	21 STEP (Autriche)	21	< 2,3 ng/L	0	< 2,3 ng/L	Clara et al. (2008)
	5 STEP (Espagne)	5	< 2,3 ng/L	0	< 2,3 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
FOSA	21 STEP (Autriche)	21	< 1,3 ng/L	14	< 1,3 – 4 ng/L	Clara et al. (2008)
	7 STEP (Europe du Nord)	7	0,13 ng/L	29	< 0,05 – 0,48 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	5 STEP (Espagne)	5	< 1,3 ng/L	20	< 1,3 – 1,4 ng/L	González-Barreiro et al. (2006)
	5 STEP (Japon)	6	< 1,5 ng/L	0	< 1,5 ng/L	Murakami et al. (2009a)
	7 STEP (Suisse)	7 ^a	< 24 ng/L	0	< 24 ng/L	Huset et al. (2008)
	4 STEP (Etats-Unis)	8	3,2 ng/L	100	2,1 – 4,8 ng/L	Plumlee et al. (2008)
N-EtFOSAA	4 STEP (Etats-Unis)	8	13 ng/L	100	5,5 – 23 ng/L	Plumlee et al. (2008)
8:2 FTCA	6 STEP (Etats-Unis)	45	< 2,5 ng/L	< 53	< 2,5 – 7 ng/L	Sinclair and Kannan (2006)
8:2 FTUCA	6 STEP (Etats-Unis)	45	< 2,5 ng/L	< 53	< 2,5 – 4 ng/L	Sinclair and Kannan (2006)
6:2 FTS	7 STEP (Suisse)	7 ^a	< 13 ng/L	0	< 13 ng/L	Huset et al. (2008)
	4 STEP (Etats-Unis)	8	< 4 ng/L	25	< 4 – 11 ng/L	Plumlee et al. (2008)

a : échantillon moyen hebdomadaire


Tableau VII : Concentrations en PFC dans les boues de STEP

PFC	Site	n	moyenne	% > LOQ	Etendue	Référence
PFDS	Boues de 15 STEP (Suède)	15	0,8 ng/g	80	< 0,05 – 3,3 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Boues de 9 STEP (Etats-Unis)	12	70 ng/g sec	92	< 3 – 426 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
PFOS	Boues de 6 STEP (Canada)	6	104 ng/g	100	0,07 - 460 ng/g	D'Eon et al. (2009)
	Boues de 15 STEP (Eu. Nord)	19	0,53 ng/g	100	0,05 – 2,6 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Boues de 15 STEP (Suède)	15	6,3 ng/g	100	0,43 – 35 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Boues de 9 STEP (Etats-Unis)	12	308 ng/g sec	100	14,4 – 2610 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Boues de 2 STEP (Etats-Unis)	5	187 ng/g sec	100	32,2 – 418 ng/g sec	Yoo et al. (2009)
	Boues de 2 STEP (Etats Unis)	10	31 ng/g sec	< 100	< 10 – 65 ng/g sec	Sinclair and Kannan (2006)
	Boues de 22 STEP (Corée)	22	10 ng/g sec	68	< 3 – 54,1 ng/g sec	Guo et al. (2010)
	Boues de 2 STEP (Singapour)	6	295 ng/g sec	100	30,7 – 702 ng/g sec	Yu et al. (2009a)
	PFHpS	Boues de 22 STEP (Corée)	22	< 3 ng/g sec	5	< 3 – 8,6 ng/g sec
Boues de 15 STEP (Eu. Nord)		19	0,03 ng/g	82	< 0,007 – 0,09 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
Boues de 15 STEP (Suède)		15	< 0,2 ng/g	20	< 0,2 - 0,67 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
Boues de 9 STEP (Etats-Unis)		12	< 3 ng/g sec	8	< 3 – 3,18 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
Boues de 2 STEP (Etats Unis)		10	< 10 ng/g sec	< 50	< 10 – 18 ng/g sec	Sinclair and Kannan (2006)
Boues de 22 STEP (Corée)		22	< 3 ng/g sec	0	< 3 ng/g sec	Guo et al. (2010)
PFBS		Boues de 15 STEP (Suède)	15	< 0,4 ng/g	0	< 0,4 ng/g
PFDoA	Boues de 9 STEP (Etats-Unis)	12	5 ng/g sec	50	< 3 – 32,7 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Boues de 2 STEP (Etats-Unis)	5	7 ng/g sec	100	2,5 – 19,7 ng/g sec	Yoo et al. (2009)
	Boues de 22 STEP (Corée)	22	< 4 ng/g sec	5	< 4 – 8,7 ng/g sec	Guo et al. (2010)
PFUnA	Boues de 6 STEP (Canada)	6	0,45 ng/g	100	0,03 – 0,82 ng/g	D'Eon et al. (2009)
	Boues de 15 STEP (Suède)	15	< 3,5 ng/g	7	< 3,5 – 34 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Boues de 9 STEP (Etats-Unis)	12	< 3 ng/g sec	42	< 3 – 8,58 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Boues de 2 STEP (Etats-Unis)	5	13 ng/g sec	100	4,2 – 22,8 ng/g sec	Yoo et al. (2009)
	Boues de 2 STEP (Etats Unis)	10	30 ng/g sec	50	< 25 – 115 ng/g sec	Sinclair and Kannan (2006)
	Boues de 22 STEP (Corée)	22	< 3 ng/g sec	14	< 3 – 10,8 ng/g sec	Guo et al. (2010)
	PFDA	Boues de 6 STEP (Canada)	6	1,2 ng/g	83	< 0,06 – 3,6 ng/g
Boues de 15 STEP (Suède)		15	< 3,5 ng/g	7	< 3,5 – 18 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
Boues de 9 STEP (Etats-Unis)		12	10 ng/g sec	83	< 3 – 72,6 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
Boues de 2 STEP (Etats-Unis)		5	15 ng/g sec	100	3,4 – 43,9 ng/g sec	Yoo et al. (2009)



	Boues de 2 STEP (Etats Unis)	10	40 ng/g sec	< 100	< 25 – 91 ng/g sec	Sinclair and Kannan (2006)
	Boues de 22 STEP (Corée)	22	< 4 ng/g sec	41	< 3 – 11,8 ng/g sec	Guo et al. (2010)
PFNA	Boues de 6 STEP (Canada)	6	0,2 ng/g	67	< 0,06 – 0,61 ng/g	D'Eon et al. (2009)
	Boues de 15 STEP (Eu. Nord)	19	0,06 ng/g	42	< 0,01 – 0,23 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Boues de 15 STEP (Suède)	15	< 5,5 ng/g	7	< 5,5 – 14 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Boues de 9 STEP (Etats-Unis)	12	< 3 ng/g sec	33	< 3 – 10,3 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Boues de 2 STEP (Etats-Unis)	5	11 ng/g sec	100	4,7 – 15,2 ng/g sec	Yoo et al. (2009)
	Boues de 2 STEP (Etats Unis)	10	< 25 ng/g sec	0	< 25 ng/g sec	Sinclair and Kannan (2006)
	Boues de 22 STEP (Corée)	22	< 4 ng/g sec	0	< 4 ng/g sec	Guo et al. (2010)
PFOA	Boues de 6 STEP (Canada)	6	1,6 ng/g	100	0,11 – 3,9 ng/g	D'Eon et al. (2009)
	Boues de 15 STEP (Eu. Nord)	19	0,42 ng/g	79	< 0,2 – 1,1 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Boues de 15 STEP (Suède)	15	< 2 ng/g	13	< 2 – 2,3 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Boues de 9 STEP (Etats-Unis)	12	6 ng/g sec	50	< 3 – 29,4 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Boues de 2 STEP (Etats-Unis)	5	43 ng/g sec	100	8,4 – 128 ng/g	Yoo et al. (2009)
	Boues de 2 STEP (Etats Unis)	10	107 ng/g sec	100	18 – 241 ng/g sec	Sinclair and Kannan (2006)
	Boues de 22 STEP (Corée)	22	< 3 ng/g sec	14	< 3 – 24,7 ng/g sec	Guo et al. (2010)
	Boues de 2 STEP (Singapour)	6	44 ng/g sec	100	17,4 – 69 ng/g sec	Yu et al. (2009a)
PFHpA	Boues de 15 STEP (Suède)	15	< 3 ng/g	0	< 3 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Boues de 2 STEP (Etats-Unis)	5	3 ng/g sec	40	< 1,8 – 9,7 ng/g sec	Yoo et al. (2009)
	Boues de 22 STEP (Corée)	22	< 5 ng/g sec	0	< 5 ng/g sec	Guo et al. (2010)
PFHxA	Boues de 15 STEP (Eu. Nord)	19	0,22 ng/g	32	< 0,01 – 1,15 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Boues de 15 STEP (Suède)	15	< 11 ng/g	0	< 11 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Boues de 2 STEP (Etats-Unis)	5	9 ng/g sec	100	5,4 – 18,2 ng/g sec	Yoo et al. (2009)
	Boues de 22 STEP (Corée)	22	< 4 ng/g sec	0	< 4 ng/g sec	Guo et al. (2010)
PFBA	Boues de 15 STEP (Suède)	15	< 3,9 ng/g	13	< 3,9 – 16 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
FOSA	Boues de 15 STEP (Eu. Nord)	19	< 0,018 ng/g	11	< 0,018 – 0,09 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Boues de 15 STEP (Suède)	15	0,31 ng/g	47	< 0,2 – 1 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
4:2 diPAP	Boues de 6 STEP (Canada)	6	< 0,4 ng/g	0	< 0,4 ng/g	D'Eon et al. (2009)
6:2 diPAP	Boues de 6 STEP (Canada)	6	165 ng/g	100	55 - 590 ng/g	D'Eon et al. (2009)
8:2 diPAP	Boues de 6 STEP (Canada)	6	200 ng/g	100	12 – 860 ng/g	D'Eon et al. (2009)
10:2 diPAP	Boues de 6 STEP (Canada)	6	77 ng/g	100	28 – 220 ng/g	D'Eon et al. (2009)
6:2 FTS	Boues de 15 STEP (Suède)	15	< 0,9 ng/g	20	< 0,9 – 2,2 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
FOSAA	Boues de 9 STEP (Etats-Unis)	12	10 ng/g sec	58	< 3 – 62,1 ng/g sec	Higgins et al. (2005)



N-EtFOSAA	Boues de 9 STEP (Etats-Unis)	12	113 ng/g sec	92	< 11 – 335 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
N-MeFOSAA	Boues de 9 STEP (Etats-Unis)	12	59 ng/g sec	75	< 26 – 154 ng/g sec	Higgins et al. (2005)

Sauf indication contraire les concentrations sont exprimées en poids de matière humide



4.3. LE LESSIVAGE DE SOLS CONTAMINES

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

Les déchets solides constituent une part importante des rejets des usines produisant des PFC. Paul et al. (2009) estiment que 90% des déchets des usines synthétisant du PFOS se présentent sous forme solide. Si manifestement une partie de ces déchets a été incinérée, une autre partie a été dispersée sur des sols ou dans des décharges avec des règles de confinement peu codifiées, surtout avant 1998 (Paul et al. (2009)).

Les usines synthétisant des fluoro-polymères, comme celle de DuPont en West Virginia, ont également contaminé des sols par épandage (Emmett et al. (2006)).

Kallenborn et al. (2004) ont trouvé des teneurs importantes en PFC dans des eaux de ruissellement de décharges (PFOA entre 91 et 516 ng/L, PFHxA entre 26 et 697 ng/L, PFOS entre 8,8 et 108 ng/L, PFBS entre 5,6 et 112 ng/L). Des résultats identiques ont été rapportés par Woldegiorgis et al. (2006), avec parfois des teneurs encore plus élevées (> 1 µg/L pour le PFOS, PFHxS et le PFOA) et la présence notable de 6:2 FTS dans tous les échantillons (entre 19 et 14 000 ng/L).

Dans la région d'Arnsberg (Allemagne), des déchets industriels contenant des PFC ont été mélangés frauduleusement à des amendements agricoles. Le lessivage des sols ainsi contaminés a conduit à l'observation de teneurs en PFOA dans l'eau du robinet de 640 ng/L (Skutlarek et al. (2006)).

4.4. LE TRANSPORT ATMOSPHERIQUE

La détection de PFOS chez des animaux vivant dans des zones reculées de l'Arctique (Kannan et al. (2001a), Giesy and Kannan (2001)), et du nord de l'océan pacifique (Kannan et al. (2001b), Giesy and Kannan (2001)) a soulevé l'hypothèse d'un transport atmosphérique sur de longues distances. Ces observations étaient d'autant plus surprenantes que le PFOS est peu volatil et modérément soluble dans l'eau. Martin et al. (2002) ont mis en évidence la présence d'alcools de fluoro-télomères et de composés à base de PFOS (FOSE et FOSA) dans des échantillons d'air prélevés dans une zone urbanisée et une zone rurale. Ces résultats confirment l'hypothèse d'un transport atmosphérique de précurseurs du PFOS.

En fonction des composés et des conditions climatiques, ceux-ci pourraient être présents soit directement en phase gazeuse, soit associés à des particules (Martin et al. (2002), Kim and Kannan (2007)). D'après l'étude de Dreyer et al. (2009), les PFC volatils seraient de façon prédominante dans la phase gazeuse.

Dans les usines synthétisant des fluoro-polymères, certains procédés de séchage des produits finis auraient contribué à disséminer du PFOA au voisinage immédiat des installations (Emmett et al. (2006), Paustenbach et al. (2007)). Récemment, Ruan et al. (2010) ont étudié la qualité de l'air et des sols autour d'une usine synthétisant des fluoro-télomères. Ils ont identifiés des iodures de perfluorés (PFI) et des fluoro-télomères iodés (FTI), qui seraient disséminés dans l'air au cours des processus de fabrication.

Simcik and Dorweiler (2005) ont proposé d'utiliser le ratio des concentrations PFHpA/PFOA dans l'eau pour identifier l'origine d'une pollution au PFC entre un apport direct par des rejets et un transport atmosphérique. Selon ces auteurs, plus ce ratio serait élevé (≥ 6), plus on serait en présence d'une contamination d'origine atmosphérique.

5. COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

5.1. DEGRADATION

Les fluoro-télomères et les composés à base de PFC peuvent se dégrader dans l'environnement en PFCA ou PFAS, qui sont eux extrêmement persistants. On ne connaît pas de mécanismes de dégradation environnementaux permettant de détruire des PFCA ou des PFAS. Ces deux groupes constituent le stade ultime de la dégradation dans l'environnement des composés perfluorés.



5.1.1. DANS L'ATMOSPHERE

Sous l'action des radicaux libres OH, la durée de vie des FTOH dans l'atmosphère est estimée entre 20 et 164 jours (Ellis et al. (2003), Hurley et al. (2004)). Dans une étude ultérieure (Ellis et al. (2004)) ont montré que les FTOH se dégradent dans l'atmosphère en PFCA (PFHpA, PFOA, et PFNA). D'autres études ont montré des phénomènes similaires, sous l'action de radicaux libres OH ou Cl, pour des FTOH (Hurley et al. (2004)), des FTO (Nakayama et al. (2007a)), des FTI (Young et al. (2008)) et des acrylates de fluoro-télomères (Butt et al. (2009)).

Un programme de modélisation des réactions chimiques dans l'atmosphère, alimenté par des équations de réaction de dégradation du 8:2 FTOH, a été utilisé pour confirmer la production de PFCA (PFOA, PFNA et autres PFCA à chaîne perfluorée plus courte) (Wallington et al. (2006)).

La dégradation par des radicaux libres présents dans l'atmosphère a également été documentée pour le N-EtFBSA (N-Ethyl-Perfluorobutane Sulfonamide) (Martin et al. (2006)) et le N-MeFBSE (N-Methyl-Perfluorobutane Sulfonamidoethanol) (D'Eon et al. (2006)). Dans le premier cas, la durée de vie dans l'atmosphère serait comprise entre 20 et 50 jours. Aucun PFAS n'a été identifié comme métabolites, mais certains PFCA ont pu être caractérisés (PFBA, PFPrA et PFMA). Dans la seconde étude, la durée de vie dans l'atmosphère est estimée à 2 jours. Des PFCA (PFBA, PFPrA) et des PFAS (PFBS) ont été identifiés comme produits de dégradation en même temps que d'autres composés. Un de ces métabolites, le N-MeFBSA, aurait une durée de vie supérieure à 20 jours, propice à une plus large dissémination dans l'environnement.

Le transport atmosphérique de certains fluoro-télomères et composés à base de PFOS, ainsi que leur dégradation sous l'action de radicaux libres apporte une explication à la présence de PFCA et PFAS dans des zones reculées.

5.1.2. DANS LA BIOTE

Furdui et al. (2007) ont avancé l'hypothèse que la présence de 8:2 FTUCA dans le lac Michigan pouvait être à l'origine des teneurs en PFOA retrouvées chez les truites. La métabolisation chez des truites de différents PFC en PFCA a été finalement démontrés par Butt et al. (2010) (7:3 FTCA en PFHpA ; 8:2 FTCA et 8:2 FTUCA en PFOA). Toujours selon les mêmes auteurs la demi-vie d'élimination chez la truite est de 5,1 jours pour le 7:3 FTCA, 1,2 jour pour le 8:2 FTCA, et de 0,39 jour pour le 8:2 FTUCA.

D'Eon and Mabury (2007) ont montré que chez des rats alimentés avec du 8:2 monoPAP et du 8:2 diPAP, ceux-ci étaient notamment métabolisés en PFOA.

5.1.3. PAR LES MICRO-ORGANISMES

Sauf précisions particulières, la majorité des études ont été conduites en condition aérobie, sur des sols ou avec des boues issues de station d'épuration.

5.1.3.1. CAS DES FTOH

La dégradation par voie aérobie du 8:2 FTOH au moyen d'un système microbien diversifié (sédiments de sites contaminés, boues activées) conduit entre autre à la formation de PFOA (Dinglasan et al. (2004)).

La dégradation par voie aérobie en présence de micro-organismes issus de boues activées municipales a été mise en évidence pour le 8:2 FTOH (Wang et al. (2005a)). L'utilisation de substance marquée au carbone 14 a permis d'identifier notamment le PFOA comme produit de dégradation. Après 28 jours d'expérimentation, le PFOA ne constituait qu'une faible partie des métabolites observés et 57% du 8:2 FTOH de départ était encore présent. Une expérience similaire conduite sur 4 mois a permis de confirmer ces résultats et d'identifier d'autres métabolites, dont le PFHxA (Wang et al. (2005b)).

Toujours à partir de 8:2 FTOH, Liu et al. (2007) ont montré que dans des sols, les bactéries produisaient également du PFOA et du PFHxA en plus d'autres métabolites. Des résultats identiques ont été trouvés par Wang et al. (2009) en travaillant sur le même FTOH avec des sols en condition aérobie.



Avec le 6:2 FTOH, les principaux PFCA retrouvés après 180 jours étaient le PFHxA, le PFPeA et le PFBA. La demi-vie a été estimée à 2 jours (Liu et al. (2010)).

5.1.3.2. CAS DES PAP

En étudiant différents PAP (4:2 monoPAP, 6:2 monoPAP et di-PAP, 8:2 monoPAP, et 10:2 monoPAP) sur une période de 92 jours dans un système reproduisant les conditions d'une station dépollution, Lee et al. (2010) ont montré que ceux-ci pouvaient notamment se dégrader en PFCA (PFPeA et PFHxA).

5.1.3.3. CAS DES COMPOSES A BASE DE PFOS

Rhoads et al. (2008) ont étudié la dégradation du N-EtFOSE dans des boues activées, sur une période de 10 jours. Après une succession d'étapes produisant des métabolites intermédiaires, le produit ultime était le PFOS.

Murakami et al. (2009b) ont observé sur des colonnes de sol, une augmentation du flux en PFOS, qu'ils attribuent à une dégradation biologique des précurseurs.

5.1.3.4. CAS DES POLYMERES DE FLUORO-TELOMERES

La dégradation de polymère d'acrylate de fluoro-télomères a fait l'objet de deux études (Russell et al. (2008), Washington et al. (2009)). Dans le premier cas, la dégradation s'est avérée extrêmement lente sur des sols avec des conditions d'aérobie. La demi-vie estimée à partir de la formation de PFOA était de 1200 à 1700 ans. Dans le second cas, cette demi-vie a été estimée entre 870 et 1400 ans. Il apparaît donc que ces polymères constitueraient une faible contribution à la contamination en PFCA constatée actuellement dans l'environnement.

Russell et al. (2010) ont étudié la biodégradation sur 4 sols en condition aérobie, d'un polymère d'uréthane de fluoro-télomère. La demi-vie estimée sur la base d'apparition dans le milieu du PFOA était de 102 ans.

Il apparaît donc que les FTOH, et les PAP peuvent se dégrader sous l'action de micro-organismes, en produisant notamment des PFCA (PFOA, PFHxA, PFPeA et PFBA), avec des demi-vies de l'ordre de quelques jours, voire semaines. Il faut également noter que d'après certaines études, les micro-organismes seraient capables de réduire la longueur d'une chaîne perfluorée par élimination d'un groupement -CF₂-. Les composés à base de PFOS se dégraderaient avec des vitesses similaires en PFOS.

Les polymères seraient quant à eux beaucoup plus stables, avec des demi-vies proches des 1000 ans.

5.2. SORPTION

Liu and Lee (2005) ont étudié la sorption sur des sols du 8:2 FTOH. Ils ont mis en évidence une corrélation forte entre le teneur en carbone organique du sol et la sorption de ce FTOH. Des phénomènes de sorption irréversible ont également été observés.

Higgins and Luthy (2006) ont travaillé sur des sédiments avec différents PFAS, PFCA et N-Alkyl FOSAA. Il en ressort que le paramètre affectant le plus les phénomènes de sorption est la teneur en carbone organique du sédiment, soulignant l'importance des interactions hydrophobes. La longueur de la chaîne perfluorée, ainsi que la nature du groupement terminal (sulfonate, carboxylate) joue également un rôle, la sorption augmentant avec le nombre de carbone perfluoré et plus forte pour le groupement sulfonate. Les N-Alkyl-FOSAA ont un pouvoir de sorption sur les sédiments plus important que le PFOS. Une modélisation de ces mécanismes a été publiée (Higgins and Luthy (2007)). Murakami et al. (2009b) ont également montré que sur des essais avec des colonnes de sol, la rétention des PFCA augmentait avec la longueur de la chaîne perfluorée et que les PFCA à chaîne courte étaient par conséquent peu ou pas retenus.



En travaillant sur des particules minérales de goethite, Tang et al. (2010) ont montré l'importance des interactions électrostatiques pour le PFOS, notamment l'influence du pH et de la teneur en Ca^{++} .

Ahrens et al. (2010) ont montré qu'en mer, les PFCA à chaîne perfluorée courte ($C < 7$) étaient uniquement dans la phase dissoute, alors que les PFCA de plus grande taille ($C \geq 7$), les PFAS et des dérivés du PFOS (EtFOSAA et FOSA) se liaient plus fortement aux particules. Les phénomènes de sorption sont dépendants de la teneur en carbone organique des matières en suspension. L'effet de la salinité sur les capacités de sorption du PFOS, PFOA, PFDA et PFUnA a également été montré par Jeon et al. (2010). Plus la salinité augmente plus ces substances ont tendance à s'adsorber sur les matières en suspension. Ce phénomène entraîne une disponibilité accrue de ces composés pour les animaux benthiques et favorise par conséquent leur bioaccumulation.

Kwadijk et al. (2010) ont confirmé l'impact de la longueur de la chaîne perfluorée et du groupement anionique sur les capacités de sorption du PFBS, PFOS, PFOA et PFNA.

Il semble donc que la teneur en carbone organique du sol, des sédiments ou des matières en suspension influence les capacités de sorption et de désorption des PFC. La longueur de la chaîne perfluorée et la nature du groupement (carboxylate, sulfonate, etc.) seraient également des éléments gouvernant ces capacités. Un PFAS s'adsorberait mieux que son analogue PFCA et la capacité de sorption augmenterait avec l'addition de groupe CF_2 .

5.3. REPARTITION SPATIALE ET TEMPORELLE DANS LES EAUX

Il semble que les PFC soient préférentiellement présents dans la phase dissoute, qu'il n'y ait pas de variation de concentrations sur une colonne d'eau (Simcik and Dorweiler (2005), Ahrens et al. (2010)), ni entre les berges et le centre de plans d'eau. Kannan et al. (2006) ont constaté que le long de la côte californienne, l'imprégnation en PFC des loutres marines était similaire en plusieurs endroits.

En 2007, Pistocchi and Loos (2009) n'ont constaté pratiquement aucune variation sur les teneurs en PFOS et PFOA de deux rivières hollandaises au cours de 4 campagnes d'analyses (mars, mai, août et octobre).

Zushi and Masunaga (2009) ont étudié l'impact d'épisodes pluvieux intenses sur la teneur en PFC d'une rivière japonaise. Celle-ci était implantée sur un petit bassin versant ($24,6 \text{ km}^2$) de 180 000 habitants. Pour les PFCA et les PFAS dont la chaîne perfluorée contient moins de 9 carbones, aucune modification des teneurs initiales n'a été apportée par le ruissellement. En revanche, les teneurs en PFUnA et PFDA ont augmenté d'un facteur 2 à 3, respectivement.

Les tentatives de corrélation entre la concentration de PFOA ou de PFOS d'un fleuve et la densité de population du bassin versant ont donné des résultats peu convaincants (Pistocchi and Loos (2009)). La densité de population seule ne suffit certainement pas à expliquer des teneurs en PFC dans les eaux (part de la superficie urbaine dans le bassin versant, etc.).

5.4. BIOACCUMULATION ET BIOCONCENTRATION

Selon l'EPA, la bioaccumulation définit l'imprégnation et la rétention d'une substance par un organisme aquatique en intégrant l'ensemble des modes d'exposition (eau, alimentation, sédiments). Alors que la bioconcentration définit l'imprégnation et la rétention d'une substance par un organisme aquatique en intégrant seulement l'eau.

Les facteurs de bioaccumulation (BAF) pour différentes espèces sont donnés dans le tableau VIII. De façon générale, le BAF s'accroît avec la longueur de la chaîne perfluorée, et est plus élevé pour un PFAS qu'un PFCA de chaîne perfluorée équivalente. Les PFC se retrouvent principalement dans les tissus du foie et le sang (Giesy et al. (2010)).

Les études en laboratoire semblent montrer que l'accumulation de PFOS chez les poissons se fait principalement par l'eau et que l'alimentation constitue une source secondaire. Cependant, les BAF



calculaient en laboratoire sont très différents de ceux estimés dans l'environnement, ce qui limite tout extrapolation (Giesy et al. (2010)). Les durées d'exposition dans l'environnement, la présence de précurseurs sont des facteurs qui peuvent expliquer que les BAF estimés à partir d'études in situ sont plus élevés.

Des données de toxicité aiguë et chronique pour divers organismes aquatiques ont été compilées récemment pour le PFOS et le PFBS, par Giesy et al. (2010). Le PFOS serait plus toxique pour la faune aquatique que le PFOA (Ji et al. (2008)). Phillips et al. (2007) ont montré que des intermédiaires de dégradation des FTOH (FTCA et FTUCA) présentaient des seuls de toxicité 10 000 fois inférieurs aux PFCA.

Tableau VIII : Facteur de bioaccumulation (BAF) de diverses espèces (en log)

Biote	PFBS	PFHxS	PFOS	PFOA	PFNA	PFDA	Référence
Truites		2,7 ± 0,4	4,1 ± 0,1	3,2 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,9 ± 0,2	Furdui et al. (2007)
Anguilles	1,26 ± 0,59	2,55 ± 0,35	3,33 ± 0,29	1,09 ± 0,16	2,52 ± 0,36	3,26 ± 0,38	Kwadijk et al. (2010)
Truites			4,2				Houde et al. (2008)
Zooplancton			2,4				Houde et al. (2008)

6. CONCENTRATIONS DANS L'ENVIRONNEMENT

Ce domaine a déjà fait l'objet de quelques compilations bibliographiques comme celle de Fromme et al. (2009). Ce rapport n'ayant pas prétention d'exhaustivité, le lecteur pourra trouver des informations complémentaires dans ces références.

6.1. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX CONTINENTALES

Pistocchi and Loos (2009) estiment que la détection de fortes teneurs en PFOA traduit l'influence d'activités industrielles (fluoro-polymères), alors de faibles teneurs sont plutôt le résultat de l'usage de produits domestiques contenant ce composé ou des précurseurs. En raison de l'arrêt de la production de PFOS en Europe depuis 2007, la présence de cette substance ne peut provenir que l'usage de produits domestiques contenant ce composé ou des précurseurs. Dans leur étude sur les Grands Lacs d'Amérique du Nord, Boulanger et al. (2004) ont mis en évidence la présence de plusieurs précurseurs du PFOS.

Des analyses réalisées en plusieurs endroits d'une même rivière ou plan d'eau peuvent montrer des variations importantes de la teneur en PFC (Nakayama et al. (2007b), Rostkowski et al. (2006)). Dans ces études, l'identification des sources de pollution pouvant expliquer ces fluctuations n'a pas été réalisée. En revanche, dans d'autres études du même type, l'observation de fortes teneurs en PFC a pu être reliée à la présence de rejets de STEP, de zones d'utilisations de mousses anti-incendie ou d'activités industrielles (Nakayama et al. (2010), Saito et al. (2004)).



La contamination des eaux continentales par les PFC est maintenant un fait largement documenté. Les composés ayant des chaînes perfluorées longues ($C > 9$) sont moins fréquemment détectés dans les eaux. Les moindres quantités utilisées de ces substances, ainsi que leur faculté à s'adsorber et se bio-accumuler peuvent expliquer ces fréquences plus faibles de détection.

Les valeurs moyennes retrouvées dans certaines études sont de plusieurs dizaines de ng/L pour des composés comme le PFOS, le PFNA, le PFOA et le PFHpA. Certaines études ont signalé des valeurs extrêmes de 1370 ng/L pour le PFOS, 1270 ng/L pour le PFOA, 458 ng/L pour le PFBA, 329 ng/L pour le PFHpA et 290 ng/L pour le PFBS.



Tableau IX : Concentrations en PFC retrouvées dans différentes eaux continentales

PFC	Site	n	Moyenne	% > LOQ	Etendue	Référence
PFDS	Rivières (Espagne)	4	< 1 ng/L	0	< 1 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Lacs (Etats-Unis)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 0,34 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Rivières (Autriche)	9	< 3,5 ng/L	0	< 3,5 ng/L	Clara et al. (2009)
	Rivière (Suisse)	3 ^a	< 31 ng/L	0	< 31 ng/L	Huset et al. (2008)
	Rivières (Etats-Unis)	158	< 0,02 ng/L	0	< 0,02 ng/L	Nakayama et al. (2010)
PFOS	Rivières (Espagne)	4	2,5 ng/L	75	< 0,24 – 5,9 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Rivières, lacs et eaux souterraines (Japon)	25	3,4 ng/L	100	0,3 – 22 ng/L	Takagi et al. (2008)
	Lac (Italie)	8	7,8 ng/L		7,2 – 8,6 ng/L	Loos et al. (2007)
	Lacs (Norvège)	4	< 0,25 ng/L	50	< 0,25 – 0,44 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Lacs (Etats-Unis)	11	4,14 ng/L		< 0,25 – 9,3 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Rivières, lacs et canaux (Pays-Bas)	20		100	4,7 – 32 ng/L	Kwadijk et al. (2010)
	Rivières (Japon)	5	5,5 ng/L	40	< 5,2 – 10 ng/L	Senthilkumar et al. (2007)
	Lacs (Etats-Unis)	51	87 ng/L	100	0,8 – 1090 ng/L	Sinclair et al. (2006)
	Rivières (Autriche)	9	11 ng/L	56	< 5,1 – 35 ng/L	Clara et al. (2009)
	Rivières (Taïwan)	2	42 ng/L	100	4 – 79 ng/L	Tseng et al. (2006)
	Eaux de surface (Etats-Unis)	12		83	< 0,56 – 47 ng/L	Simcik and Dorweiler (2005)
	Lacs (Etats-Unis)	16	43 ng/L	100	11 – 121 ng/L	Boulanger et al. (2004)
	Rivière (Suisse)	3 ^a	49 ng/L	100	43 – 60 ng/L	Huset et al. (2008)
	Rivières (Italie)	23	7,8 ng/L	96	< 1 – 25 ng/L	Loos et al. (2008)
	Rivières (Europe)	122	39 ng/L	94	< 1 – 1371 ng/L	Loos et al. (2009)
	Rivières (Europe)	102	9,5 ng/L	95	< 1 – 101 ng/L	Loos et al. (2010a)
	Eaux souterraines (Europe)	164	4 ng/L	48	< 1 – 135 ng/L	Loos et al. (2010b)
	Eaux souterraines (Japon)	16	24 ng/L	100	0,3 – 133 ng/L	Murakami et al. (2009b)
	Rivières (Etats-Unis)	100	31,2 ng/L	98	< 0,2 – 132 ng/L	Nakayama et al. (2007b)
	Rivières (Etats-Unis)	173	3 ng/L ^b	71	< 0,02 – 245 ng/L	Nakayama et al. (2010)
	Ressources en eaux (Etats-Unis)	29	< 4 ng/L	34	< 4 – 19 ng/L	NJDEP (2007)
	Rivières (Allemagne)	16	1,6 ng/L	81	< 0,4 – 7,5 ng/L	Quinete et al. (2009)
Eaux de surface (Japon)	126	2,4 ng/L	100	0,2 – 135 ng/L	Saito et al. (2003)	
Eaux de surface (Japon)	79	2,3 ng/L	100	0,24 – 37 ng/L	Saito et al. (2004)	
Rivières (Allemagne)	38	7 ng/L	89	< 2 – 26 ng/L	Skutlarek et al. (2006)	
Rivières (Chine)	17	9 ng/L	100	0,15 – 99 ng/L	So et al. (2007)	



PFHxS	Rivières (Espagne)	4	0,4 ng/L	75	< 0,18 – 0,78 ng/L	Ericson et al. (2008)	
	Lacs (Norvège)	4	< 0,07 ng/L	50	< 0,07 – 0,1 ng/L	Kallenborn et al. (2004)	
	Lacs (Etats-Unis)	11	1,58 ng/L		< 0,25 – 4,05 ng/L	Kim and Kannan (2007)	
	Rivières (Japon)	5	< 6,6 ng/L	0	< 6,6 ng/L	Senthilkumar et al. (2007)	
	Lacs (Etats-Unis)	51	2 ng/L	100	0,5 – 8,5 ng/L	Sinclair et al. (2006)	
	Rivière (Suisse)	3 ^a	12 ng/L	100	9 – 14 ng/L	Huset et al. (2008)	
	Eaux souterraines (Europe)	164	1 ng/L	35	< 1 – 19 ng/L	Loos et al. (2010b)	
	Rivières (Etats-Unis)	100	7,3 ng/L	73	< 0,2 – 35 ng/L	Nakayama et al. (2007b)	
	Rivières (Etats-Unis)	173	0,7 ng/L ^b	40	< 0,02 – 169 ng/L	Nakayama et al. (2010)	
	Rivières (Chine)	17	< 0,13 ng/L	6	< 0,13 – 0,4 ng/L	So et al. (2007)	
	PFBS	Rivières (Espagne)	4	< 0,27 ng/L	0	< 0,27 ng/L	Ericson et al. (2008)
		Lacs (Norvège)	4	< 0,03 ng/L	0	< 0,03 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
		Rivières, lacs et canaux (Pays-Bas)	20		80	6,4 – 290 ng/L	Kwadijk et al. (2010)
Rivières (Japon)		2	< 1,7 ng/L	0	< 1,7 ng/L	Senthilkumar et al. (2007)	
Rivière (Suisse)		3 ^a	4,3 ng/L	100	2,3 – 7,7 ng/L	Huset et al. (2008)	
Eaux souterraines (Europe)		164	< 1 ng/L	15	< 1 – 25 ng/L	Loos et al. (2010b)	
Rivières (Etats-Unis)		100	2,6 ng/L	39	< 0,2 – 9,4 ng/L	Nakayama et al. (2007b)	
Rivières (Etats-Unis)		173	0,7 ng/L ^b	43	< 0,02 – 84 ng/L	Nakayama et al. (2010)	
Rivières (Allemagne)		38	11 ng/L	74	< 2 – 46 ng/L	Skutlarek et al. (2006)	
Rivières (Chine)		17	0,7 ng/L	42	< 0,13 – 3,4 ng/L	So et al. (2007)	
PFTrA	Eaux souterraines (Japon)	16	< 0,3 ng/L	19	< 0,3 – 0,65 ng/L	Murakami et al. (2009b)	
PFDoA	Rivières (Espagne)	4	< 0,34 ng/L	0	< 0,34 ng/L	Ericson et al. (2008)	
	Lac (Italie)	8	0,8 ng/L		0,1 – 2,1 ng/L	Loos et al. (2007)	
	Lacs (Etats-Unis)	11	< 0,25 ng/L	0	< 0,25 ng/L	Kim and Kannan (2007)	
	Rivières (Japon)	5	< 6,8 ng/L	0	< 6,8 ng/L	Senthilkumar et al. (2007)	
	Rivières (Autriche)	9	< LOQ	0	< LOQ	Clara et al. (2009)	
	Eaux souterraines (Japon)	16	0,3 ng/L	38	< 0,1 – 2,1 ng/L	Murakami et al. (2009b)	
	Rivières (Etats-Unis)	100	2,2 ng/L	19	< 0,2 – 4,5 ng/L	Nakayama et al. (2007b)	
	Rivières (Etats-Unis)	173	0,7 ng/L ^b	10	< 0,02 – 25 ng/L	Nakayama et al. (2010)	
PFUnA	Rivières (Espagne)	4	< 0,43 ng/L	0	< 0,43 ng/L	Ericson et al. (2008)	
	Lac (Italie)	8	0,5 ng/L		0,1 – 1,9 ng/L	Loos et al. (2007)	
	Lacs (Etats-Unis)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 1,45 ng/L	Kim and Kannan (2007)	



	Rivières (Autriche)	9	< 2 ng/L	0	< 2 ng/L	Clara et al. (2009)
	Rivières (Italie)	23	< 1 ng/L	74	< 1 – 2 ng/L	Loos et al. (2008)
	Rivières (Europe)	122	< 1 ng/L	26	< 1 – 3 ng/L	Loos et al. (2009)
	Rivières (Europe)	102	< 1 ng/L	1	< 1 – 10 ng/L	Loos et al. (2010a)
	Eaux souterraines (Europe)	164	< 1ng/L	0	< 1 ng/L	Loos et al. (2010b)
	Eaux souterraines (Japon)	16	0,2 ng/L	38	< 0,1 – 1 ng/L	Murakami et al. (2009b)
	Rivières (Etats-Unis)	100	10,4 ng/L	43	< 0,2 – 52,1 ng/L	Nakayama et al. (2007b)
	Rivières (Etats-Unis)	173	0,7 ng/L ^b	6	< 0,02 – 29 ng/L	Nakayama et al. (2010)
	Rivières (Chine)	17	0,2 ng/L	29	< 0,13 – 3 ng/L	So et al. (2007)
PFDA	Rivières (Espagne)	4	< 0,82 ng/L	0	< 0,82 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Lac (Italie)	8	0,3 ng/L		0,1 – 0,4 ng/L	Loos et al. (2007)
	Lacs (Etats-Unis)	11	1,64 ng/L	100	0,25 – 3,58 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Rivières (Autriche)	9	< 1,2 ng/L	0	< 1,2 ng/L	Clara et al. (2009)
	Rivières (Taïwan)	2	18 ng/L	100	14 – 21 ng/L	Tseng et al. (2006)
	Rivière (Suisse)	3 ^a	< 13 ng/L	0	< 13 ng/L	Huset et al. (2008)
	Rivières (Europe)	122	1 ng/L	40	< 1 – 7 ng/L	Loos et al. (2009)
	Rivières (Europe)	102	< 1 ng/L	0	< 1 ng/L	Loos et al. (2010a)
	Eaux souterraines (Europe)	164	< 1 ng/L	24	< 1 – 11 ng/L	Loos et al. (2010b)
	Eaux souterraines (Japon)	16	1 ng/L	38	< 0,4 – 11 ng/L	Murakami et al. (2009b)
	Rivières (Etats-Unis)	100	22,1 ng/L	62	< 0,2 – 120 ng/L	Nakayama et al. (2007b)
	Rivières (Etats-Unis)	173	0,7 ng/L ^b	14	< 0,02 – 42 ng/L	Nakayama et al. (2010)
	Rivières (Chine)	17	0,3 ng/L	35	< 0,13 – 3,8 ng/L	So et al. (2007)
PFNA	Rivières (Espagne)	4	< 0,42 ng/L	75	< 0,42 – 0,64 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Lac (Italie)	8	0,6 ng/L		0,4 – 0,8 ng/L	Loos et al. (2007)
	Lacs (Norvège)	4	0,2 ng/L	100	0,12 – 0,3 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Lacs (Etats-Unis)	11	1,7 ng/L		< 0,25 – 3,51 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Rivières (Autriche)	9	< 1,3 ng/L	0	< 1,3 ng/L	Clara et al. (2009)
	Rivière (Suisse)	3 ^a	< 5 ng/L	0	< 5 ng/L	Huset et al. (2008)
	Rivières (Italie)	23	2,7 ng/L	87	< 1 – 13 ng/L	Loos et al. (2008)
	Rivières (Europe)	122	2 ng/L	70	< 1 – 57 ng/L	Loos et al. (2009)
	Rivières (Europe)	102	2 ng/L	58	< 1 – 108 ng/L	Loos et al. (2010a)
	Eaux souterraines (Europe)	164	< 1 ng/L	15	< 1 – 10 ng/L	Loos et al. (2010b)
	Rivières (Europe)	30	0,6 ng/L	77	< 0,14 – 1,73 ng/L	McLachlan et al. (2007)



	Eaux souterraines (Japon)	16	10 ng/L	100	0,1 – 94 ng/L	Murakami et al. (2009b)
	Rivières (Etats-Unis)	100	33,6 ng/L	75	< 0,2 – 194 ng/L	Nakayama et al. (2007b)
	Rivières (Etats-Unis)	173	0,7 ng/L ^b	29	< 0,02 – 73 ng/L	Nakayama et al. (2010)
	Rivières (Chine)	17	1 ng/L	65	< 0,13 – 10 ng/L	So et al. (2007)
PFOA	Rivières (Espagne)	4	7,1 ng/L	75	< 0,22 – 25 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Rivières, lacs et eaux souterraines (Japon)	25	32 ng/L	100	5,2 – 92 ng/L	Takagi et al. (2008)
	Lac (Italie)	8	2,4 ng/L		1,8 – 2,9 ng/L	Loos et al. (2007)
	Lacs (Norvège)	4	7,3 ng/L	100	4,9 – 8,2 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Lacs (Etats-Unis)	11	8,6 ng/L	100	3,27 – 15,8 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Rivières, lacs et canaux (Pays-Bas)	20		100	6,5 – 43 ng/L	Kwadijk et al. (2010)
	Rivières (Japon)	5	59 ng/L	100	8 – 110 ng/L	Senthilkumar et al. (2007)
	Lacs (Etats-Unis)	51	25 ng/L	100	10 – 173 ng/L	Sinclair et al. (2006)
	Rivières (Autriche)	9	11 ng/L	89	< 1,1 – 19 ng/L	Clara et al. (2009)
	Rivières (Taïwan)	2	147 ng/L	100	113 – 181 ng/L	Tseng et al. (2006)
	Eaux de surface (Etats-Unis)	12		100	0,58 – 19 ng/L	Simcik and Dorweiler (2005)
	Lacs (Etats-Unis)	16	40 ng/L	100	15 – 70 ng/L	Boulanger et al. (2004)
	Rivière (Suisse)	3 ^a	7,4 ng/L	100	7 – 7,7 ng/L	Huset et al. (2008)
	Rivières (Italie)	23	101 ng/L	100	1 – 1270 ng/L	Loos et al. (2008)
	Rivières (Europe)	122	12 ng/L	97	< 1 – 174 ng/L	Loos et al. (2009)
	Rivières (Europe)	102	13 ng/L	93	< 1 – 60 ng/L	Loos et al. (2010a)
	Eaux souterraines (Europe)	164	3 ng/L	66	< 1 – 39 ng/L	Loos et al. (2010b)
	Rivières (Europe)	30	19,6 ng/L	87	< 0,65 – 200 ng/L	McLachlan et al. (2007)
	Eaux souterraines (Japon)	16	13 ng/L	100	0,47 – 60 ng/L	Murakami et al. (2009b)
	Rivières (Etats-Unis)	100	43,4 ng/L	82	< 0,2 – 287 ng/L	Nakayama et al. (2007b)
	Rivières (Etats-Unis)	173	2,1 ng/L ^b	73	< 0,02 – 125 ng/L	Nakayama et al. (2010)
	Ressources en eaux (Etats-Unis)	29	13,5 ng/L	69	< 4 – 39 ng/L	NJDEP (2007)
	Ressources en eaux (Etats-Unis)	201			< 10 – 140 ng/L	Post et al. (2009)
	Rivières (Allemagne)	16	2,3 ng/L	100	0,6 – 5,2 ng/L	Quinete et al. (2009)
	Eaux de surface (Japon)	79	5,2 ng/L	100	0,2 – 456 ng/L	Saito et al. (2004)
	Rivières (Allemagne)	38	6 ng/L	66	< 2 – 48 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
	Rivières (Chine)	17	25 ng/L	100	0,8 – 260 ng/L	So et al. (2007)
PFHpA	Rivières (Espagne)	4	1 ng/L	50	< 0,61 – 3,4 ng/L	Ericson et al. (2008)



	Lac (Italie)	8	0,6 ng/L		0,5 – 0,7 ng/L	Loos et al. (2007)
	Lacs (Etats-Unis)	11	4,8 ng/L	100	1,15 – 12,7 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Rivières (Autriche)	9	< 2,1 ng/L	33	< 2,1 – 3,2 ng/L	Clara et al. (2009)
	Eaux de surface (Etats-Unis)	12		100	0,56 – 10,2 ng/L	Simcik and Dorweiler (2005)
	Rivière (Suisse)	3	1,4 ng/L	100	0,7 – 2,7 ng/L	Huset et al. (2008)
	Rivières (Italie)	23	2,6 ng/L	70	< 1 – 18 ng/L	Loos et al. (2008)
	Rivières (Europe)	122	1 ng/L	64	< 1 – 27 ng/L	Loos et al. (2009)
	Rivières (Europe)	102	2 ng/L	70	< 1 – 3 ng/L	Loos et al. (2010a)
	Eaux souterraines (Europe)	164	1 ng/L	30	< 1 – 21 ng/L	Loos et al. (2010b)
	Rivières (Europe)	30	1,9 ng/L	100	0,2 – 6,7 ng/L	McLachlan et al. (2007)
	Eaux souterraines (Japon)	16	3,6 ng/L	88	< 0,1 – 20 ng/L	Murakami et al. (2009b)
	Rivières (Etats-Unis)	100	38,7 ng/L	56	< 0,2 – 329 ng/L	Nakayama et al. (2007b)
	Rivières (Etats-Unis)	173	2,2 ng/L ^b	69	< 0,02 – 90 ng/L	Nakayama et al. (2010)
	Rivières (Allemagne)	38	< 2 ng/L	11	< 2 – 11 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
	Rivières (Chine)	17	1,1 ng/L	65	< 0,13 – 8,7 ng/L	So et al. (2007)
PFHxA	Rivières (Espagne)	4	< 0,87 ng/L	0	< 0,87 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Lacs (Norvège)	4	1,2 ng/L	100	0,8 – 1,7 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Rivières (Autriche)	9	< 5,9 ng/L	22	< 5,9 – 9,1 ng/L	Clara et al. (2009)
	Rivière (Suisse)	3 ^a	< 10 ng/L	0	< 10 ng/L	Huset et al. (2008)
	Rivières (Europe)	122	4 ng/L	39	< 1 – 109 ng/L	Loos et al. (2009)
	Eaux souterraines (Europe)	164	< 1 ng/L	0	< 1 ng/L	Loos et al. (2010b)
	Rivières (Europe)	30	7,9 ng/L	87	< 0,58 – 34 ng/L	McLachlan et al. (2007)
	Rivières (Etats-Unis)	100	7,4 ng/L	44	< 0,2 – 23 ng/L	Nakayama et al. (2007b)
	Rivières (Etats-Unis)	173	1,6 ng/L ^b	70	< 0,02 – 53 ng/L	Nakayama et al. (2010)
	Rivières (Allemagne)	38	5,4 ng/L	32	< 2 – 77 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
	Rivières (Chine)	17	0,7 ng/L	82	< 0,13 – 5,3 ng/L	So et al. (2007)
PFPeA	Rivières (Etats-Unis)	167	0,7 ng/L ^b	41	< 0,02 – 32 ng/L	Nakayama et al. (2010)
	Rivières (Allemagne)	38	2,9 ng/L	21	< 2 – 42 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
PFBA	Rivières (Etats-Unis)	167	2,7 ng/L ^b	77	< 0,02 – 458 ng/L	Nakayama et al. (2010)
	Rivières (Allemagne)	38	< 2 ng/L	16	< 2 – 3 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
FOSA	Rivières (Espagne)	4	< 0,19 ng/L	25	< 0,19 – 0,2 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Lacs (Norvège)	4	< 0,05 ng/L	0	< 0,05 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Lacs (Etats-Unis)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 0,47 ng/L	Kim and Kannan (2007)



	Rivières (Japon)	5	< 3,7 ng/L	0	< 3,7 ng/L	Senthilkumar et al. (2007)
	Rivières (Autriche)	9	< 1,4 ng/L	0	< 1,4 ng/L	Clara et al. (2009)
	Lacs (Etats-Unis)	16	0,9 ng/L	88	< 0,3 – 2,3 ng/L	Boulanger et al. (2004)
	Rivière (Suisse)	3 ^a	< 24 ng/L	0	< 24 ng/L	Huset et al. (2008)
	Eaux souterraines (Japon)	16	0,2 ng/L	38	< 0,1 – 0,49 ng/L	Murakami et al. (2009b)
	Rivières (Chine)	17	0,06 ng/L	76	< 0,005 – 0,34 ng/L	So et al. (2007)
FOSAA	Lacs (Etats-Unis)	16	0,5 ng/L	38	< 0,2 – 6,5 ng/L	Boulanger et al. (2004)
N-EtFOSAA	Lacs (Etats-Unis)	16	6,6 ng/L	94	< 0,3 – 11 ng/L	Boulanger et al. (2004)
N-EtFOSA	Rivières (Autriche)	9	< 1,9 ng/L	0	< 1,9 ng/L	Clara et al. (2009)
	Lacs (Etats-Unis)	16	< 0,6 ng/L	0	< 0,6 ng/L	Boulanger et al. (2004)
N-EtFOSE	Lacs (Etats-Unis)	16	< 2,2 ng/L	0	< 2,2 ng/L	Boulanger et al. (2004)
6:2 FTS	Lacs (Etats-Unis)	11	0,35 ng/L		< 0,25 – 1,46 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Rivière (Suisse)	3 ^a	< 13 ng/L	0	< 13 ng/L	Huset et al. (2008)
8:2 FTS	Lacs (Etats-Unis)	2	< 0,25 ng/L	50	< 0,25 – 0,32 ng/L	Kim and Kannan (2007)

a : échantillon moyen hebdomadaire

b : médiane

6.2. CONCENTRATION DANS LES EAUX POTABLES ET CONDITIONNEES

Il existe peu de données sur ces catégories d'eau. Les eaux embouteillées sont généralement exemptes de PFC. Dans leur étude sur des eaux du robinet de divers pays (Chine, Japon, Inde, Canada et Etats Unis), Mak et al. (2009) ont recherché quinze PFC. La somme totale de ces PFC n'a jamais dépassé les 130 ng/L. Les plus fortes teneurs individuelles ont été obtenues pour le PFOA (78 ng/L) et le PFHxS (81 ng/L).

En étudiant diverses filières de potabilisation (filtration sur sable + désinfection, filtration sur sable + charbon actif + désinfection, filtration sur sable + ozonation + charbon actif + désinfection), Takagi et al. (2008) ont observé que le taux d'élimination moyen du PFOA et du PFOS était inférieur à 50%. Les charbons actifs offriraient une bonne élimination des PFC, mais seulement dans les premiers mois d'usage. Toujours dans cette même étude, il a été parfois observé des concentrations plus importantes en eau traitée qu'en eau brute. Ce phénomène serait lié à la dégradation de précurseurs de PFC au cours du traitement de potabilisation. Dirk Skutlarek pense également que l'efficacité des charbons actifs est limitée pour certains PFC (Schaefer (2006)).

Selon Wilhelm et al. (2010), les PFC à chaîne perfluorée courte (C4 à C7) seraient plus difficiles à éliminer que les autres, même avec une filtration sur charbon actif. Le PFOA serait lui mieux retenu par les charbons actifs (Wilhelm et al. (2008)). Il existe quelques études qui ont étudié spécifiquement les capacités du charbon actif (Hansen et al. (2010), Yu et al. (2009b), Ochoa-Herrera and Sierra-Alvarez (2008)). On peut reprocher à certaines de ces études d'avoir travaillé avec des concentrations de l'ordre du mg/L, peu en rapport avec les situations rencontrées sur le terrain (Yu et al. (2009b) et Ochoa-Herrera and Sierra-Alvarez (2008)). Hansen et al. (2010) qui ont travaillé avec des teneurs plus en conformité avec des cas réels ont montré que le charbon actif en grain était en moins performant que



celui en poudre. Ils ont également mis en évidence que le pourcentage adsorbé diminuait avec la taille de la chaîne perfluorée, les PFC les plus petits étant les plus mal retenus. La mauvaise rétention du PFBA par les charbons actifs a été signalée dans un rapport du Département de la Santé du Minnesota (MDH (2008a)).

Une étude conduite en Italie sur une filière (filtre à sable + chloration) a montré que ce type de traitement de potabilisation était inefficace pour arrêter les PFC (Loos et al. (2007)).

Aux États-Unis, Quiñones and Snyder (2009) ont étudié l'efficacité de 7 usines de potabilisation différentes, vis à vis de 8 PFC. Ils ont observé une différence notable des teneurs en PFC entre l'eau brute et l'eau traitée, uniquement sur une filière utilisant un traitement membranaire. Dans leur publication sur la nanofiltration, Steinle-Darling and Reinhard (2008) ont trouvé des pourcentages de rejection supérieurs ou égaux à 95% pour la majorité des 15 PFC étudiés. Seuls le PFPeA et le FOSA présentaient des rejections plus faibles. Le premier avait un taux de réjection de 72%, certainement en raison de sa petite taille, et le second avait un taux de réjection variant de 42 à 98,5% en fonction du type de membrane. Pour ce dernier composé, ces auteurs pensent que sa neutralité électrostatique pourrait expliquer cette mauvaise réjection.

Tang et al. (2006) ont montré que l'osmose inverse pouvait être un moyen d'éliminer le PFOS des rejets des industries de l'électronique (réjection d'au moins 99%), à condition que certains solvants présents soient préalablement retirés.

De façon générale, les études menées sur ces matrices montrent que l'on retrouve rarement des PFC ayant plus de 8 carbones perfluorés. Les teneurs maximales par composé individualisé ne dépassent jamais les 150 ng/L, les valeurs moyennes se situant autour de quelques ng/L.

En matière de traitement de potabilisation des eaux, les systèmes membranaires semblent offrir une grande efficacité. La capacité des charbons actifs apparaît très controversée. Les filtrations sur sable et la chloration ne sont d'aucune efficacité pour retenir ces composés.

Tableau X : Concentrations en PFC retrouvées dans différentes eaux traitées ou conditionnées

PFC	Site	n	Moyenne	% > LOQ	Etendue	Référence
PFDS	Eau du robinet (Espagne)	4	< 1 ng/L	0	< 1 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 1 ng/L	0	< 1 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du robinet (Chine)	43	< 0,02 ng/L	0	< 0,02 ng/L	Mak et al. (2009)
PFOS	Eau du robinet (Espagne)	4	0,61 ng/L	100	0,39 – 0,87 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,24 ng/L	0	< 0,24 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du robinet (Japon)	26	2,9 ng/L	96	< 0,1 – 22 ng/L	Takagi et al. (2008)
	Eau du robinet (Chine)	43	3,9 ng/L	86	< 0,02 – 11 ng/L	Mak et al. (2009)
	Eau du robinet (Ruhr - Allemagne)	692	15 ng/L ^a	63	< 10 – 100 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du robinet (Möhne - Allemagne)	111	< 10 ng/L ^a	0	< 10 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du Robinet (Italie)	6	8,1 ng/L		6,2 – 9,7 ng/L	Loos et al. (2007)
Eau du Robinet (Allemagne)	7	0,8 ng/L	57	< 0,4 - 2 ng/L	Quinete et al. (2009)	



	Eau du robinet (Etats-Unis)	66	13 ng/L	68	< 1 – 57 ng/L	Quiñones and Snyder (2009)
	Eau du robinet (Japon)	6	3 ng/L	67	< 0,1 – 12 ng/L	Saito et al. (2004)
	Eau du Robinet (Allemagne)	14	< 2 ng/L	14	< 2 – 6 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
PFHxS	Eau du robinet (Espagne)	4	< 0,18 ng/L	50	< 0,18 – 0,28 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,18 ng/L	0	< 0,18 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du robinet (Möhne - Allemagne)	70	< 10 ng/L ^a	0	< 10 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du robinet (Etats-Unis)	66	3,1 ng/L	32	< 1 – 12 ng/L	Quiñones and Snyder (2009)
PFBS	Eau du robinet (Espagne)	4	< 0,27 ng/L	0	< 0,27 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,27 ng/L	0	< 0,27 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du robinet (Ruhr - Allemagne)	184	< 10 ng/L ^a	49	< 10 – 65 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du robinet (Möhne - Allemagne)	70	< 10 ng/L ^a	3	< 10 – 11 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du Robinet (Allemagne)	14	2,9 ng/L	21	< 2 – 20 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
PFDoA	Eau du robinet (Espagne)	4	< 0,34 ng/L	0	< 0,34 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,34 ng/L	0	< 0,34 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du Robinet (Italie)	6	1 ng/L		0,1 – 2,8 ng/L	Loos et al. (2007)
	Eau du robinet (Etats-Unis)	66	< 1 ng/L	0	< 1 ng/L	Quiñones and Snyder (2009)
PFUnA	Eau du robinet (Espagne)	4	< 0,43 ng/L	0	< 0,43 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,43 ng/L	0	< 0,43 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du Robinet (Italie)	6	0,2 ng/L		0,1 – 0,4 ng/L	Loos et al. (2007)
	Eau du robinet (Etats-Unis)	66	< 1 ng/L	9	< 1 – 1,6 ng/L	Quiñones and Snyder (2009)
PFDA	Eau du robinet (Espagne)	4	< 0,82 ng/L	0	< 0,82 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,82 ng/L	0	< 0,82 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du Robinet (Italie)	6	0,2 ng/L		0,1 – 0,3 ng/L	Loos et al. (2007)
	Eau du robinet (Etats-Unis)	66	< 1 ng/L	18	< 1 – 3,3 ng/L	Quiñones and Snyder (2009)
PFNA	Eau du robinet (Espagne)	4	< 0,42 ng/L	25	< 0,42 – 0,52 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,42 ng/L	0	< 0,42 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du Robinet (Italie)	6	0,5 ng/L		0,3 – 0,7 ng/L	Loos et al. (2007)
	Eau du robinet (Etats-Unis)	66	2,2 ng/L	27	< 1 – 9,7 ng/L	Quiñones and Snyder (2009)
PFOA	Eau du robinet (Espagne)	4	2,2 ng/L	100	0,32 – 6,3 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,39 ng/L	25	< 0,39 – 0,67 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du robinet (Japon)	26	22 ng/L	100	2,3 – 84 ng/L	Takagi et al. (2008)
	Eau du robinet (Chine)	43	10 ng/L	100	0,02 – 78 ng/L	Mak et al. (2009)



	Eau du robinet (Ruhr - Allemagne)	692	23 ng/L ^a	93	< 10 – 83 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du robinet (Möhne - Allemagne)	113	< 10 ng/L ^a	27	< 10 – 68 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du Robinet (Italie)	6	2,4 ng/L		1 – 2,9 ng/L	Loos et al. (2007)
	Eau du Robinet (Allemagne)	7	0,9 ng/L	86	< 0,4 - 1,3 ng/L	Quinete et al. (2009)
	Eau du robinet (Etats-Unis)	66	8,4 ng/L	27	< 1 – 30 ng/L	Quiñones and Snyder (2009)
	Eau du robinet (Japon)	6	9,9 ng/L	100	0,12 – 40 ng/L	Saito et al. (2004)
	Eau du Robinet (Allemagne)	14	< 2 ng/L	21	< 2 – 4 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
PFHpA	Eau du robinet (Espagne)	4	0,9 ng/L	50	< 0,61 – 3 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,61 ng/L	0	< 0,61 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du robinet (Chine)	43	? ng/L	83	< 0,02 - ? ng/L	Mak et al. (2009)
	Eau du robinet (Ruhr - Allemagne)	184	< 10 ng/L ^a	2	< 10 – 12 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du robinet (Möhne - Allemagne)	70	< 10 ng/L ^a	14	< 10 – 25 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du Robinet (Italie)	6	0,5 ng/L		0,3 – 0,8 ng/L	Loos et al. (2007)
	Eau du Robinet (Allemagne)	14	< 2 ng/L	0	< 2 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
PFHxA	Eau du robinet (Espagne)	4	< 0,87 ng/L	0	< 0,87 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,87 ng/L	0	< 0,87 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau du robinet (Chine)	43	?	86	< 0,02 – 1,7 ng/L	Mak et al. (2009)
	Eau du robinet (Ruhr - Allemagne)	185	< 10 ng/L ^a	49	< 10 – 40 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du robinet (Möhne - Allemagne)	70	20 ng/L ^a	66	< 10 – 43 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du robinet (Etats-Unis)	66	4 ng/L	47	< 1 – 23 ng/L	Quiñones and Snyder (2009)
	Eau du Robinet (Allemagne)	14	< 2 ng/L	7	< 2 – 9 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
PFPeA	Eau du robinet (Chine)	43	0,72 ng/L	< 50	< 0,4 – 1,8 ng/L	Mak et al. (2009)
	Eau du robinet (Ruhr - Allemagne)	181	10 ng/L ^a	54	< 10 – 36 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du robinet (Möhne - Allemagne)	70	20 ng/L ^a	67	< 10 – 55 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du Robinet (Allemagne)	14	< 2 ng/L	7	< 2 – 4 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
PFBA	Eau du robinet (Chine)	43	? ng/L	60	< 0,4 – 10 ng/L	Mak et al. (2009)
	Eau du robinet (Ruhr - Allemagne)	184	19 ng/L ^a	79	< 10 – 66 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du robinet (Möhne - Allemagne)	70	75 ng/L ^a	91	< 10 – 150 ng/L	Wilhelm et al. (2010)
	Eau du Robinet (Allemagne)	14	< 2 ng/L	0	< 2 ng/L	Skutlarek et al. (2006)
FOSA	Eau du robinet (Espagne)	4	< 0,19 ng/L	0	< 0,19 ng/L	Ericson et al. (2008)
	Eau conditionnée (Espagne)	4	< 0,19 ng/L	0	< 0,19 ng/L	Ericson et al. (2008)

a : médiane



6.3. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX SAUMATRES ET MARINES

Pistocchi and Loos (2009) estiment que pour l'année 2007, l'Europe a déversé dans ses mers côtières 20 tonnes de PFOS et 30 tonnes de PFOA.

Dans les océans, les PFC sont très majoritairement dans la phase dissoute (Ahrens et al. (2009a)), surtout ceux ayant des chaînes perfluorées contenant moins de huit carbones (Ahrens et al. (2010)). Dans leur étude sur une colonne d'eau, Ju et al. (2008) ont trouvé un enrichissement notable en PFOA et PFOS dans la microcouche de surface (interface air/eau). Par comparaison avec les teneurs retrouvées à plus de 30 cm sous la surface, les facteurs de concentration étaient compris entre 24 et 109.

En suivant sur deux années l'évolution des teneurs en PFOS et PFOA dans une baie japonaise, Sakurai et al. (2010) n'ont observé aucune variation temporelle.

Hormis quelques études réalisées certainement sur des baies très polluées, les concentrations retrouvées en mer pour différents PFC restent de l'ordre de quelques ng/L. Il n'en demeure pas moins que la mer constitue probablement l'exutoire final des rejets de ces substances.



Tableaux XI : Concentrations en PFC retrouvées dans différentes eaux saumâtres ou marines

PFC	Site	n	Moyenne	% > LOQ	Etendue	Référence
PFOS	Océan Atlantique	60			< 0,01 – 0,291 ng/L	Ahrens et al. (2009a)
	Côtes chinoises	26	0,31 ng/L	73	< 0,1 – 2,25 ng/L	Ju et al. (2008)
	Côtes japonaises	240	5,5 ng/L ^a		0,78 – 17 ng/L	Sakurai et al. (2010)
	Côtes asiatiques	40		100	0,02 – 12 ng/L	So et al. (2004)
	Côtes japonaises	20	3,2 ng/L	85	< 0,017 – 25,1 ng/L	Yamashita et al. (2004)
	Côtes japonaises	4	1360 ng/L	100	13 – 2880 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
	Côtes japonaises	23	< 9 ng/L	36	< 9 – 59 ng/L	Taniyasu et al. (2003)
	Côtes taïwanaises	2	78 ng/L	100	60 – 95 ng/L	Tseng et al. (2006)
	Europe du Nord	11	2,3 ng/L	91	< 0,25 – 21,7 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
PFHxS	Côtes asiatiques	40		90	< 0,005 – 1,8 ng/L	So et al. (2004)
	Côtes japonaises	20	0,66 ng/L	65	< 0,001 – 5,6 ng/L	Yamashita et al. (2004)
	Côtes japonaises	4	48 ng/L	100	2 – 96 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
	Côtes japonaises	23	< 11 ng/L	0	< 11 ng/L	Taniyasu et al. (2003)
	Europe du Nord	11	0,6 ng/L	91	< 0,08 – 4,39 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
PFBS	Océan Atlantique	60			< 0,002 – 0,060 ng/L	Ahrens et al. (2009a)
	Côtes asiatiques	40		90	< 0,005 – 0,62 ng/L	So et al. (2004)
	Côtes japonaises	4	< 0,32 ng/L	25	< 0,32 – 0,51 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
	Côtes japonaises	23	< 60 ng/L	0	< 60 ng/L	Taniyasu et al. (2003)
	Côtes taïwanaises	2	525 ng/L	100	130 – 920 ng/L	Tseng et al. (2006)
	Europe du Nord	11	0,3 ng/L	82	< 0,03 – 0,93 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
PFDoA	Côtes japonaises	4	< 1,5 ng/L	0	< 1,5 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
PFUnA	Côtes japonaises	4	29 ng/L	100	0,6 – 58 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
PFDA	Côtes japonaises	4	5,9 ng/L	50	< 0,5 – 12 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
	Côtes taïwanaises	2	60 ng/L	100	51 – 69 ng/L	Tseng et al. (2006)
PFNA	Océan Atlantique	60			< 0,005 – 107 ng/L	Ahrens et al. (2009a)
	Côtes asiatiques	40		90	< 0,02 – 0,69 ng/L	So et al. (2004)
	Côtes japonaises	4	161 ng/L	100	7 – 343 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
	Europe du Nord	11	0,2 ng/L	73	< 0,1 – 0,84 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
PFOA	Océan Atlantique	60			< 0,004 – 0,229 ng/L	Ahrens et al. (2009a)
	Côtes chinoises	26	2,65 ng/L	100	0,17 – 37,6 ng/L	Ju et al. (2008)



	Côtes japonaises	240	16 ng/L ^a		2,7 – 63 ng/L	Sakurai et al. (2010)
	Côtes asiatiques	40		100	0,24 – 16 ng/L	So et al. (2004)
	Côtes japonaises	20	25,2 ng/L	100	0,015 – 192 ng/L	Yamashita et al. (2004)
	Côtes japonaises	4	49 ng/L	100	35 – 64 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
	Côtes taïwanaises	2	200 ng/L	100	130 – 270 ng/L	Tseng et al. (2006)
	Europe du Nord	11	5,5 ng/L	100	3,53 - 8,48 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
PFHpA	Océan Atlantique	60			< 0,006 – 0,104 ng/L	Ahrens et al. (2009a)
	Côtes japonaises	4	6 ng/L	100	1,6 – 10,6 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
PFHxA	Océan Atlantique	60			< 0,006 – 0,127 ng/L	Ahrens et al. (2009a)
	Côtes japonaises	4	4,5 ng/L	25	< 1,5 – 18 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
	Europe du Nord	11	1,5 ng/L	100	0,61 – 4,35 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
PFPeA	Côtes japonaises	4	9,9 ng/L	50	< 7 – 32,3 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
PFBA	Côtes japonaises	4	< 7 ng/L	25	< 7 - 9 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
FOSA	Côtes asiatiques	40		90	< 0,005 – 0,07 ng/L	So et al. (2004)
	Côtes japonaises	11	0,002 ng/L	64	< 0,001 – 0,004 ng/L	Yamashita et al. (2004)
	Côtes japonaises	4	183 ng/L	100	0,3 – 380 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
	Europe du Nord	11	< 0,05 ng/L	9	< 0,05 – 0,07 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Océan Atlantique	60			< 0,017 – 0,307 ng/L	Ahrens et al. (2009a)
8:2 FTCA	Côtes japonaises	4	< 7 ng/L	0	< 7 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
8:2 FTUCA	Côtes japonaises	4	< 0,3 ng/L	0	< 0,3 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
8:2 FTOH	Côtes japonaises	4	< 30 ng/L	0	< 30 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
N-EtFOSA	Côtes japonaises	4	< 0,3 ng/L	0	< 0,3 ng/L	Taniyasu et al. (2005)
∑ PFC	Côtes japonaises	6	34 ng/L	100	16,7 – 42,3 ng/L	Ahrens et al. (2010)

a : Médiane

6.4. CONCENTRATIONS DANS LES SEDIMENTS ET LES MATIERES EN SUSPENSION (MES)

L'occurrence des PFC dans les sédiments a fait l'objet d'un petit nombre d'études. Les concentrations les plus élevées ont été observées pour le PFOS (11 ng/g sec), le FOSA (6,5 ng/g sec) et le PFOA (6,3 ng/g sec). Les fréquences de détection sont relativement faibles, comparativement à la fraction dissoute. Celles du PFOS et du PFOA sont en général supérieures à celles des autres composés recherchés.



Tableau XII : Concentrations en PFC retrouvées dans différents sédiments

PFC	Site	n	Moyenne	% > LOQ	Etendue	Référence
PFDS	Sédiments (Autriche)	19	< 0,17 ng/g sec	0	< 0,17 ng/g sec	Clara et al. (2009)
	Sédiments (Etats-Unis)	17	< 0,4 ng/g sec	41	< 0,4 – 2,7 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Sédiments (Suède)	9	< 0,08 ng/g	22	< 0,08 – 0,1 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
PFOS	Sédiments (Autriche)	19	< 0,94 ng/g sec	0	< 0,94 ng/g sec	Clara et al. (2009)
	Sédiments (Europe du Nord)	18	0,22 ng/g	61	< 0,05 – 1,01 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Sédiments (Pays-Bas)	19		100	0,5 – 8,7 ng/g sec	Kwadijk et al. (2010)
	Sédiments (Japon)	9	2,4 ng/g sec	33	< 2,2 – 11 ng/g sec	Senthilkumar et al. (2007)
	Sédiments (Etats-Unis)	17	0,9 ng/g sec	65	< 0,4 – 3,76 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Sédiments (Suède)	9	0,4 ng/g	56	< 0,2 – 1,6 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Sédiments (Chine)	22	0,54 ng/g sec	59	< 0,12 – 3,1 ng/g sec	Bao et al. (2010)
	PFHxS	Sédiments (Europe du Nord)	18	0,013 ng/g	44	< 0,007 – 0,05 ng/g
	Sédiments (Japon)	9	< 1,6 ng/g sec	0	< 1,6 ng/g sec	Senthilkumar et al. (2007)
	Sédiments (Etats-Unis)	17	< 0,2 ng/g sec	0	< 0,02 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Sédiments (Suède)	9	< 0,3 ng/g	0	< 0,3 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
PFBS	Sédiments (Pays-Bas)	19		58	< 0,1 – 13 ng/g sec	Kwadijk et al. (2010)
	Sédiments (Japon)	9	< 1,1 ng/g sec	0	< 1,1 ng/g sec	Senthilkumar et al. (2007)
	Sédiments (Suède)	9	< 0,2 ng/g	0	< 0,2 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Sédiments (Chine)	22	< 0,1 ng/g sec	36	< 0,1 – 0,35 ng/g sec	Bao et al. (2010)
PFDoA	Sédiments (Autriche)	19	< 0,13 ng/g sec	37	< 0,13 – 0,45 ng/g sec	Clara et al. (2009)
	Sédiments (Etats-Unis)	17	< 0,2 ng/g sec	29	< 0,2 – 0,58 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Sédiments (Japon)	9	0,7 ng/g sec	56	< 0,2 – 2,4 ng/g sec	Senthilkumar et al. (2007)
	Sédiments (Chine)	22	< 0,09 ng/g sec	5	< 0,09 – 0,1 ng/g sec	Bao et al. (2010)
PFUnA	Sédiments (Autriche)	19	0,25 ng/g sec	63	< 0,08 – 0,84 ng/g sec	Clara et al. (2009)
	Sédiments (Etats-Unis)	17	< 0,2 ng/g sec	12	< 0,2 – 0,4 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Sédiments (Suède)	9	< 2,6 ng/g	0	< 2,6 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
PFDA	Sédiments (Autriche)	19	< 0,2 ng/g sec	37	< 0,2 – 0,72 ng/g sec	Clara et al. (2009)
	Sédiments (Etats-Unis)	17	0,2 ng/g sec	82	< 0,2 – 1,11 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Sédiments (Suède)	9	< 3,7 ng/g	0	< 3,7 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Sédiments (Chine)	22	< 0,09 ng/g sec	5	< 0,09 – 0,11 ng/g sec	Bao et al. (2010)
PFNA	Sédiments (Autriche)	19	< 0,22 ng/g sec	42	< 0,22 – 0,69 ng/g sec	Clara et al. (2009)



	Sédiments (Europe du Nord)	18	0,02 ng/g	33	< 0,01 – 0,09 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Sédiments (Pays-Bas)	19		100	0,1 – 5,7 ng/g sec	Kwadijk et al. (2010)
	Sédiments (Etats-Unis)	17	< 0,2 ng/g sec	12	< 0,2 – 0,24 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Sédiments (Suède)	9	< 3,7 ng/g	0	< 3,7 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
PFOA	Sédiments (Autriche)	19	0,74 ng/g sec	89	< 0,13 – 2,8 ng/g sec	Clara et al. (2009)
	Sédiments (Europe du Nord)	18	< 0,2 ng/g sec	11	< 0,2 – 0,31 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Sédiments (Pays-Bas)	19		100	0,3 – 6,3 ng/g sec	Kwadijk et al. (2010)
	Sédiments (Japon)	9	1,2 ng/g sec	56	< 0,1 – 3,9 ng/g sec	Senthilkumar et al. (2007)
	Sédiments (Etats-Unis)	17	0,23 ng/g sec	82	< 0,1 – 0,63 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
	Sédiments (Suède)	9	< 3,9 ng/g	0	< 3,9 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
	Sédiments (Chine)	22	0,3 ng/g sec	100	0,09 – 0,64 ng/g sec	Bao et al. (2010)
PFHpA	Sédiments (Autriche)	19	1,06 ng/g sec	100	0,09 – 5,1 ng/g sec	Clara et al. (2009)
	Sédiments (Suède)	9	< 5 ng/g	0	< 5 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
PFHxA	Sédiments (Autriche)	19	1,2 ng/g sec	100	0,19 – 4,6 ng/g sec	Clara et al. (2009)
	Sédiments (Europe du Nord)	18	0,05 ng/g	44	< 0,01 – 0,16 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Sédiments (Suède)	9	< 7,1 ng/g	0	< 7,1 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
PFBA	Sédiments (Suède)	9	< 8,4 ng/g	0	< 8,4 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
N-EtFOSA	Sédiments (Autriche)	19	< 0,27 ng/g sec	0	< 0,27 ng/g sec	Clara et al. (2009)
N-EtFOSAA	Sédiments (Etats-Unis)	17	0,52 ng/g sec	41	< 0,24 – 3,94 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
N-MeFOSAA	Sédiments (Etats-Unis)	17	0,33 ng/g sec	71	< 0,24 – 1,67 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
FOSA	Sédiments (Autriche)	19	< 0,15 ng/g sec	0	< 0,15 ng/g sec	Clara et al. (2009)
	Sédiments (Europe du Nord)	18	< 0,018 ng/g	0	< 0,018 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Sédiments (Japon)	9	1,7 ng/g sec	44	< 1,5 – 6,5 ng/g sec	Senthilkumar et al. (2007)
	Sédiments (Suède)	9	< 0,1 ng/g	0	< 0,1 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
FOSAA	Sédiments (Etats-Unis)	17	< 0,12 ng/g sec	35	< 0,12 – 1,12 ng/g sec	Higgins et al. (2005)
6:2 FTS	Sédiments (Suède)	9	< 1,1 ng/g	0	< 1,1 ng/g	Woldegiorgis et al. (2006)
∑ PFC	Sédiments marins (Japon)				0,29 – 0,36 ng/g	Ahrens et al. (2010)
	MES marines (Japon)				6,4 – 15,1 ng/g	Ahrens et al. (2010)

Sauf indication contraire les concentrations sont exprimées en poids de matière humide



6.5. CONCENTRATIONS DANS LES PRÉCIPITATIONS

Scott et al. (2006) ont établi une relation entre la présence de PFC dans les précipitations et le trajet des masses d'air au dessus de zones très urbanisées. De façon générale, les concentrations retrouvées dans les diverses études sont relativement faibles (< 10 ng/L), avec cependant quelques valeurs extrêmes (89 ng/L en PFOA par exemple). La détection de PFC dans les précipitations est assez fréquente. Hormis quelques composés (PFDS et 10:2 FTUCA par exemple), on peut retrouver une grande variété de substances perfluorées. Récemment, Kwok et al. (2010) ont trouvé dans tous leurs échantillons du PFPrA (acide perfluoropropanoïque) à des teneurs comprises entre 0,3 et 45 ng/L. Ces mêmes auteurs n'ont observé aucune variation saisonnière des teneurs en PFC dans les précipitations.

La présence de PFC dans les précipitations semble maintenant bien caractérisée. Une grande variété de composés a été détectée. Les teneurs maximales ont été enregistrées pour le PFOA (89 ng/L), le PFPrA (45 ng/L) et le PFHxA (42 ng/L).

Tableau XIII : Concentrations en PFC retrouvées dans les précipitations

PFC	Site	n	Moyenne	% > LOQ	Etendue	Référence
PFDS	Albany (NY)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 0,41 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Suède	9	< 0,12 ng/L	0	< 0,12 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
PFOS	Europe du Nord	6	1,55 ng/L	100	0,24 – 2,97 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Albany (NY)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 1,5 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Suède	9	2,4 ng/L	100	0,22 – 7,7 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Japon	4	0,5 ng/L	100	0,1 – 1 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,3 ng/L	72	< 0,1 – 4,2 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFHxS	Europe du Nord	6	0,25 ng/L	67	< 0,07 – 0,59 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Albany (NY)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 0,36 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Suède	9	0,3 ng/L	44	< 0,23 – 1,3 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	< 0,05 ng/L	0	< 0,05 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFBS	Europe du Nord	6	< 0,03 ng/L	0	< 0,03 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Suède	9	< 0,4 ng/L	11	< 0,4 – 1,5 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,3 ng/L	16	< 0,05 – 3,1 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFDoA	Albany (NY)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 0,71 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Japon	4	0,2 ng/L	100	0,1 – 0,2 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,06 ng/L	42	< 0,05 – 0,62 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFUnA	Albany (NY)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 0,86 ng/L	Kim and Kannan (2007)



	Suède	9	< 4,8 ng/L	0	< 4,8 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Japon	4	0,6 ng/L	100	0,3 – 0,7 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,3 ng/L	64	< 0,25 – 2,1 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFDA	Albany (NY)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 1,14 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Suède	11	< 10 ng/L	0	< 10 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Japon	4	0,7 ng/L	100	0,5 – 0,8 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,25 ng/L	90	< 0,05 – 2,1 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFNA	Europe du Nord	6	1,01 ng/L	100	0,63 – 1,41 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Albany (NY)	11	1,04 ng/L		< 0,25 – 3,48 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Suède	9	< 4,2 ng/L	0	< 4,2 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Amérique du Nord	196		66	< 0,1 – 77 ng/L	Scott et al. (2006)
	Japon	4	2,2 ng/L	100	1 – 4,2 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	1,1 ng/L	92	< 0,06 – 17,5 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFOA	Europe du Nord	6	13,2 ng/L	100	8,23 – 16,8 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Albany (NY)	11	2,15 ng/L		< 0,75 – 7,27 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Suède	9	< 6,6 ng/L	11	< 6,6 – 13 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Amérique du Nord	196		79	< 0,1 – 89 ng/L	Scott et al. (2006)
	Japon	4	1,9 ng/L	100	1 – 3,8 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	1,4 ng/L	92	< 0,05 – 11 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFHpA	Albany (NY)	11	0,56 ng/L		< 0,25 – 2,32 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Suède	9	< 2,9 ng/L	0	< 2,9 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Amérique du Nord	196		72	< 0,1 – 31 ng/L	Scott et al. (2006)
	Japon	4	1,3 ng/L	100	0,5 – 3,1 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	1,1 ng/L	87	< 0,25 – 15,7 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFHxA	Europe du Nord	6	1,35 ng/L	100	0,81 – 1,97 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Suède	9	< 7,3 ng/L	0	< 7,3 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Amérique du Nord	196		74	< 0,1 – 42 ng/L	Scott et al. (2006)
	Japon	4	1,4 ng/L	100	0,5 – 2,8 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,65	82	< 0,25 – 4,2 ng/L	Kwok et al. (2010)
PFPeA	Amérique du Nord	196		75	< 0,1 – 39 ng/L	Scott et al. (2006)
	Japon	4	0,7 ng/L	100	0,2 – 1,1 µg/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,43 ng/L		< 0,05 – 5 ng/L	Kwok et al. (2010)



PFBA	Suède	9	< 5,8 ng/L	0	< 5,8 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Amérique du Nord	196		77	< 0,1 – 26 ng/L	Scott et al. (2006)
	Japon	4	1,5 ng/L	100	0,8 – 2,2 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,8 ng/L	42	< 0,05 – 17,3 ng/L	Kwok et al. (2010)
FOSA	Europe du Nord	6	0,06 ng/L	67	< 0,05 – 0,14 ng/L	Kallenborn et al. (2004)
	Albany (NY)	11	< 0,25 ng/L	0	< 0,25 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Suède	9	< 0,2 ng/L	33	< 0,2 – 0,31 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
	Japon	4	0,12 ng/L	100	< 0,1 – 0,17 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	0,06 ng/L	61	< 0,05 – 0,31 ng/L	Kwok et al. (2010)
6:2 FTS	Albany (NY)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 0,41 ng/L	Kim and Kannan (2007)
	Suède	9	< 1,6 ng/L	33	< 1,6 – 5,9 ng/L	Woldegiorgis et al. (2006)
8:2 FTS	Albany (NY)	11	< 0,25 ng/L		< 0,25 – 3,2 ng/L	Kim and Kannan (2007)
8:2 FTCA	Amérique du Nord	147		31	< 0,07 – 8,6 ng/L	Scott et al. (2006)
	Japon	4	1,5 ng/L	100	1 – 1,9 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
10:2 FTCA	Amérique du Nord	147		15	< 0,07 – 1,3 ng/L	Scott et al. (2006)
8:2 FTUCA	Amérique du Nord	147		31	< 0,07 – 0,9 ng/L	Scott et al. (2006)
	Japon	4	< 0,1 ng/L	25	< 0,1 – 0,2 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	< 0,05 ng/L	10	< 0,05 – 2,04 ng/L	Kwok et al. (2010)
10:2 FTUCA	Amérique du Nord	147		6	< 0,07 – 0,8 ng/L	Scott et al. (2006)
	Japon	3	< 0,1 ng/L	0	< 0,1 ng/L	Taniyasu et al. (2008)
N-EtFOSAA	Japon, USA, Chine, Inde, France	52	< 0,25 ng/L	26	< 0,25 – 1,3 ng/L	Kwok et al. (2010)

6.6. CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES

Dreyer et al. (2009) ont réalisé une étude complète permettant de connaître les concentrations d'un grand nombre de PFC en différents points du globe. Ainsi, la teneur totale en PFC de la phase gazeuse passe de 4,5 pg/m³ dans l'Océan Australe à 335 pg/m³ au niveau de l'Europe. La concentration totale en PFC décroît lorsqu'on s'éloigne des continents et elle est significativement plus faible dans l'hémisphère sud. Le 8:2 FTOH est le composé observé en plus forte concentration (entre 1,8 et 130 pg/m³).

Des concentrations en FTOH (6:2 FTOH, 8:2 FTOH et 10:2 FTOH) et sulfonamides (N-MeFOSE, N-EtFOSE et N-EtFOSA) ont été mesurées en différents points des Etats-Unis entre 22 - 403 pg/m³ et entre 11 - 165 pg/m³, respectivement (Stock et al. (2004)).

Kim and Kannan (2007) ont détecté des PFCA et des PFAS dans l'air d'une ville nord américaine, avec des teneurs en PFOA et en PFOS comprises entre 0,76 - 6,53 pg/m³ et 0,35 – 3 pg/m³, respectivement.



La présence de fluoro-télomères dans l'air a été confirmée par quelques études. Les transports atmosphériques constituent donc une autre voie d'entrée de ces composés dans l'environnement et permet d'expliquer la contamination de zones éloignées de toute activité humaine.

Tableau XIV : Concentrations en PFC retrouvées dans l'atmosphère

PFC	Site	n	Moyenne	% > LOQ	Etendue	Référence
FOSA	Albany (NY)	8	0,35 pg/m ³		< 0,12 – 2,26 pg/m ³	Kim and Kannan (2007)
N-MeFOSE	Toronto (centre ville)	4	101 pg/m ³		86-123	Martin et al. (2002)
	Canada ?	2	24 pg/m ³	100	16 – 32 pg/m ³	Shoeib et al. (2004)
	Long Point (Ontario)	2	35 pg/m ³	100	34 – 36 pg/m ³	Martin et al. (2002)
N-EtFOSE	Toronto (centre ville)	4	105 pg/m ³		51 – 393 pg/m ³	Martin et al. (2002)
	Canada ?	2	9 pg/m ³	100	8 – 10 pg/m ³	Shoeib et al. (2004)
	Long Point (Ontario)	2	76 pg/m ³	100	68 – 85 pg/m ³	Martin et al. (2002)
N-EtFOSA	Toronto (centre ville)	2	14 pg/m ³			Martin et al. (2002)
4:2 FTOH	Toronto (centre ville)	4	< 0,4 pg/m ³	0	< 0,4 pg/m ³	Martin et al. (2002)
	Long Point (Ontario)	2	< 0,4 pg/m ³	0	< 0,4 pg/m ³	Martin et al. (2002)
6:2 FTOH	Toronto (centre ville)	4	87 pg/m ³		30 – 196 pg/m ³	Martin et al. (2002)
	Long Point (Ontario)	2	29 pg/m ³	100	16 – 41 pg/m ³	Martin et al. (2002)
8:2 FTOH	Toronto (centre ville)	4	55 pg/m ³		9 – 123 pg/m ³	Martin et al. (2002)
	Albany (NY)	8	29 pg/m ³			Kim and Kannan (2007)
	Long Point (Ontario)	2	32 pg/m ³	100	25 – 40 pg/m ³	Martin et al. (2002)
10:2 FTOH	Toronto (centre ville)	4	29 pg/m ³		7 – 46 pg/m ³	Martin et al. (2002)
	Long Point (Ontario)	2	17 pg/m ³	100	15 – 20 pg/m ³	Martin et al. (2002)

6.7. CONCENTRATIONS DANS LE BIOTE AQUATIQUE

Les premières données d'occurrence du PFOS dans le biote ont été publiées par Giesy and Kannan (2001).

Furdui et al. (2007) ont analysé la teneur en 9 PFCA, 3 PFAS, FOSA, 8:2 FTUCA, et 10:2 FTUCA de truites des Grands Lacs (Supérieur, Michigan, Huron, Érié et Ontario). Le composé retrouvé en plus forte concentration était le PFOS (4,8-121 ng/g). Pour les PFCA, les composés apportant une contribution significative sont le PFOA, le PFNA, le PFDA, le PFUnA, et le PFTrA.



Chez certaines espèces (Ahrens et al. (2009b), Furdui et al. (2008), O'Connell et al. (2010)), on a pu constater sur ces dix dernières années une décroissance des teneurs en certains PFC, notamment ceux possédant des chaînes perfluorées à 5-8 carbones. Cette tendance s'expliquerait par la substitution de ces produits par des composés ayant moins de carbones perfluorés, qui sont aussi moins bioaccumulables. Cependant, les teneurs des composés possédant plus de 8 carbones resteraient stables chez les phoques (Ahrens et al. (2009b)).

Les résultats de quelques études sur diverses espèces ont été compilés dans le tableau XV.

Les composés possédant des chaînes perfluorées longues ($C \geq 6$) sont les substances les plus bio-accumulées. Le PFOS est dans bien des études la substance retrouvée en plus forte concentration. C'est dans le foie et le sang, que se concentrent les PFC.

Tableau XV : Concentrations en PFC retrouvées dans le biote aquatique

PFC	Biote	n	Moyenne	% > LOQ	Etendue	Référence
PFDoA	Sang de morues (Baltique)	18	260 ng/L	100	50 – 910 ng/L	Falandysz et al. (2006)
	Foie de poissons (Japon)	5	< 11 ng/g	0	< 11 ng/g	Senthilkumar et al. (2007)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46	0,7 ng/g	100	0,4 – 1 ng/g	Furdui et al. (2007)
PFUnA	Sang de morues (Baltique)	18	1,6 µg/L	100	0,1 – 3,8 µg/L	Falandysz et al. (2006)
	Chair de fruits de mer (Chine)	27	0,31 ng/g	59	< 0,25 – 0,93 ng/g	Gulkowska et al. (2006)
	Chair de mollusques (Chine)	137	< 0,5 ng/g sec	17	< 0,5 – 1,7 ng/g sec	Pan et al. (2010)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46	1,9 ng/g	100	0,7 – 3,5 ng/g	Furdui et al. (2007)
PFDA	Sang de morues (Baltique)	18	950 ng/L	100	50 – 1800 ng/L	Falandysz et al. (2006)
	Chair de fruits de mer (Chine)	27	< 0,25 ng/g	7	< 0,25 – 0,3 ng/g	Gulkowska et al. (2006)
	Foie de poissons (Taïwan)	2	435 ng/g sec	100	390 – 480 ng/g sec	Tseng et al. (2006)
	Chair de mollusques (Chine)	137	< 0,5 ng/g sec	18	< 0,5 - 3,4 ng/g sec	Pan et al. (2010)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46	2,1 ng/g	100	0,7 – 4,9 ng/g	Furdui et al. (2007)
PFNA	Foie d'ours polaire	7	110 ng/g			Ellis et al. (2004)
	Foie de loutres en Californie	80	2,1 ng/g	24	< 1 – 16 ng/g	Kannan et al. (2006)
	Sang de morues (Baltique)	18	1,2 µg/L	100	0,1 – 2,1 µg/L	Falandysz et al. (2006)
	Brochets (Europe du Nord)	9	2,7 ng/g	100	1,1 – 6,1 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Chair de fruits de mer (Chine)	27	< 0,25 ng/g	11	< 0,25 – 0,61 ng/g	Gulkowska et al. (2006)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46	1,7 ng/g	100	0,6 – 2,9 ng/g	Furdui et al. (2007)
PFOA	Foie d'ours polaire	7	10 ng/g			Ellis et al. (2004)
	Foie de loutres en Californie	80	60 ng/g	82	< 5 – 147 ng/g	Kannan et al. (2006)
	Sang de morues (Baltique)	18	200 ng/L	100	50 – 700 ng/L	Falandysz et al. (2006)
	Brochets (Europe du Nord)	9	< 0,6 ng/g	22	< 0,6 – 1,4 ng/g	Kallenborn et al. (2004)



	Foie de poissons (Japon)	5	< 2,5 ng/g	20	< 2,5 – 10 ng/g	Senthilkumar et al. (2007)
	Foie de poissons (Etats-Unis)	24	3,1 ng/g		< 1,5 – 6,1 ng/g	Sinclair et al. (2006)
	Foie de poissons (Taïwan)	2	230 ng/g sec	100	120 – 340 ng/g sec	Tseng et al. (2006)
	Chair de fruits de mer (Chine)	27	0,27 ng/g	56	< 0,25 – 1,7 ng/g	Gulkowska et al. (2006)
	Chair de mollusques (Chine)	137	6,4 ng/g sec	72	< 0,5 – 126 ng/g sec	Pan et al. (2010)
	Foie de poissons (Allemagne)	2	2 ng/g	100	1,8 – 2,2 ng/g	Quinete et al. (2009)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46	2 ng/g	100	1,1 – 4,4 ng/g	Furdui et al. (2007)
PFHpA	Sang de morues (Baltique)	18	120 ng/L		< 50 – 740 ng/L	Falandysz et al. (2006)
	Brochets (Europe du Nord)	9	< 0,3 ng/g	11	< 0,3 – 0,41 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Chair de fruits de mer (Chine)	27	< 0,25 ng/g	4	< 0,25 – 0,41 ng/g	Gulkowska et al. (2006)
	Chair de mollusques (Chine)	137	0,7 ng/g sec	45	< 0,5 – 5 ng/g sec	Pan et al. (2010)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46		< 60	< 0,02 – 1,43 ng/g	Furdui et al. (2007)
PFHxA	Sang de morues (Baltique)	18	170 ng/L		< 50 – 690 ng/L	Falandysz et al. (2006)
	Brochets (Europe du Nord)	9	< 0,5 ng/g	11	< 0,5 – 1,1 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Chair de fruits de mer (Chine)	27	< 0,25 ng/g	4	< 0,25 – 0,29 ng/g	Gulkowska et al. (2006)
PFDS	Brochets Europe du Nord	9	5,2 ng/g	100	2,4 – 9 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46	3,3 ng/g	100	0,7 – 9,8 ng/g	Furdui et al. (2007)
PFOS	Foie de loutres en Californie	80	55 ng/g	99	< 1 – 884 ng/g	Kannan et al. (2006)
	Sang de morues (Baltique)	18	17 µg/L	100	6,1 – 52 µg/L	Falandysz et al. (2006)
	Brochets (Europe du Nord)	9	298 ng/g	100	24 – 551 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Anguilles (Pays-Bas)	21		100	7 – 58 ng/g	Kwadijk et al. (2010)
	Foie de poissons (Japon)	5	< 8,7 ng/g	0	< 8,7 ng/g	Senthilkumar et al. (2007)
	Foie de poissons (Etats-Unis)	24	72 ng/g	100	14 -207 ng/g	Sinclair et al. (2006)
	Foie de poissons (Japon)	30	351 ng/g	100	3 – 7900 ng/g	Taniyasu et al. (2003)
	Sang de poissons (Japon)	48	111 ng/mL	100	1 – 834 ng/mL	Taniyasu et al. (2003)
	Foie de poissons (Taïwan)	2	285 ng/g sec	100	260 – 310 ng/g sec	Tseng et al. (2006)
	Chair de fruits de mer (Chine)	27	1,75 ng/g	100	0,33 – 13,9 ng/g	Gulkowska et al. (2006)
	Chair de mollusques (Chine)	137	0,49 ng/g sec	61	< 0,17 – 4,3 ng/g sec	Pan et al. (2010)
	Foie de poissons (Allemagne)	2	2,6 ng/g	100	2,1 – 3,1 ng/g	Quinete et al. (2009)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46	45 ng/g	100	4,8 – 121 ng/g	Furdui et al. (2007)
PFHxS	Foie de loutres en Californie	80	< 1 ng/g	0	< 1 ng/g	Kannan et al. (2006)
	Sang de morues (Baltique)	18	100 ng/L	100	50 – 800 ng/L	Falandysz et al. (2006)



	Brochets (Europe du Nord)	9	1,7 ng/g	89	< 0,4 – 3,4 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Foie de poissons (Japon)	5	< 11 ng/g	0	< 11 ng/g	Senthilkumar et al. (2007)
	Foie de poissons (Japon)	30	< 11 ng/g	30	< 11 – 19 ng/g	Taniyasu et al. (2003)
	Sang de poissons (Japon)	48	7 ng/mL	35	< 5,5 – 121 ng/mL	Taniyasu et al. (2003)
	Chair de fruits de mer (Chine)	27	< 0,25 ng/g	4	< 0,25 – 0,28 ng/g	Gulkowska et al. (2006)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46		< 60	< 0,01 – 6,2 ng/g	Furdui et al. (2007)
PFBS	Sang de morues (Baltique)	18	< 2 ng/L	0	< 2 ng/L	Falandysz et al. (2006)
	Foie de poissons (Japon)	5	< 7,5 ng/g	0	< 7,5 ng/g	Senthilkumar et al. (2007)
	Foie de poissons (Japon)	30	< 151 ng/g	0	< 151 ng/g	Taniyasu et al. (2003)
	Sang de poissons (Japon)	48	< 61 ng/mL	0	< 61 ng/mL	Taniyasu et al. (2003)
FOSA	Sang de morues (Baltique)	18	5,7 µg/L	100	1,2 – 13 µg/L	Falandysz et al. (2006)
	Brochets (Europe du Nord)	9	88 ng/g	100	48 – 141 ng/g	Kallenborn et al. (2004)
	Foie de poissons (Japon)	5	< 6,2 ng/g	0	< 6,2 ng/g	Senthilkumar et al. (2007)
	Foie de poissons (Etats-Unis)	24	4,2 ng/g	83	< 1,5 – 10 ng/g	Sinclair et al. (2006)
	Chair de truites (Etats-Unis)	46	1,15 ng/g	100	0,25 – 2,1 ng/g	Furdui et al. (2007)
8:2 FTUCA	Chair de truites (Etats-Unis)	46		< 60	< 0,004 – 0,18 ng/g	Furdui et al. (2007)
10:2 FTUCA	Chair de truites (Etats-Unis)	46		< 60	< 0,001 – 0,05 ng/g	Furdui et al. (2007)

Sauf indication contraire les concentrations sont exprimées en poids de matière humide



7. LA FACE IMMERGEE DES PFAS ET PFCA

7.1. LES COMPOSES RAMIFIES

Dans la littérature, peu d'articles font état de la présence concomitante de PFAS ou de PFCA ramifiés et linéaires. La majorité des auteurs publie des résultats sans préciser s'il s'agit de concentrations exprimées uniquement pour des composés linéaires (forme sous laquelle est vendue la plupart des substances étalons) ou s'il s'agit de la somme des congénères linéaires et ramifiés.

La présence de PFAS ou de PFCA uniquement linéaire permet de penser que ces substances et leurs précurseurs ont été synthétisés par télomérisation. Dans le cas contraire, il s'agit plus certainement de composés élaborés par fluoration électrochimique. Un standard de PFOA synthétisé par fluoration électrochimique présente un ratio linéaire/ramifié de 5/1. Dans leur étude sur 3 étalons de PFOS, Arsenault et al. (2008) ont montré que ceux-ci contenaient 21 à 33% d'isomères ramifiés.

Ellis et al. (2004) ont signalé la présence de PFOA linéaire et ramifié dans le foie d'ours polaires, avec un ratio de 23/1 en faveur de la forme linéaire. Le PFNA n'a été retrouvé que sous sa forme linéaire. Riddell et al. (2009) ont montré que les isomères ramifiés du PFOS pouvaient représenter 30-50% du PFOS total dans des échantillons de sérum sanguin. Kwadijk et al. (2010) ont détecté la présence de composés ramifiés du PFOS dans les eaux (37%) et les sédiments (15%), et de PFOA dans les eaux (6%).

Dans leur étude sur les truites du lac Ontario, Furdui et al. (2008) ont observé une diminution de l'occurrence des composés ramifiés à la fin des années 90 (PFUnA et PFTrA). Ils attribuent cette décroissance à l'arrêt définitif de l'usage de la fluoration électrochimique aux Etats-Unis à cette période.

Les propriétés toxico-cinétiques et les facteurs de bioaccumulation (BAF) dans le biote aquatique seraient différents entre le PFOS linéaire et le PFOS ramifié (Houde et al. (2008)). Ce dernier serait plus rapidement éliminé dans le biote aquatique étudié. La proportion de PFOS linéaire dans l'eau du lac Ontario était de 43-56 %, alors qu'elle était de 88-93% chez les truites.

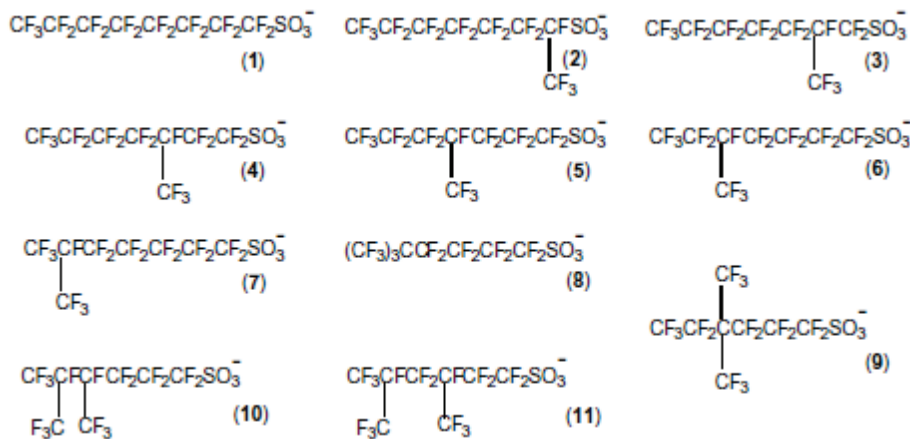


Figure 8 : Liste des 11 principaux isomères du PFOS (d'après Arsenault et al. (2008))

7.2. LES PRECURSEURS

La liste des précurseurs potentiels de PFCA et de PFAS contient plusieurs centaines de molécules. Quelques études ont recherché spécifiquement certains d'entre eux, avec des fréquences de détection et des concentrations retrouvées relativement faibles et variables.

La recherche des précurseurs présente au moins deux intérêts. Elle peut permettre d'expliquer la présence de certains PFAS ou PFCA en lien avec des phénomènes de dégradation. Mais, elle permet aussi de connaître plus exactement la qualité d'une ressource que par la simple recherche de PFAS et PFCA.

En raison du grand nombre de substances utilisées et de la difficulté d'obtenir des étalons analytiques, l'analyse des précurseurs reste un challenge.



Dans certains cas spécifiques et moyennant certaines collaborations, elle peut s'avérer réalisable et utile. Un exemple est celui de ressources en eau soumises à l'influence directe de rejets industriels contenant des fluoro-télomères. La connaissance précise des produits rejetés permettrait de développer une méthode analytique spécifique nécessaire au suivi de la qualité de la ressource au niveau de ces substances.

A notre connaissance, il n'existe pas d'informations sur la toxicité de ces substances, mais leurs intermédiaires de dégradation (FTCA et FTUCA) seraient plus toxiques (Phillips et al. (2007)).

7.3. LA DISPERSION DES DECHETS SOLIDES

Une part importante des déchets générés par les industries synthétisant des PFC est sous forme solide. Sur les 26 500 tonnes de déchets générés par les industries produisant du PFOS ou des substances à base de PFOS, 24 500 tonnes sont des rejets sous forme solide (Paul et al. (2009)). 15 500 tonnes auraient été incinérés, mais 9 000 tonnes auraient été stockées dans des décharges. Le degré de confinement de ces décharges apparaît assez variable dans la littérature, allant de la décharge spécialisée pour les produits dangereux à l'épandage sur des terres agricoles.

Dans le Minnesota, la décharge de Washington County a accueilli entre 1969 et 1975 des déchets domestiques (73%), de construction (1%) et industriels (26%), dont ceux d'une usine de la société 3M. En 2004, des analyses ont mis en évidence une contamination par des PFC des puits privés et municipaux de plusieurs villes situées autour de cette décharge. Les teneurs en PFOA et PFBA atteignaient les 300 ng/L et 12 000 ng/L respectivement, le PFOS restant confiné dans les puits proches de la décharge. Sur les 400 puits privés examinés plus de 300 contenaient des PFC et de l'eau embouteillée a dû être proposée aux résidents dans une cinquantaine de cas (MDH (2007), MDH (2008b)).

L'exemple allemand d'Arnsberg est aussi une concrétisation des inquiétudes suscitées par les incertitudes existantes sur la dissémination des déchets solides. Dans cet exemple, on estime qu'environ 1 000 parcelles ont été polluées après épandage d'un amendement agricoles contenant des déchets industriels riches en PFC provenant de Belgique et des Pays-Bas (Wilhelm et al. (2008)). Aux Etats-Unis, l'épandage sur des pâturages de boues de STEP riches en PFC d'origine industrielle suscite des interrogations quant à l'ingestion de ces substances par les animaux et à la contamination de la chaîne alimentaire (Renner (2009)).



Résultats de la campagne nationale d'occurrence et des investigations spécifiques



8. LA CAMPAGNE NATIONALE D'OCCURRENCE

8.1. LE CONTEXTE

L'intérêt pour les composés perfluorés est relativement récent, comme le montre l'historique des publications de la figure 9.

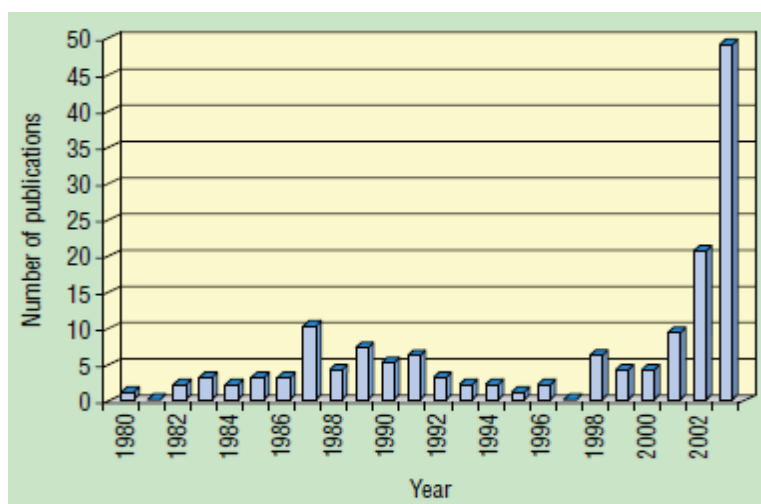


Figure 9 : Evolution du nombre de publications sorties sur les PFC depuis 1980 (d'après Martin et al. (2004))

Cet intérêt récent est lié à la conjonction de plusieurs événements, comme la découverte de l'extrême stabilité de ces substances, leur présence généralisée dans de nombreux compartiments de l'environnement, l'amélioration des méthodes analytiques, les niveaux d'imprégnation chez l'homme et la découverte de sites fortement pollués, aux Etats-Unis et en Allemagne notamment.

Avant le lancement de cette enquête nationale par la Direction Générale de la Santé, les données publiées sur la présence de PFC dans les eaux françaises étaient assez parcellaires. Elles sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau XVI : Données publiées sur la contamination en PFC des eaux en France

PFC	Seine	Loire	Rhône	Eau du robinet (Paris)
PFBA				< 2 ng/L
PFPeA				< 2 ng/L
PFHxA	13,3 ng/L	3,4 ng/L		< 2 ng/L
PFHpA	3,7 ng/L	0,9 ng/L		< 2 ng/L
PFOA	8,9 ng/L	3,4 ng/L	116 ng/L (*)	< 2 ng/L
PFNA	1,3 ng/L	0,4 ng/L		
PFOS	97 ng/L (*)			< 2 ng/L
Références	McLachlan et al. (2007) Loos et al. (2009) (*)			Skutlarek et al. (2006)



Sur le plan réglementaire, seuls quelques états nord américains, l'Environmental Protection Agency (EPA) et l'Allemagne ont proposé des valeurs réglementaires dans l'eau potable pour certains PFC. Ces valeurs sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau XVII : Valeurs réglementaires proposées pour certains PFC dans l'eau potable

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

Récemment, Wilhelm et al. (2010) ont proposé des "Provisional health-related indication values as safe in drinking water for a lifelong exposure" pour plusieurs PFC : PFBA à 7 000 ng/L, PFPeA à 3 000 ng/L, PFHxA à 1 000 ng/L, PFHpA à 300 ng/L, PFBS à 3 000 ng/L, et PFHxS à 300 ng/L.

Le PFOS figure dans l'annexe III de la Directive 2008/105/EC en tant que « possible identification as priority substances or priority hazardous substances ».

Le peu de données dans les eaux brutes et les eaux traitées en France a incité la Direction générale de la Santé à intégrer dans le programme de travail avec le laboratoire d'hydrologie de l'ANSÈS une campagne nationale d'occurrence de ces alkyls-perfluorés dans les eaux brutes et les eaux traitées.

8.2. LE PLAN D'ÉCHANTILLONNAGE

Deux campagnes de prélèvements ont été réalisées, l'une pendant l'été 2009 (juillet à septembre), l'autre en juin 2010. Les échantillons ont été prélevés par les agents des DT des ARS ou des laboratoires en charge du contrôle sanitaire. Le flaconnage et le colisage ont été fournis par le LHN de l'ANSÈS et l'acheminement a été réalisé par un transporteur mandaté par l'ANSÈS.

8.2.1. PREMIÈRE CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE (ÉTÉ 2009)

Les objectifs de la première campagne étaient :

- de réaliser une couverture nationale homogène en prenant en compte au moins deux prélèvements dans tous les départements, y compris les départements d'Outre-mer,
- d'obtenir des points de prélèvements, dont les débits cumulés représentaient au moins 20% de la production nationale, ainsi l'ouvrage produisant le débit le plus important a été systématiquement retenu pour chaque département,
- d'équilibrer le biais entre les sites potentiellement contaminés et ceux pour lesquels l'occurrence de ces composés étaient improbables (un point de prélèvement a été choisi aléatoirement dans chaque département et un autre a été laissé à l'appréciation de chaque DT des ARS en fonction de leurs connaissances sur la vulnérabilité de la ressource).

Au total, il pouvait donc y avoir au maximum 300 prélèvements sur des ressources, à raison de 3 prélèvements pour chacun des 100 départements :

- 100 ressources produisant le plus gros débit de chaque département,



- 100 ressources tirées aléatoirement pour chaque département,
- et 100 ressources sélectionnées spécifiquement par chaque DT des ARS.

En complément, il était prévu de prélever le couple eau brute/eau traitée pour les points dits « Plus gros débit » et pour les points choisis aléatoirement, soit 200 prélèvements supplémentaires. Il était également prévu d'analyser l'eau traitée, que si la présence de composés perfluorés dans le ressource était avérée (concentration d'au moins un composé supérieure à la limite de quantification).

Au total, la première campagne prévoyait au maximum 500 prélèvements (300 eaux brutes + 200 eaux traitées). En définitive, 262 échantillons d'eau brute et 190 échantillons d'eaux traitées ont été réceptionnés, soit un total de 452 échantillons.

Des informations plus détaillées sur les échantillons sont présentées dans les figures ci-dessous :

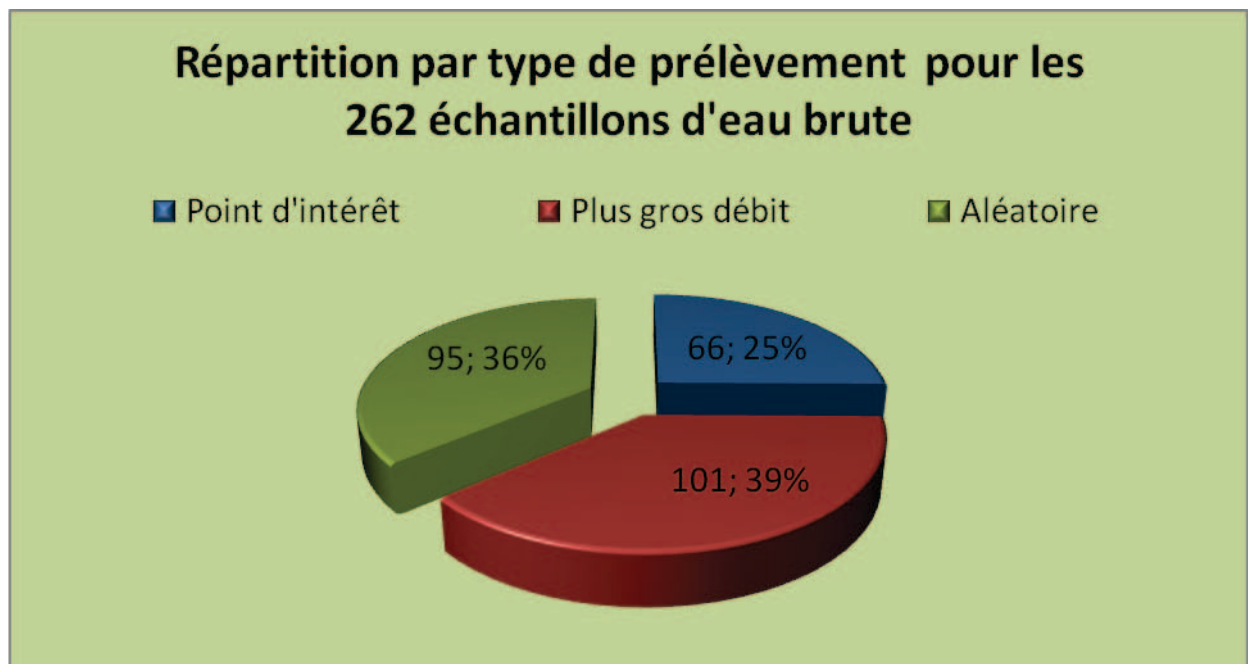


Figure 10 : Répartition (nombre et pourcentage) par type de prélèvement pour les 262 échantillons d'eau brute (Point d'intérêt = point sélectionné par la DT de l'ARS ; Plus gros débit = ressource fournissant le plus gros débit du département ; Aléatoire = point issu d'un tirage aléatoire sur chaque département)

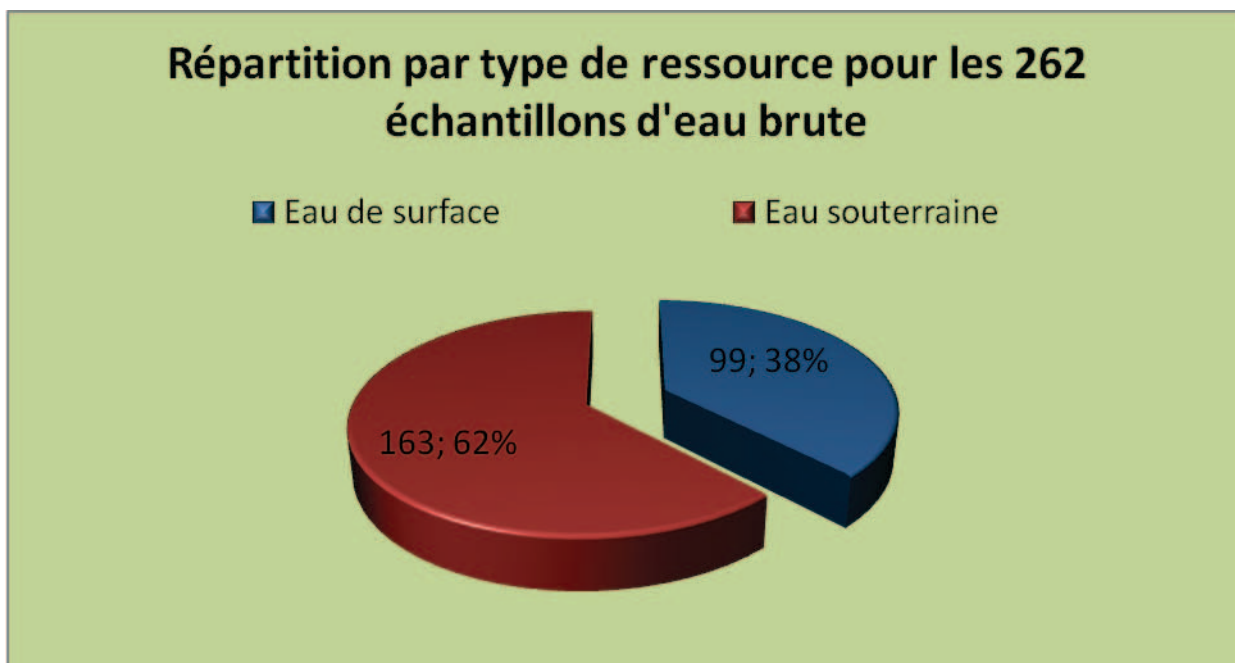


Figure 11 : Répartition (nombre et pourcentage) entre eau de surface et eau souterraine des 262 échantillons d'eau brute

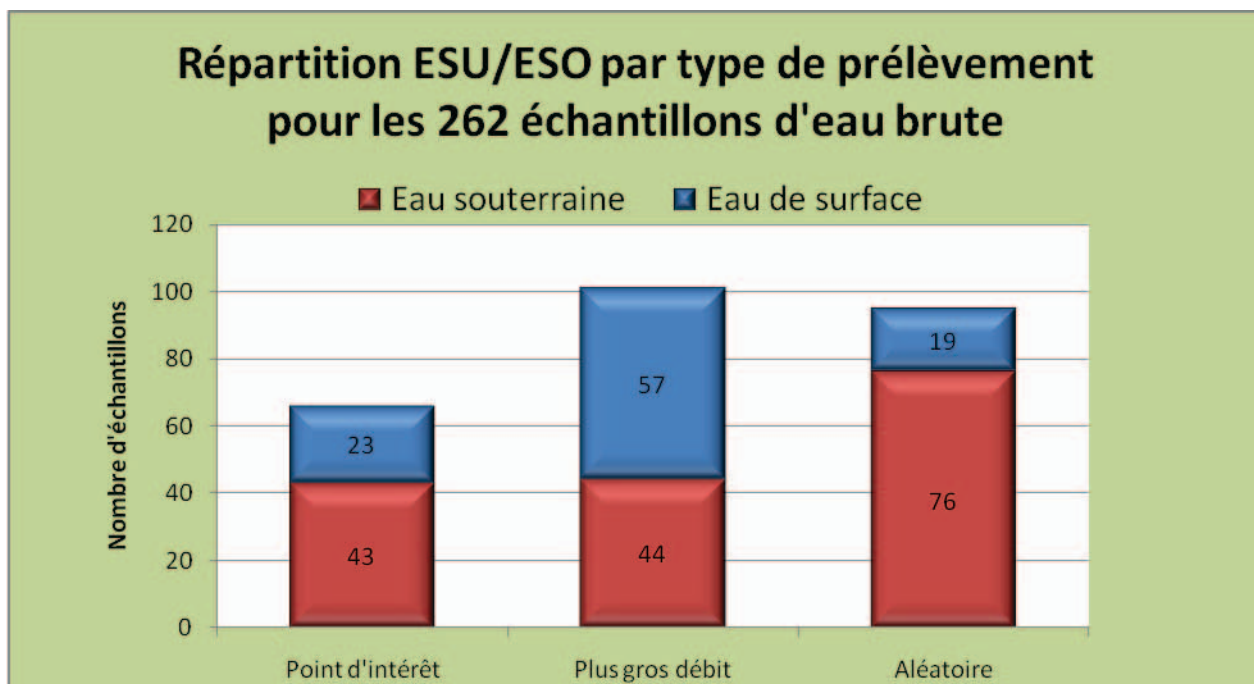


Figure 12 : Répartition eau de surface/eau souterraine en fonction de chaque type de prélèvement pour les 262 échantillons d'eau brute

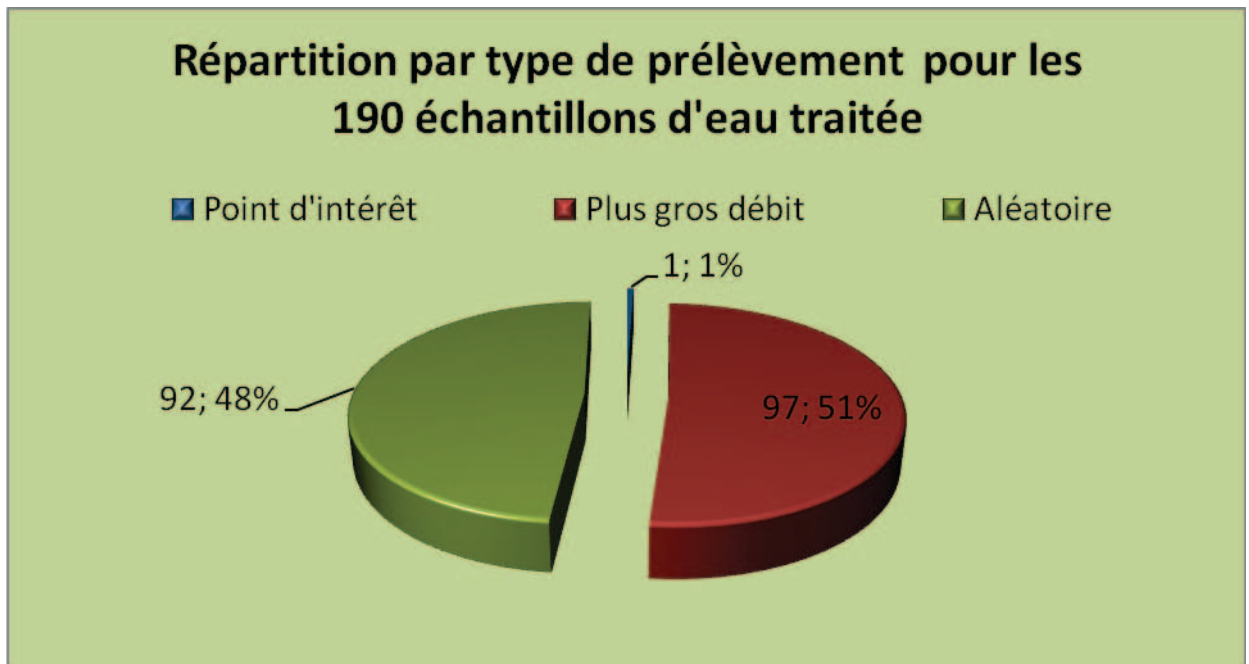


Figure 13 : Répartition (nombre et pourcentage) par type de prélèvement pour les 190 échantillons d'eau traitée (Point d'intérêt = point sélectionné par la DT de l'ARS ; Plus gros débit = ressource fournissant le plus gros débit du département ; Aléatoire = point issu d'un tirage aléatoire sur chaque département)

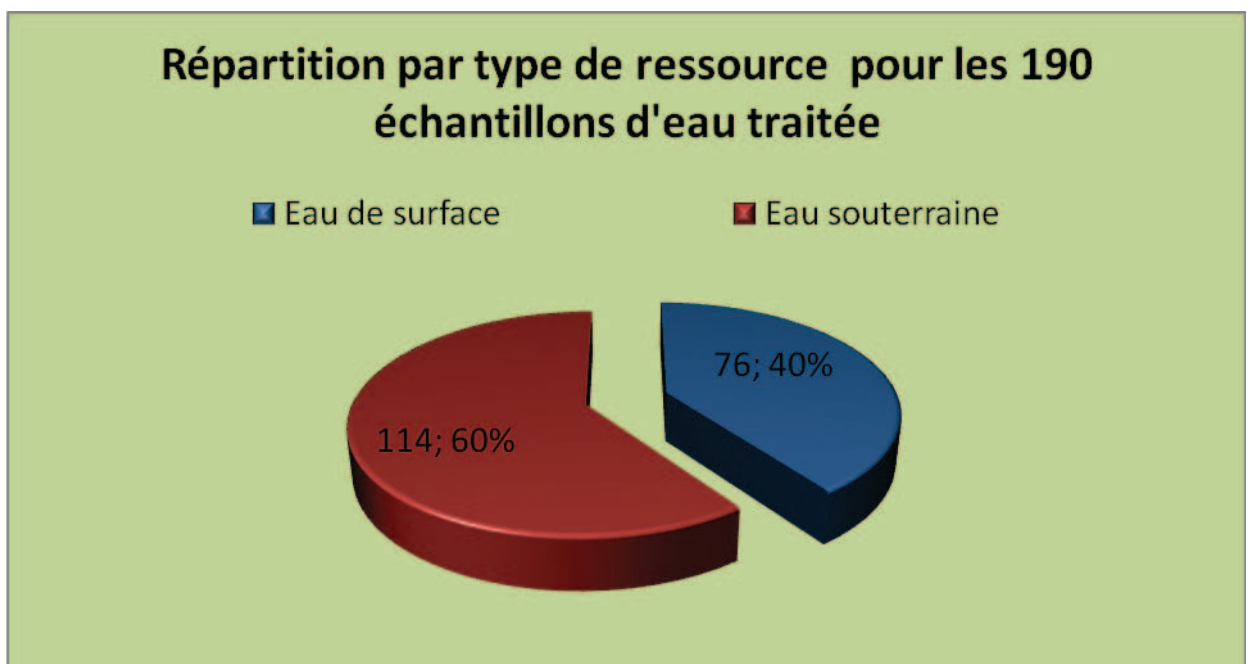


Figure 14 : Répartition (nombre et pourcentage) entre eau de surface et eau souterraine des 190 échantillons d'eau traitée

8.2.2. DEUXIEME CAMPAGNE D'ECHANTILLONNAGE (JUN 2010)

Les objectifs de la seconde campagne étaient :

- de confirmer les résultats positifs de la première campagne, en prélevant systématiquement sur les sites concernés le couple eau brute/eau traitée,



- d'étudier sur les eaux superficielles la répartition des PFC entre la surface et la colonne d'eau, grâce à deux prélèvements distincts (32 eaux de surface ont ainsi fait l'objet d'un double prélèvement, un à une trentaine de centimètre sous la surface et l'autre réalisé en surface de façon à prendre un maximum d'eau à l'interface avec l'air). L'objectif était de mettre en évidence une distribution préférentielle à l'interface air/eau, liée aux caractères lipophobes et hydrophobes de ces molécules,
- d'établir un classement des ressources en fonction de leur niveau de contamination, afin de mener ultérieurement des études permettant d'identifier l'origine de la contamination sur les quatre ou cinq ressources les plus contaminées.

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

Des informations plus détaillées sur les échantillons sont présentées dans les figures ci-dessous.

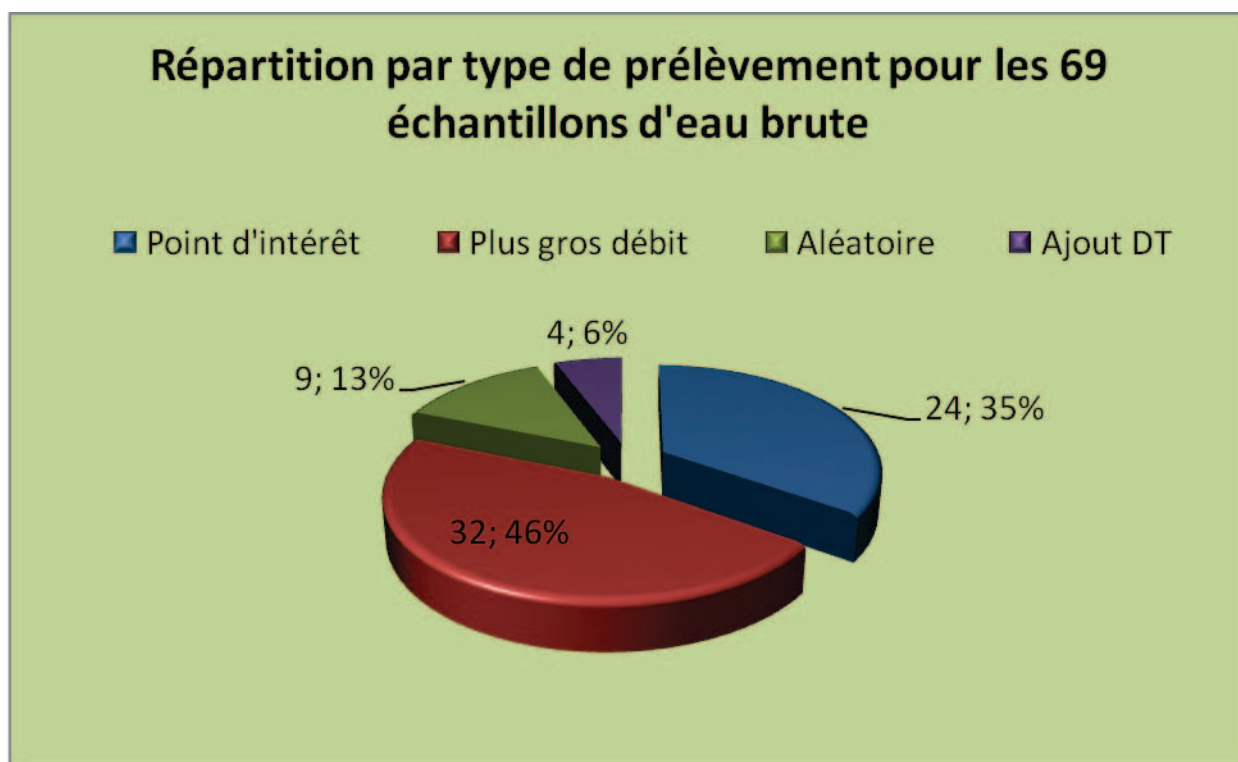


Figure 15 : Répartition (nombre et pourcentage) par type de prélèvement pour les 69 échantillons d'eau brute (Point d'intérêt = point sélectionné par la DT de l'ARS ; Plus gros débit = ressource fournissant le plus gros débit du département ; Aléatoire = point issu d'un tirage aléatoire sur chaque département ; Ajout DT = point non prévu initialement et ajouté par la DT de l'ARS)

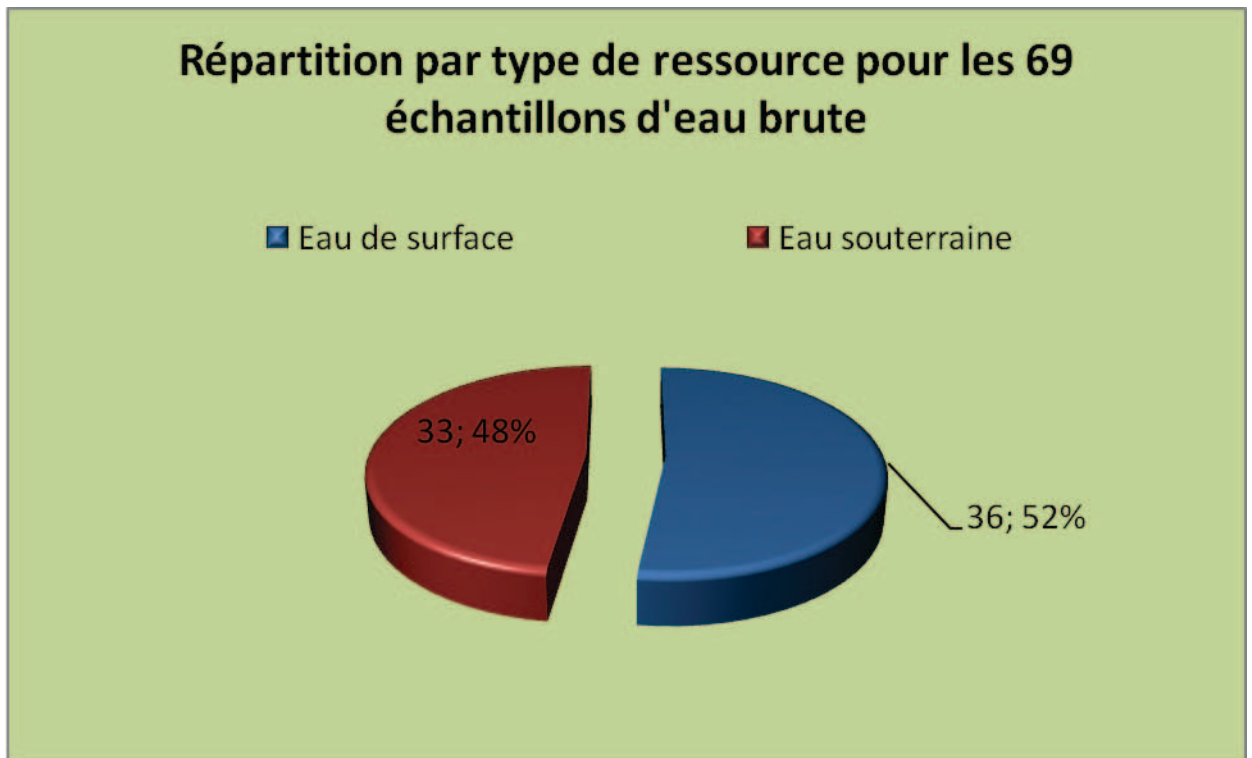


Figure 16 : Répartition (nombre et pourcentage) entre eau de surface et eau souterraine des 69 échantillons d'eau brute

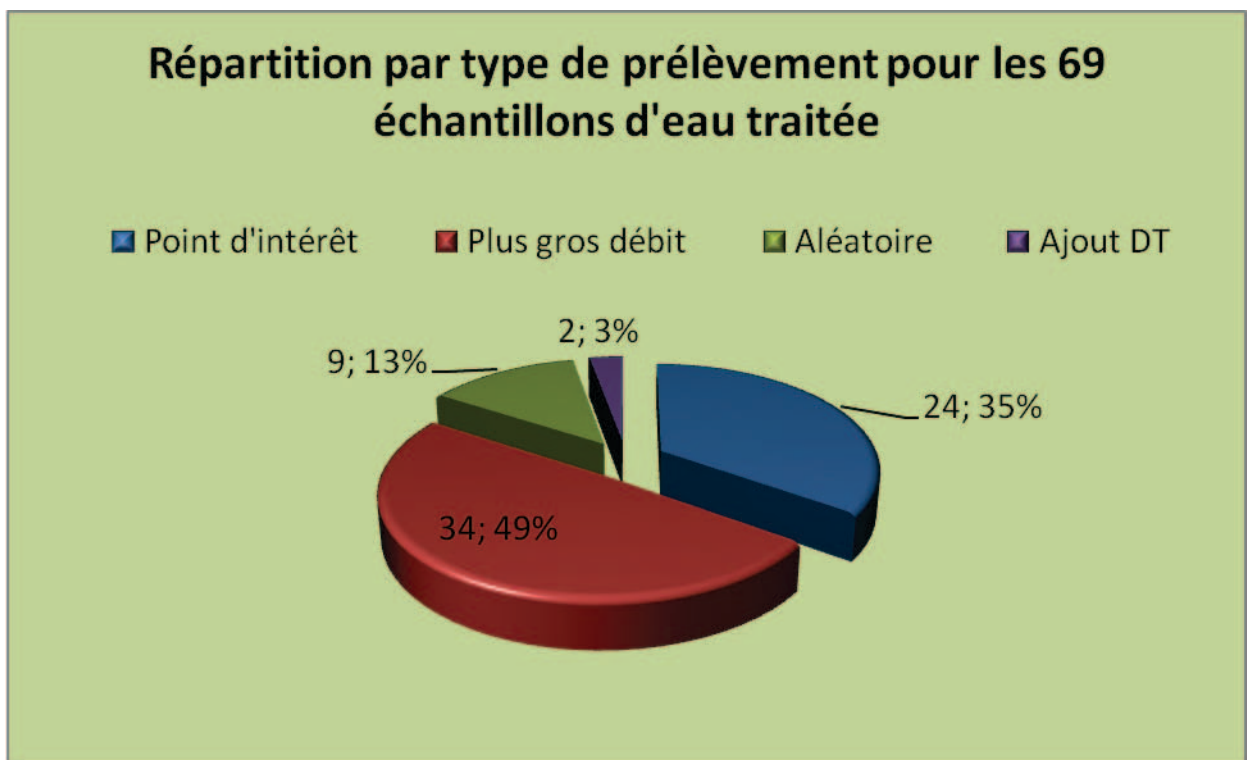


Figure 17 : Répartition (nombre et pourcentage) par type de prélèvement pour les 69 échantillons d'eau traitée (Point d'intérêt = point sélectionné par la DT de l'ARS ; Plus gros débit = ressource fournissant le plus gros débit du département ; Aléatoire = point issu d'un tirage aléatoire sur chaque département ; Ajout DT = point non prévu initialement et ajouté par la DT de l'ARS)

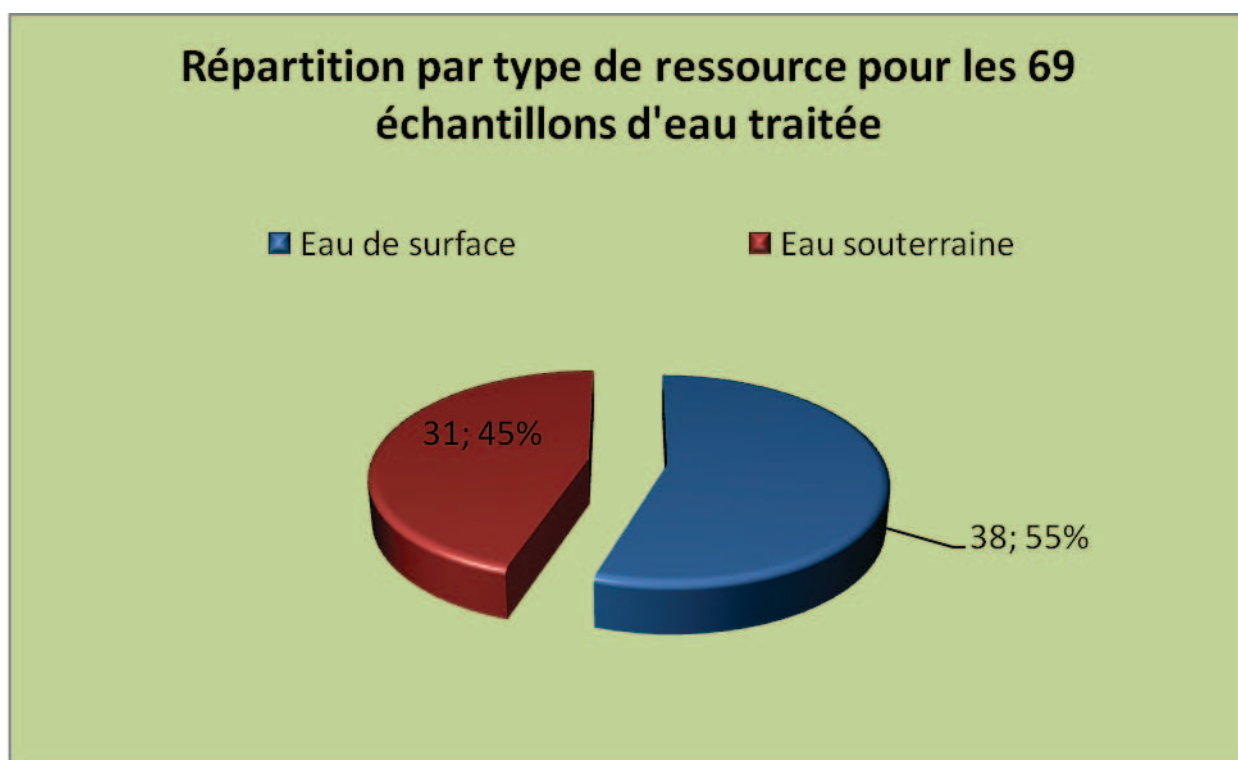


Figure 18 : Répartition (nombre et pourcentage) entre eau de surface et eau souterraine des 69 échantillons d'eau traitée

9. MATERIEL ET METHODE

9.1. STANDARDS ET REACTIFS

Tous les produits chimiques étaient de la qualité la plus pure disponible. Les composés perfluorés et les étalons perfluorés internes ^{13}C ont été achetés auprès de Wellington Laboratories (Canada). Les solutions de PFCs ont été préparées avec un mélange de méthanol et d'eau de qualité LC-MS (30/70 v/v). L'acide formique et l'acétate d'ammonium ont été obtenus auprès de Merck (Allemagne). L'eau de qualité LC-MS et le méthanol ont été achetés chez Biosolve (Hollande). La solution d'ammoniaque a été achetée chez Carlo-Erba (France).

9.2. PROCEDURE D'ECHANTILLONNAGE

Tous les échantillons d'eau ont été collectés dans des bouteilles de polyéthylène de haute densité, expédiés avec des éléments de congélation dans des boîtes de polystyrène, et sont majoritairement parvenus à notre laboratoire dans les 2-3 jours suivant le prélèvement. Les échantillons d'eau ont été conservés à 4°C avant l'analyse après acidification par l'acide formique ($3 < \text{pH} < 4$), pour empêcher le développement d'une activité bactérienne. Du thiosulfate de sodium était présent dans les flacons destinés aux eaux traitées. Dans la plupart des cas, les échantillons ont été analysés dans les 15 jours suivant le prélèvement.

L'inertie du flaconnage et la stabilité des composés avaient été préalablement contrôlées.

9.3. METHODE D'ANALYSE

Les concentrations en composés perfluorés ont été déterminées en utilisant un automate d'extraction en phase solide (SPE) et un spectromètre de masse couplé à une chromatographie liquide (LC-MS/MS). La méthode est inspirée de la norme ISO 25101 et a été validée suivant la norme NF T 90-210, dans les trois types de matrice (eau de surface, eau souterraine et eau traitée). La limite de quantification pour chaque composé perfluoré est de 4 ng/L.



Cette méthode permet l'analyse des 10 composés alkyls perfluorés suivants : PFBS, PFHxS, PFOS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA et PFDA. Le choix de ces 10 substances a été établi notamment sur la base des données d'occurrence de la littérature.

Cette méthode a été mise à disposition des laboratoires du contrôle sanitaire sur le site de l'ANSÈS dans la partie réservée au réseau « Eaux d'Alimentation » (<http://www.afssa.fr/index.htm>). Un exercice inter-laboratoire national sera organisé début décembre 2010, afin de finaliser le transfert de méthode.

9.4. ASSURANCE QUALITE

La quantification des composés individuels a été réalisée en utilisant des étalons internes ^{13}C . Les rendements d'extraction ont été vérifiés en utilisant des échantillons d'eau de robinet et de surface. Avec de l'eau de robinet, les taux de récupération étaient compris entre 74 à 104 %, sauf pour le PFBA (19 %) et le PFPeA (53 %). Il a été observé que les récupérations variaient significativement avec les matrices d'eau de surface. Des étalons internes ^{13}C ont donc été ajoutés à chaque échantillon d'eau et utilisés pour vérifier la récupération globale de composés perfluorés sur l'ensemble de la procédure analytique.

La méthode a été vérifiée par la participation en avril 2009 à un essai croisé européen coordonné par l'Institute of Environmental Studies (Amsterdam, Holland).

10. RESULTATS ET DISCUSSION

10.1. DISTRIBUTION ET CONCENTRATIONS DES PFCs DANS LES ECHANTILLONS

10.1.1. PREMIERE CAMPAGNE D'ECHANTILLONNAGE (ETE 2009)

10.1.1.1. CAS DES EAUX BRUTES

Dans 132 des 262 échantillons (50 %), la teneur pour chaque composé perfluoré est inférieure à la limite de détection (LOD). 64 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à un niveau de trace, soit entre la LOD (1,3 ng/L) et la limite de quantification (LOQ) (4 ng/L). 66 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ. La majorité de ces 66 échantillons (61, c.-à-d. 92 %) contenait au moins un autre PFC à un niveau de trace.

A l'état de traces (Figure 19), le PFHxS était le composé perfluoré le plus abondant (65 échantillons), suivi par le PFOS (38 échantillons), le PFHxA (35 échantillons) et le PFOA (32 échantillons). Dans les 66 échantillons au-dessus de la LOQ (Figure 20), le PFOS était le composé le plus fréquemment rencontré (52 échantillons). Les deuxième et troisième PFC les plus abondants étaient le PFHxS (23 échantillons) et le PFOA (20 échantillons). Les gammes de concentration du PFOS, du PFHxS, du PFHxA et du PFOA étaient < 4 - 62 ng/L, < 4 - 32 ng/L, < 4 - 28 ng/L et < 4 - 12 ng/L, respectivement. Sur l'ensemble des échantillons, le PFNA, PFPeA, PFBS, PFBA et le PFHpA ont été rarement détectés et à des concentrations très basses. Ces concentrations variaient de < 4 à 14 ng/L pour le PFNA, de < 4 à 40 ng/L pour le PFPeA, de < 4 à 6 ng/L pour le PFBS, de < 4 à 8 ng/L pour le PFBA et de < 4 à 39 ng/L pour le PFHpA. Le PFDA a été détecté dans un échantillon à un niveau de trace. La répartition en nombre d'échantillons par classe de concentration et pour chaque PFC est donnée en annexe dans le tableau XVIII.

La somme des 10 PFC dépassait les 100 ng/L pour deux ressources (115 et 117 ng/L).

Nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux antérieurement mentionnés pour des sites contaminés par une pollution diffuse. Comme observé antérieurement (Quiñones and Snyder (2009)), le PFOS, PFHxS, PFHxA et PFOA ont été les PFC les plus fréquemment détectés. Dans cette étude, aucune corrélation significative n'a été observée entre les concentrations de chaque PFC, comme c'était par exemple le cas dans des sérums de sang humain en Chine (Yeung et al. (2006)). Il est concevable que le manque de relation entre les concentrations de chaque PFC dans l'eau puisse être attribuable à l'utilisation très étendue des composés perfluorés dans une variété d'applications industrielles et aux mécanismes de transformation par lesquels les précurseurs peuvent se dégrader pour former des PFAS ou des PFCA dans l'environnement.

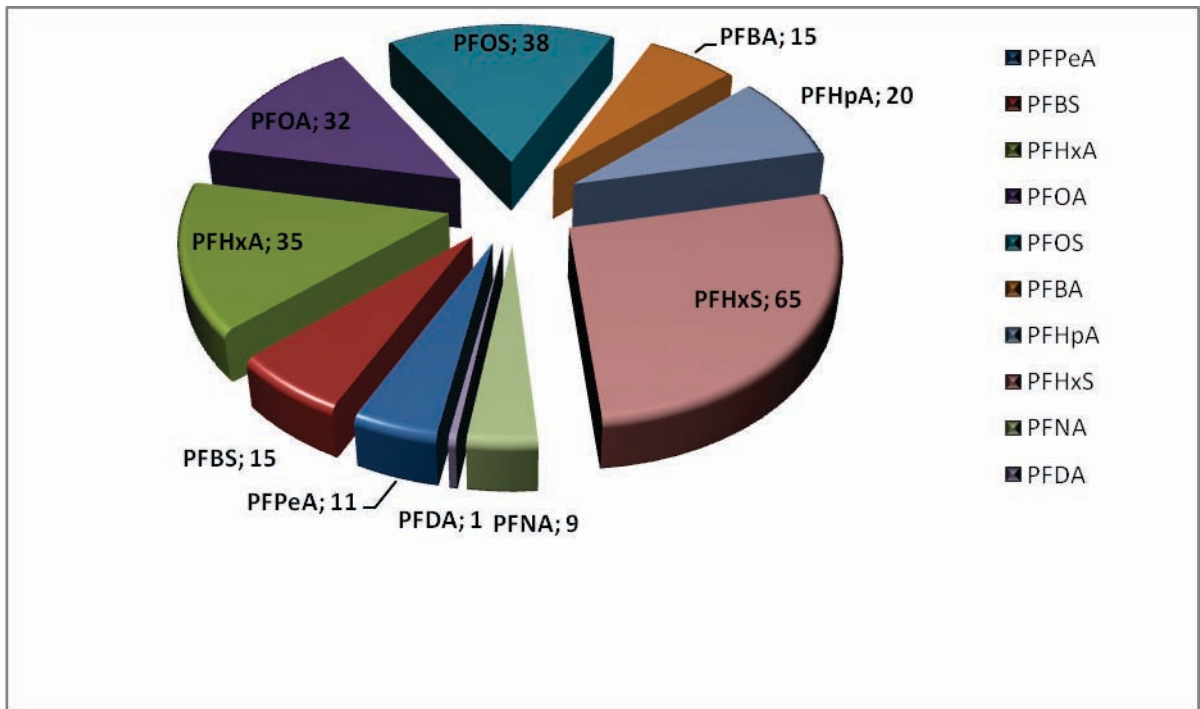


Figure 19 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à l'état de traces (concentration comprise entre la LOD et la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons

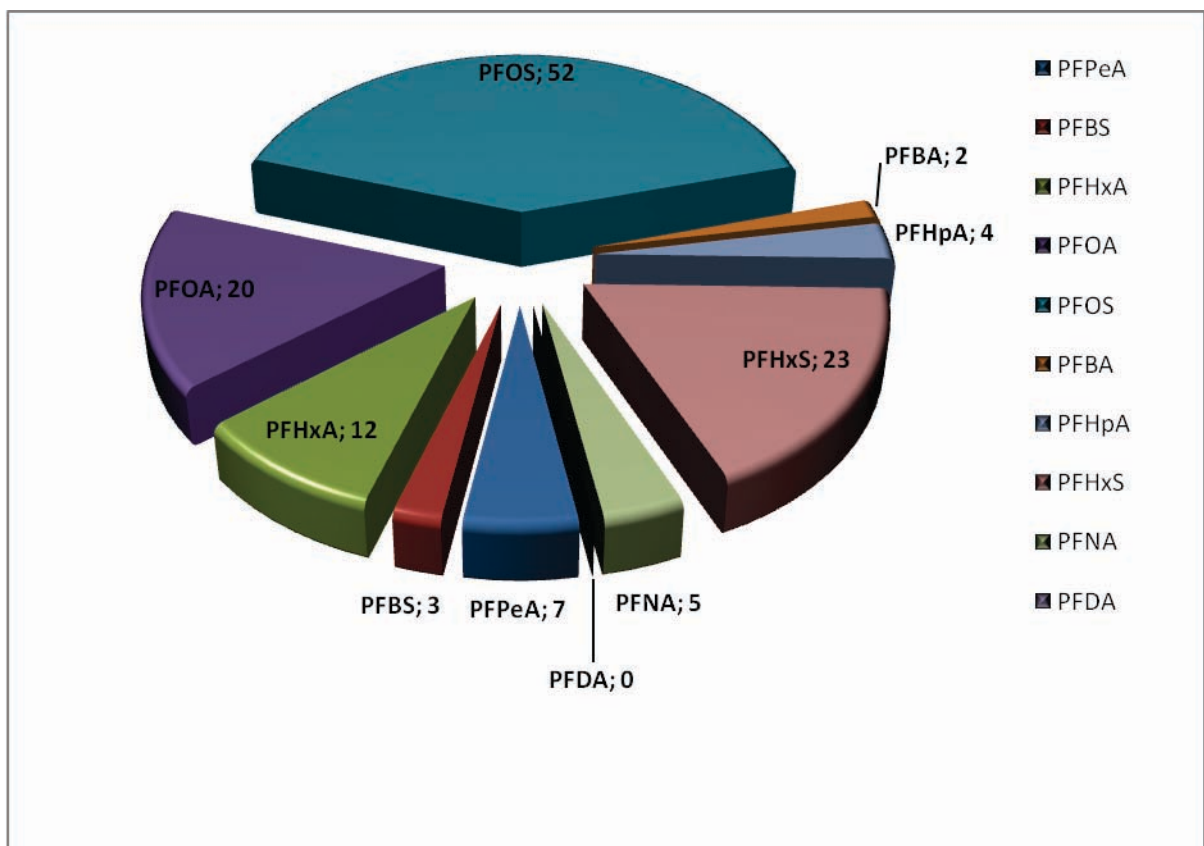


Figure 20 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à une teneur quantifiable (concentration supérieure à la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons



La figure 21 présente en fonction du type de prélèvement, la répartition des 66 échantillons pour lesquels des PFC ont pu être quantifiés. Sur les 95 échantillons issus du tirage aléatoire, seuls 9 sont concernés par la présence de PFC. Sur les 66 échantillons sélectionnés par les DT des ARS (points dits d'intérêt), 25 sont concernés par la présence de PFC. Cet exemple montre l'intérêt d'avoir équilibré le plan d'échantillonnage entre une sélection aléatoire des points et un choix ciblé par des DT des ARS connaissant la vulnérabilité des ressources.

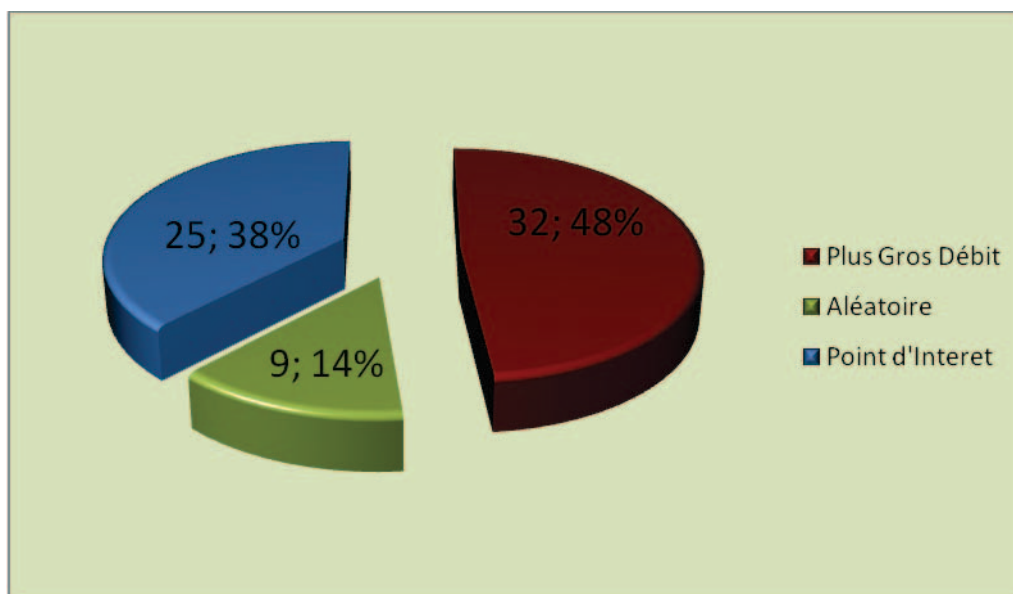


Figure 21 : Répartition (nombre et pourcentage) des 66 échantillons pour lesquels au moins un PFC a été quantifié, en fonction du type de prélèvement

La figure 22 présente en fonction du type d'eau, la répartition des 66 échantillons pour lesquels des PFC ont pu être quantifiés. Rapporté au nombre d'échantillons prélevés dans chaque catégorie d'eau (99 eaux de surface et 163 eaux souterraines), on obtient un pourcentage d'échantillons positifs de 35% en eau de surface et de 19% en eau souterraine, traduisant une plus grande présence de ces composés dans les ressources superficielles.

Une classification des eaux souterraines a été faite en fonction de l'aquifère, afin de mettre en évidence une éventuelle vulnérabilité de certain type d'alimentation. Il n'a pas été possible de mettre en relation la contamination de certains aquifères avec le type d'alimentation, ceci en raison principalement du déséquilibre d'effectifs dans chacune des catégories. De même, il n'a pas été possible d'établir une corrélation entre la densité de population du département et la présence de ressources contaminées. Le positionnement sur une carte des 66 points montre que les zones montagneuses sont peu concernées et que les départements traversés par les grands fleuves le sont plus. Mais, il a été impossible de traduire cela par une relation statistique.

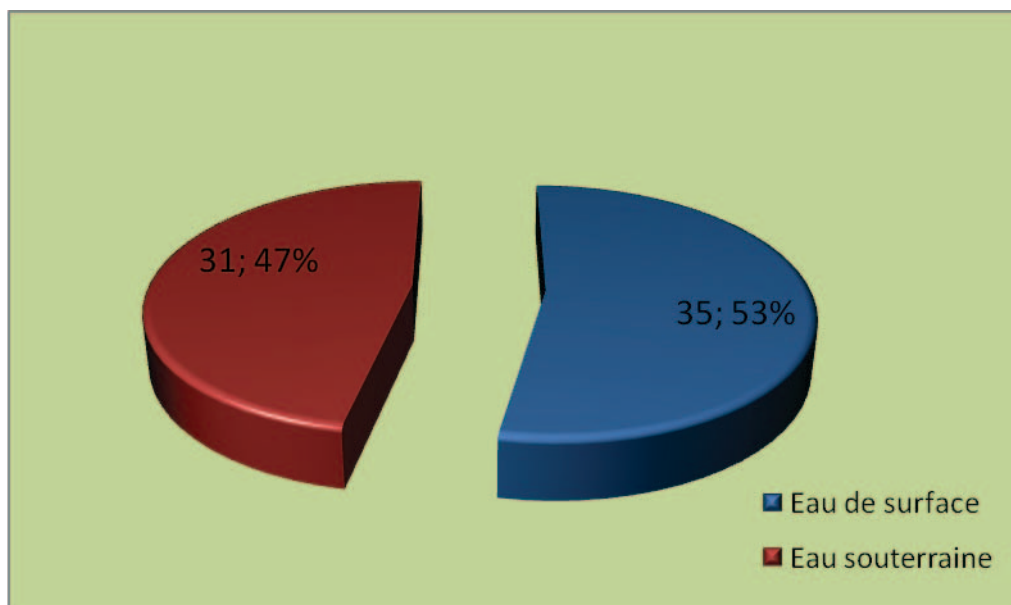


Figure 22 : Répartition des 66 échantillons pour lesquels au moins un PFC a été quantifié, en fonction du type de ressource

Dans la littérature scientifique, le PFOA et le PFOS sont les deux PFC les plus fréquemment étudiés. De plus, la méthode ISO 25101 est dédiée à la seule détermination de ces deux composés. Nous avons examiné si ces deux substances pouvaient être utilisées comme composés représentatifs et comme indicateurs d'alerte pour une pollution par les composés perfluorés. En sommant le PFOA et le PFOS, l'ensemble de la contamination par des PFCs était sous-estimée d'au moins 50% dans 9 échantillons. Dans un échantillon, la somme de PFOA et PFOS était de 12 ng/L, tandis que la concentration totale de perfluoroalkyls était de 117 ng/L. Dans ce cas, évaluer seulement PFOS et PFOA aurait amené à une sous-estimation d'un facteur 10 de la contamination par des PFCs. Dans les 8 autres échantillons, le facteur de sous-estimation était voisin de 5. Dans 9 autres échantillons, en sommant uniquement le PFOA et le PFOS, nous aurions conclu à l'absence de contamination par des PFC, alors que d'autres composés perfluorés étaient présents à un niveau quantifiable. Dans la majorité des cas, la concentration totale de perfluoroalkyls était inférieure à 10 ng/L. Mais dans un échantillon, une concentration totale de perfluoroalkyls de 94 ng/L a été déterminée. PFPeA (40 ng/L), PFHpA (23 ng/L), PFHxA (23 ng/L) et PFBA (8 ng/L) étaient les quatre composés quantifiés dans cet échantillon d'eau. En résumé, ces résultats indiquent que la présence de PFC dans 18 échantillons (27 % des 66 échantillons positifs) aurait été sous-estimée, si on avait seulement tenu compte du PFOA et du PFOS. Pour maîtriser cette sous-estimation en perfluoroalkyls, il est par conséquent nécessaire d'identifier d'autres composés perfluorés susceptibles d'être détectés dans l'eau, comme le PFHxS et le PFHxA.

10.1.1.2. CAS DES EAUX TRAITEES

Pour 41 des 66 échantillons contenant au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ dans l'eau brute, l'eau traitée a été analysée. Les 25 autres étant des points sélectionnés par la DT de l'ARS (points dits d'intérêt), nous ne disposons pas de l'eau traitée (cf. paragraphe 8.2.1).

Dans 2 des 41 échantillons (5 %), la teneur pour chaque composé perfluoré est inférieure à la limite de détection (LOD). 16 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à un niveau de trace, soit entre la LOD (1,3 ng/L) et la limite de quantification (LOQ) (4 ng/L). 23 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ. La totalité de ces 23 échantillons contenait au moins un autre PFC à un niveau de trace.



A l'état de traces (Figure 23), le PFHxS était le composé perfluoré le plus abondant (33 échantillons), suivi par le PFHxA (21 échantillons), le PFPeA (18 échantillons) et le PFOS (16 échantillons). Dans les 23 échantillons au-dessus de la LOQ (Figure 24), le PFOS était le composé le plus fréquemment rencontré (19 échantillons). Les deuxième et troisième PFCs les plus abondants étaient le PFHxA (11 échantillons) et le PFOA (7 échantillons). Les gammes de concentration du PFPeA, du PFHxA, du PFOS, du PFHxS et du PFOA étaient < 4 - 31 ng/L, < 4 - 21 ng/L, < 4 - 16 ng/L, < 4 - 13 ng/L, et < 4 - 9 ng/L, respectivement.

Sur l'ensemble des échantillons, le PFNA, PFBA et le PFHpA ont été rarement détectés et à des concentrations très basses. Ces concentrations variaient de < 4 à 11 ng/L pour le PFNA, de < 4 à 8 ng/L pour le PFBA) et de < 4 à 11 ng/L pour le PFHpA. Le PFDA et le PFBS ont été quantifiés dans aucun échantillon. La répartition en nombre d'échantillons par classe de concentration et pour chaque PFC est donnée en annexe dans le tableau XIX.

Pour la somme des 10 PFC, la valeur maximale retrouvée pour une eau traitée était de 76 ng/L.

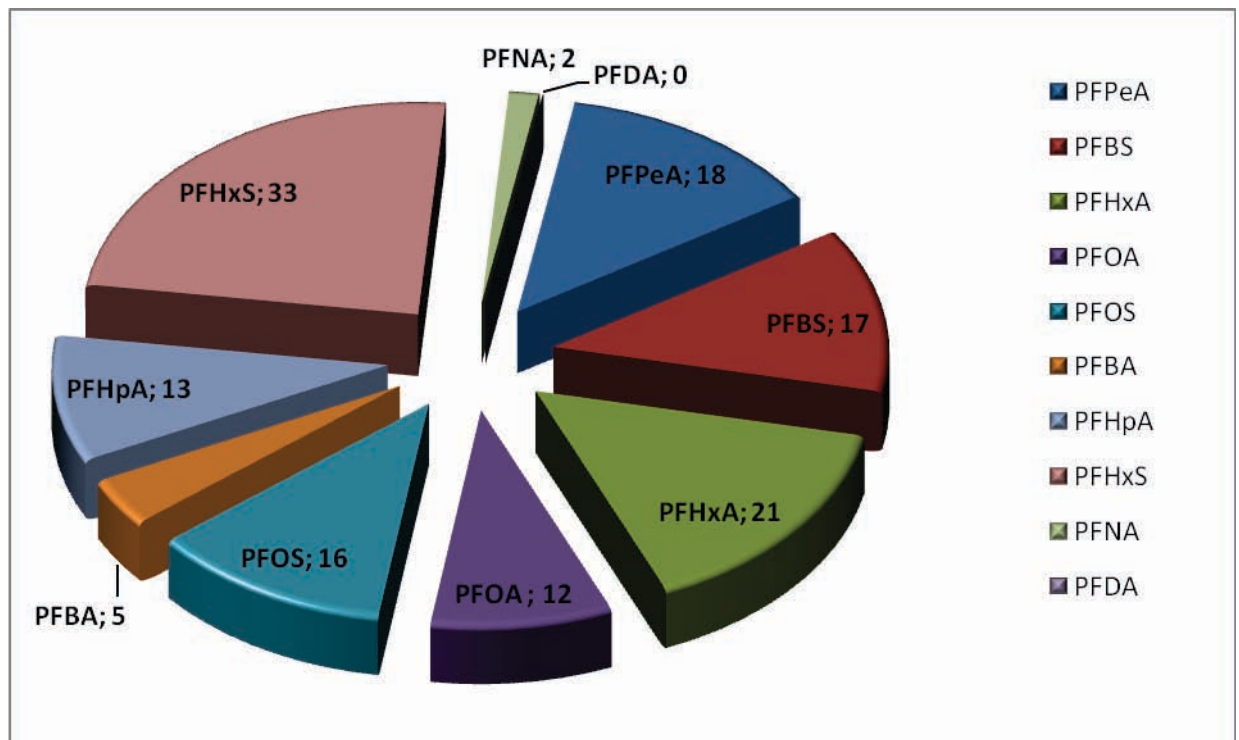


Figure 23 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à l'état de traces (concentration comprise entre la LOD et la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons

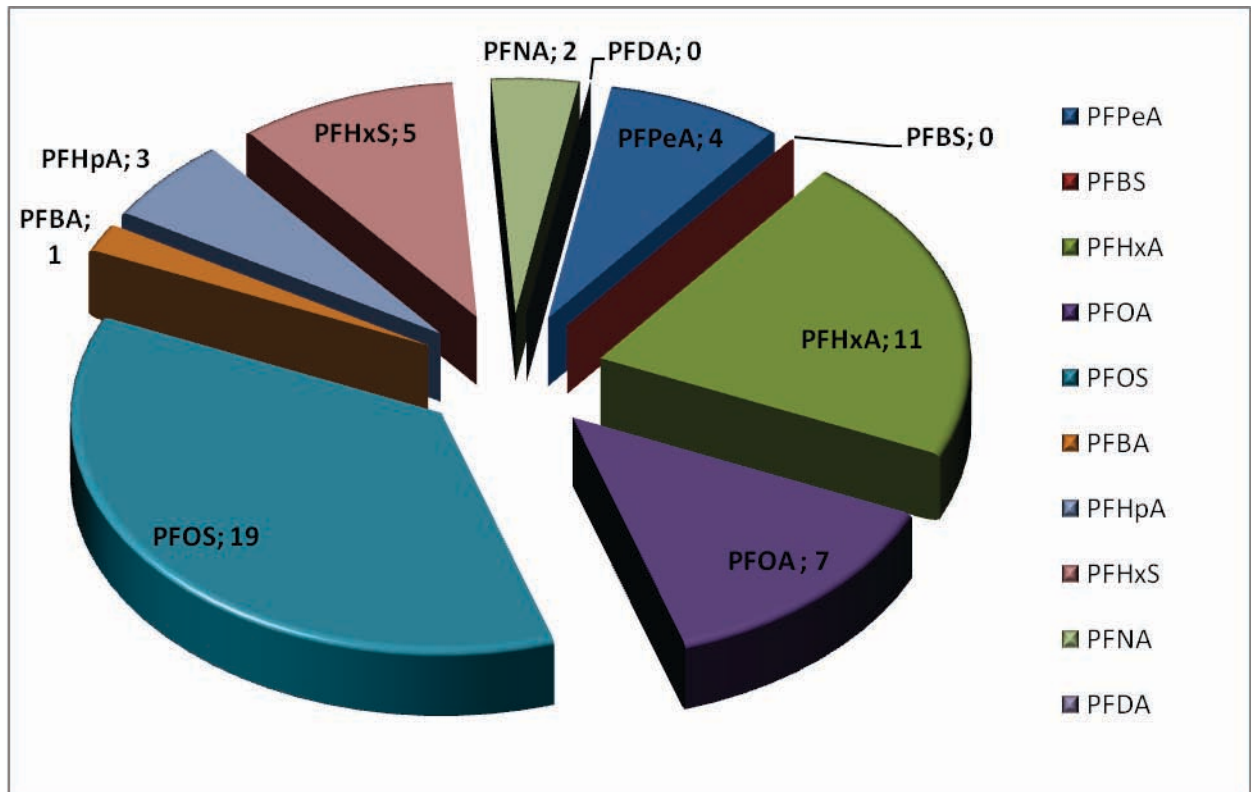


Figure 24 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à une teneur quantifiable (concentration supérieure à la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons

10.1.1.3. COMPARAISON EAU BRUTE/EAU TRAITEE

La comparaison est faite sur les 41 couples. La figure 25 montre la répartition en nombre d'échantillons pour chaque PFC entre eau brute et eau traitée, lorsque la concentration est supérieure à la LOQ (4 ng/L). Il apparaît que l'occurrence des PFAS (PFOS, PFHxS et PFBS) en eau traitée est moindre qu'en eau brute. Pour les PFCA, la tendance est moins franche. Si le PFOA est plus souvent retrouvé dans les eaux brutes que les eaux traitées, il n'en est pas de même pour les autres. On retrouve du PFPeA et du PFBA avec des occurrences similaires entre les deux types d'eau, et plus souvent du PFHxA et du PFHpA dans les eaux traitées. La présence fréquente de PFHxA dans les eaux traitées pourrait résulter de la dégradation des précurseurs dans la filière de potabilisation.

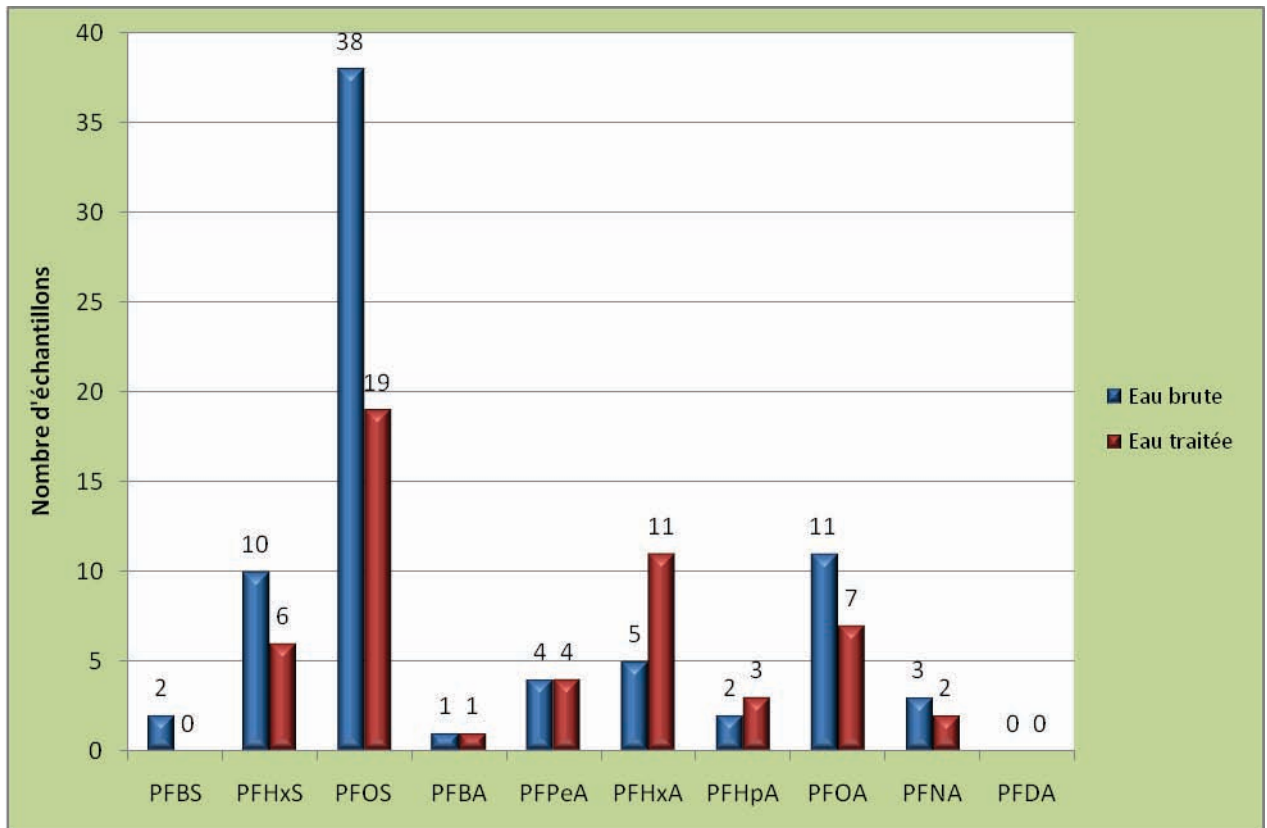


Figure 25 : Répartition entre eau brute et eau traitée pour chaque PFC (sur la base des 41 couples et en ne considérant que les échantillons dans lesquels la teneur en PFC était quantifiable)

Etant donné les faibles teneurs retrouvées en eau brute dans certains cas, l'occurrence des PFC dans les eaux traitées n'a été étudiée en détail que pour des eaux brutes ayant des teneurs globales en PFC supérieures à 10 fois la limite de quantification, soit 40 ng/L. De ce fait, 4 sites ont pu être retenus pour l'interprétation. Les données sont présentées dans le tableau ci-dessous :



Tableau XX : Concentrations en PFC dans les eaux brutes et traitées de 4 sites (A : Simple désinfection au chlore ; A* : Simple désinfection aux UV ; B : Filtration sur sable + chloration)

Site	∑ PFCs E. Brute	∑ PFCs E. Traitée	Filière de potabilisation	Composés en eau brute (ng/L)	Composés en eau traitée (ng/L)
1	48 ng/L	30 ng/L	A	PFHxA (17) > PFNA (14) > PFOA (12) > PFPeA (5)	PFHxA (11) > PFNA (10) > PFOA (9)
2	115 ng/L	29 ng/L	A	PFOS (50) > PFHxS (32) > PFHxA (13) > PFOA (8) > PFBS = PFPeA (6)	PFOS (16) > PFHxS (9) > PFHxA (4)
3	117 ng/L	41 ng/L	B	PFHpA (39) > PFPeA (32) > PFHxA (28) > PFOA (8) > PFBA (6) > PFOS (4)	PFPeA (14) > PFHxA (13) > PFHpA (9) > PFOA (5)
4	54 ng/L	52 ng/L	A*	PFHxS (12) > PFHxA = PFOS (11) > PFPeA (10) > PFOA = PFHpA (5)	PFHxS (13) > PFOS (12) > PFHxA (10) > PFPeA (8) > PFOA (5) > PFHpA (4)

Des informations de terrain récupérées a posteriori, il ressort que l'efficacité intrinsèque des filières de potabilisation est difficile à estimer. En effet sur les sites numérotés 1, 2 et 3, des mélanges d'eaux sont réalisés sur les ressources analysées. L'abattement constaté sur ces sites résulte donc, pour partie, d'un effet de dilution, plus que de rétention physique ou destruction des alkyl perfluorés dans la filière.

Il faut noter que sur trois usines de potabilisation (non mentionnées dans le tableau XX en raison d'une teneur en PFC inférieure à 40 ng/L dans l'eau brute), les teneurs en PFC en eau traitée étaient plus élevées qu'en eau brute. Sur l'une d'elle, la teneur dans l'eau traitée atteignait 76 ng/L, alors qu'elle était de 11 ng/L seulement dans l'eau brute. Il s'agit d'une usine de potabilisation exploitant une ressource d'eau superficielle unique et utilisant en parallèle deux principes de traitement. L'analyse séparée des eaux issues des deux filières de traitement a révélé que c'était celle faisant appel à la filtration biologique sur charbon actif qui était à l'origine des concentrations retrouvées en eau traitée. Des phénomènes similaires ont été constatés au Japon sur des filières utilisant des charbons actifs (Takagi et al. (2008)). Nous émettons l'hypothèse que les filières avec charbon actif pourraient être, en fonction de l'origine de la pollution, des sites de rétention et de dégradation des précurseurs de PFC.

10.1.2. DEUXIEME CAMPAGNE D'ECHANTILLONNAGE (JUN 2010)

10.1.2.1. CAS DES EAUX BRUTES

Dans 3 des 69 échantillons (4 %), la teneur pour chaque composé perfluoré est inférieure à la limite de détection (LOD). 21 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à un niveau de trace, soit entre la LOD (1 ng/L) et la limite de quantification (LOQ) (4 ng/L). 45 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ. La majorité de ces 45 échantillons (44, c.-à-d. 98 %) contenait au moins un autre PFC à un niveau de trace.

A l'état de traces (Figure 26), le PFOA était le composé perfluoré le plus abondant (38 échantillons), suivi par le PFHxS (35 échantillons), le PFBS (33 échantillons) et le PFHxA (32 échantillons). Dans les 45 échantillons au-dessus de la LOQ (Figure 27), le PFOS était le composé le plus fréquemment rencontré (32

échantillons). Les deuxième et troisième PFCs les plus abondants étaient le PFHxS (23 échantillons) et le PFOA (16 échantillons). Les gammes de concentration du PFOS, du PFHxS, du PFHxA, du PFBS et du PFOA étaient < 4 - 50 ng/L, < 4 - 26 ng/L, < 4 - 140 ng/L, < 4 - 12 ng/L et < 4 - 16 ng/L, respectivement. Sur l'ensemble des échantillons, le PFNA, PFPeA, PFBA et le PFHpA ont été plus rarement détectés. Leurs concentrations variaient de < 4 à 52 ng/L (PFNA), < 4 à 26 ng/L (PFPeA), < 4 à 12 ng/L (PFBA) et < 4 à 22 ng/L (PFHpA). Aucun n'échantillon ne contenait de PFDA, même au niveau de traces. La répartition en nombre d'échantillons par classe de concentration et pour chaque PFC est donnée en annexe dans le tableau XXI.

La somme des 10 PFC dépassait les 100 ng/L pour une ressource (200 ng/L).

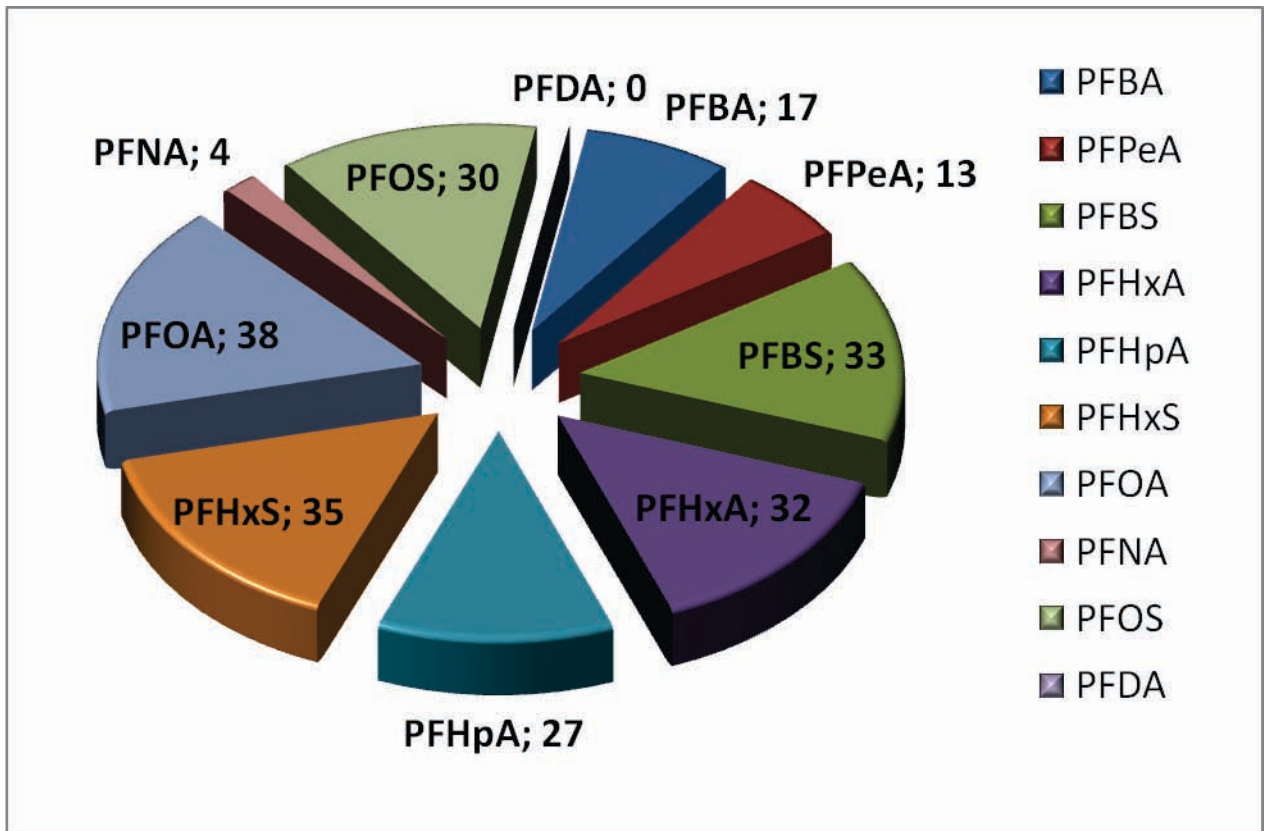


Figure 26 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à l'état de traces (concentration comprise entre la LOD et la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons

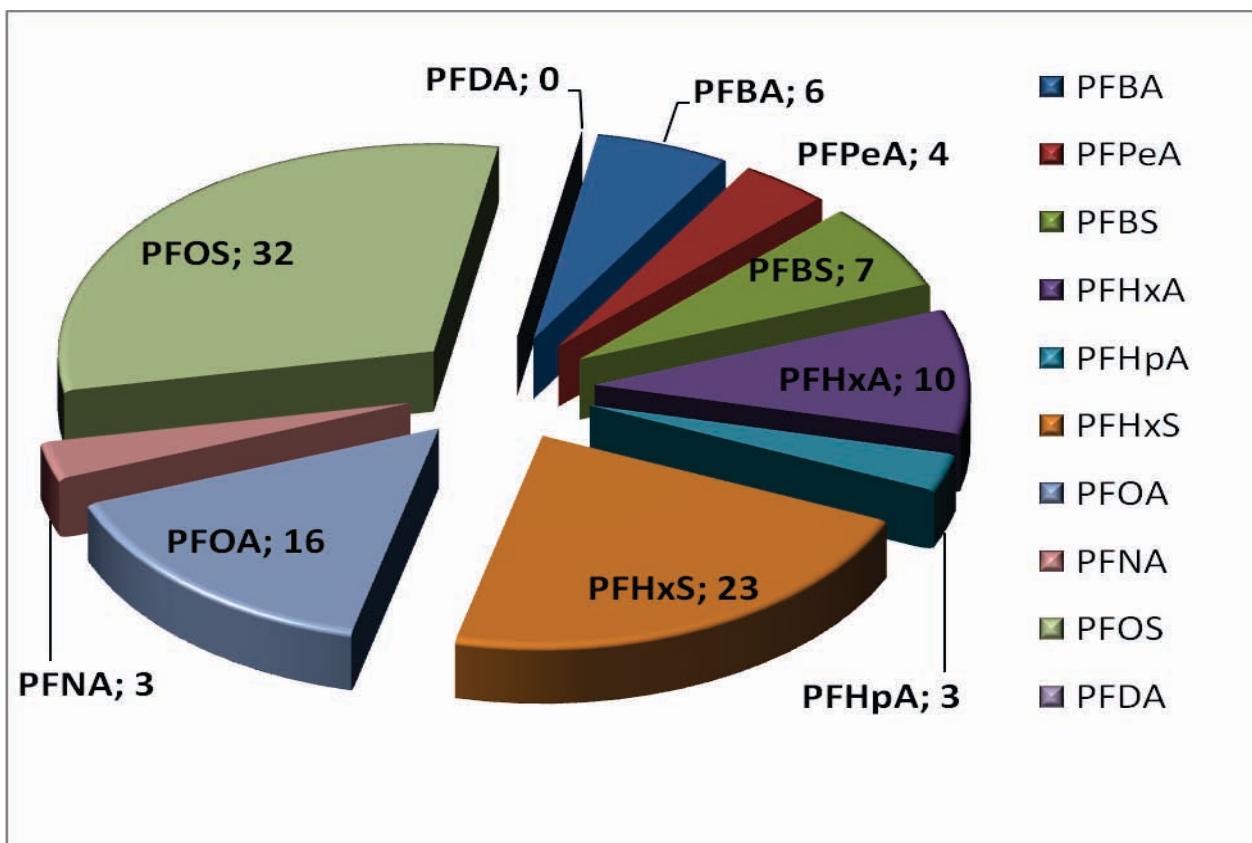


Figure 27 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à une teneur quantifiable (concentration supérieure à la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons

La figure 28 présente en fonction du type d'eau, la répartition des 45 échantillons pour lesquels des PFC ont pu être quantifiés. Rapporté au nombre d'échantillons prélevés dans chaque catégorie d'eau (36 eaux de surface et 33 eaux souterraines), on obtient un pourcentage d'échantillons positifs de 53% en eau de surface et de 79% en eau souterraine, traduisant, à la différence de la première campagne, une plus grande présence de ces composés dans les ressources souterraines.

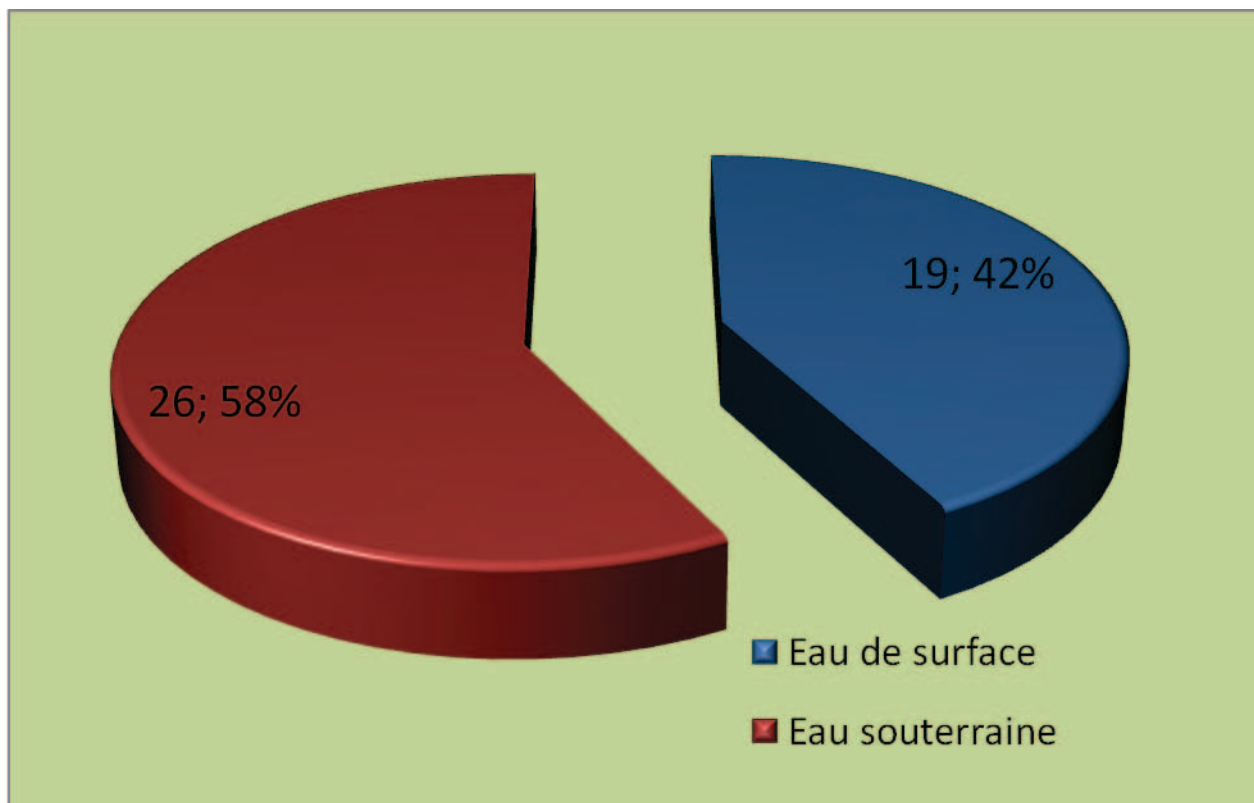


Figure 28 : Répartition des 45 échantillons pour lesquels ont moins un PFC a été quantifié, en fonction du type de ressource

10.1.2.2. CAS DES EAUX TRAITEES

Dans 7 des 69 échantillons (10 %), la teneur pour chaque composé perfluoré est inférieure à la limite de détection (LOD). 27 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à un niveau de trace, soit entre la LOD (1 ng/L) et la limite de quantification (LOQ) (4 ng/L). 35 échantillons contenaient au moins un composé perfluoré à une concentration au-dessus de la LOQ. La majorité de ces 35 échantillons (33, c.-à-d. 94 %) contenait au moins un autre PFC à un niveau de trace.

A l'état de traces (Figure 29), le PFOA était le composé perfluoré le plus abondant (38 échantillons), suivi par le PFHxS (35 échantillons), le PFBS (32 échantillons) et le PFOS (32 échantillons). Dans les 35 échantillons au-dessus de la LOQ (Figure 30), le PFOS et le PFHxA étaient les composés les plus fréquemment rencontrés (19 échantillons). Le troisième PFC le plus abondant était le PFHxS (14 échantillons). Les concentrations maximales par composé dépassent rarement les 30 ng/L (PFPeA (< 4 - 27 ng/L), PFOS (< 4 - 22 ng/L), PFHxS (< 4 - 18 ng/L), PFBA (< 4 - 14 ng/L), PFHpA (< 4 - 19 ng/L) et PFOA (< 4 - 8 ng/L)), sauf pour le PFHxA (< 4 - 125 ng/L).

Sur l'ensemble des échantillons, le PFNA et PFBS ont été rarement détectés. Les concentrations variaient de < 4 à 23 ng/L pour le PFNA et < 4 à 13 ng/L pour le PFBS. Le PFDA a été quantifié dans aucun échantillon. La répartition en nombre d'échantillons par classe de concentration et pour chaque PFC est donnée en annexe dans le tableau XXII.

Pour la somme des 10 PFC, la valeur maximale retrouvée pour une eau traitée était de 156 ng/L.

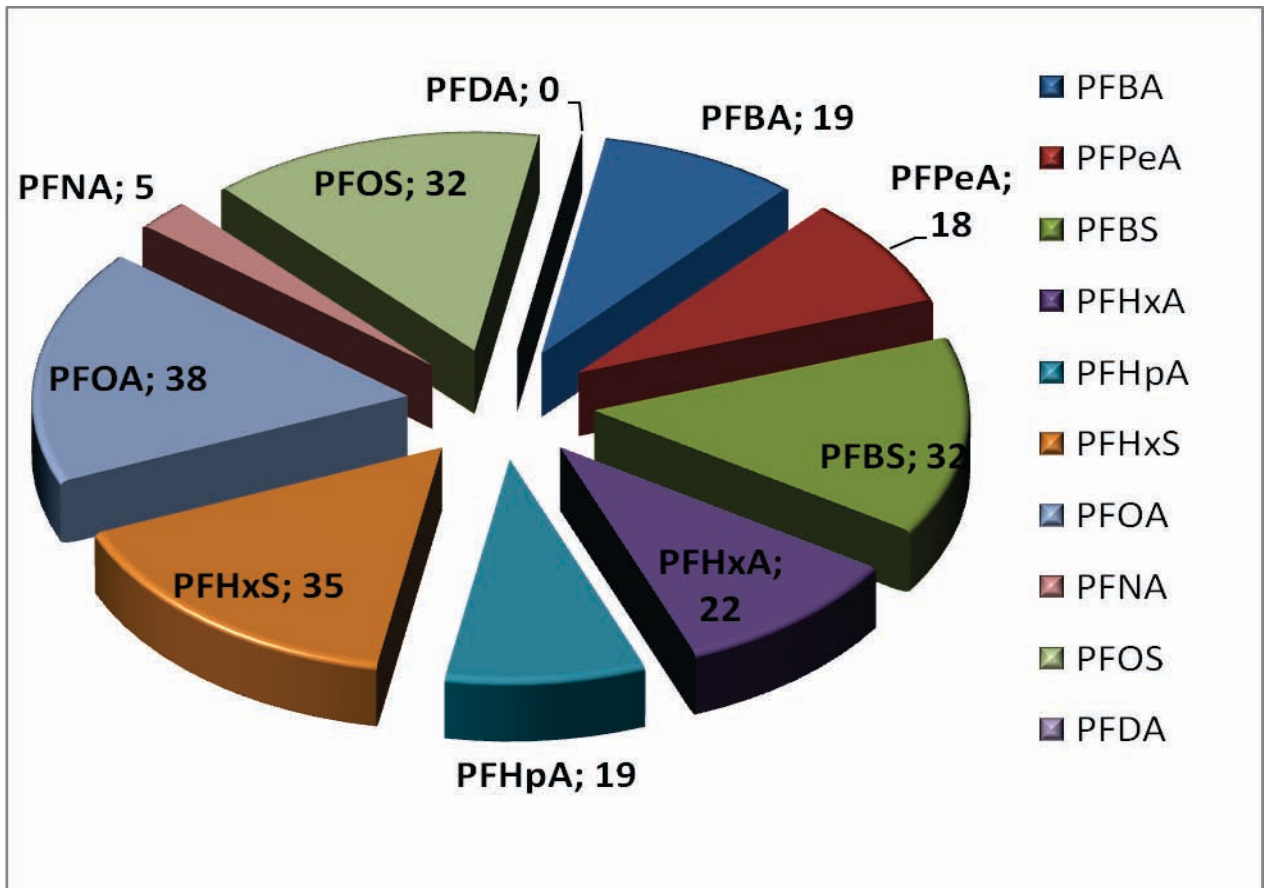


Figure 29 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à l'état de traces (concentration comprise entre la LOD et la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons

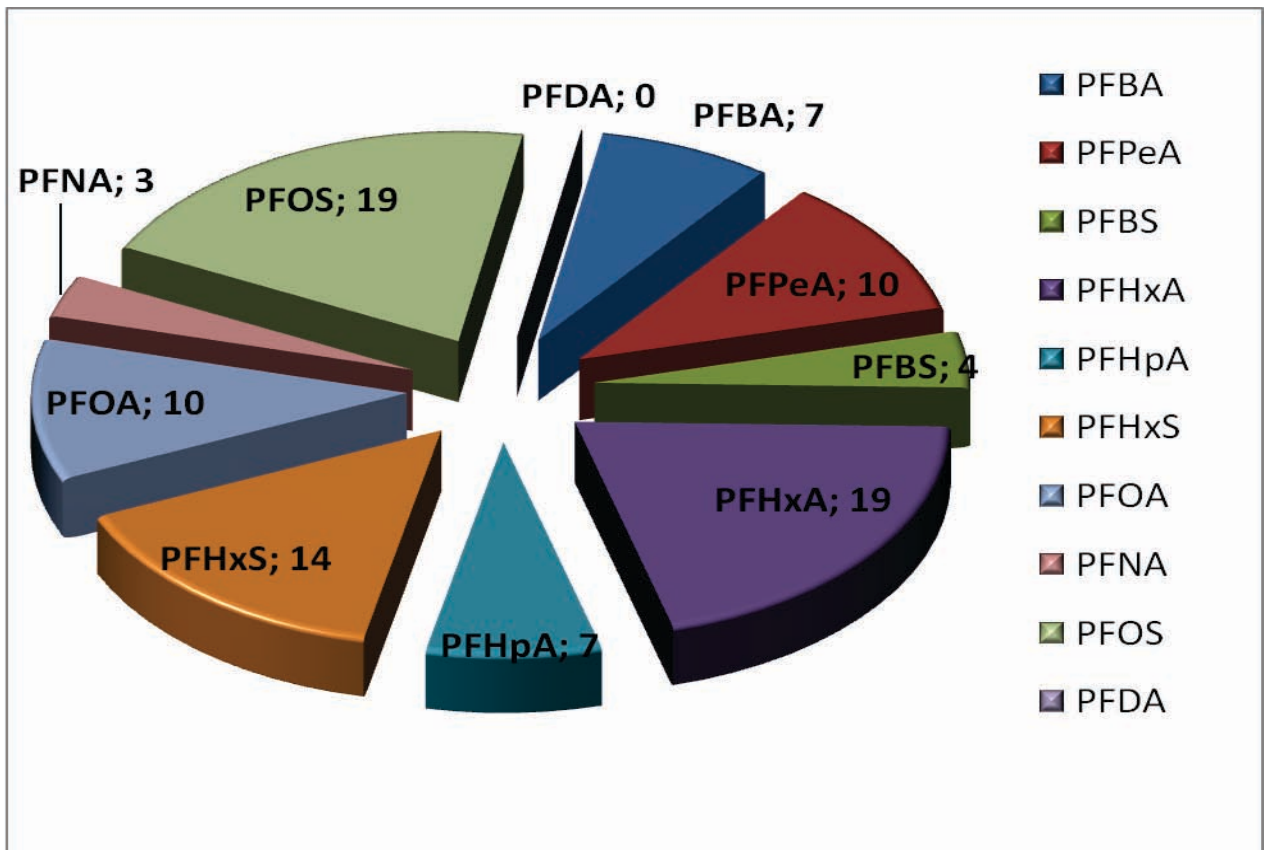


Figure 30 : Occurrence de chacun des 10 PFC retrouvés à une teneur quantifiable (concentration supérieure à la LOQ (4 ng/L)) en nombre d'échantillons

10.1.2.3. COMPARAISON EAU BRUTE/EAU TRAITEE

La comparaison est faite sur l'ensemble des eaux analysées pour cette seconde campagne. La figure 31 montre la répartition en nombre d'échantillons pour chaque PFC entre eau brute et eau traitée, lorsque la concentration est supérieure à la LOQ (4 ng/L). Comme pour la première campagne, il apparaît que l'occurrence des PFAS (PFOS, PFHxS et PFBS) en eau traitée est moindre qu'en eau brute. Pour les PFCA, la tendance est moins franche. Si le PFOA est plus souvent retrouvé dans les eaux brutes que les eaux traitées, il n'en est pas de même pour les autres. On retrouve du PFNA et du PFBA avec des occurrences similaires entre les deux types d'eau, et plus souvent du PFHxA, du PFPeA et du PFHpA dans les eaux traitées. La présence fréquente de PFHxA dans les eaux traitées pourrait résulter de la dégradation des précurseurs dans la filière de potabilisation.

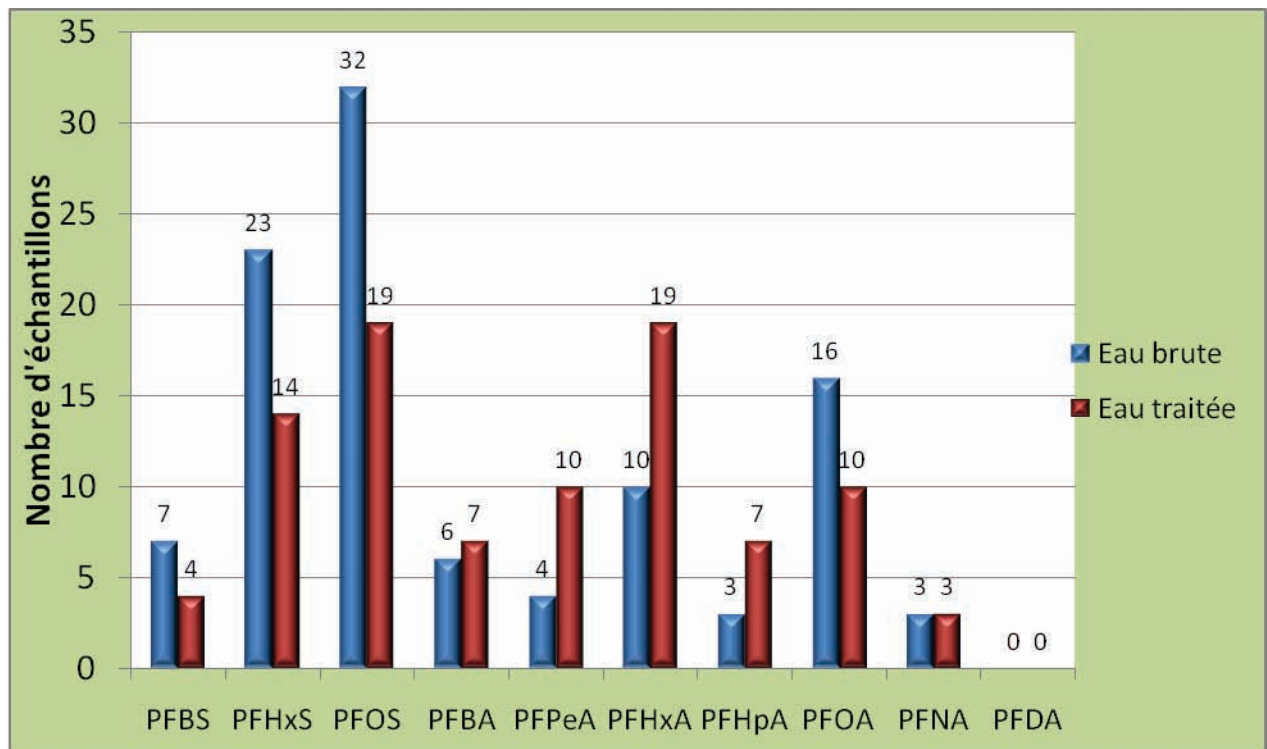


Figure 31 : Répartition entre eau brute et eau traité pour chaque PFC en ne considérant que les échantillons dans lesquels la teneur en PFC était quantifiable

Comme pour la première campagne, étant donné les faibles teneurs retrouvées en eau brute dans certains cas, l'occurrence des PFCs dans les eaux traitées n'a été étudiée en détail que pour des eaux brutes ayant des teneurs globales en PFCs supérieures à 10 fois la limite de quantification, soit 40 ng/L. De ce fait, sept sites ont pu être retenus pour l'interprétation. Les données sont présentées dans le tableau ci-dessous. La numérotation des sites a été conservée entre les deux campagnes. Ainsi le site n°1 de la première campagne a été retiré en raison d'une teneur en eau brute inférieure à 40 ng/L lors de cette seconde campagne. Les sites n°2, 3 et 4 sont les mêmes que ceux de la première campagne.



Tableau XXIII : Concentrations en PFCs dans les eaux brutes et traitées de 6 sites (A : Simple désinfection au chlore ; A* : Simple désinfection aux UV ; B : Filtration sur sable + chloration ; C : Charbon actif + dénitrification + chloration ; D : Filtration sur sable + ozonation + charbon actif + chloration)

Site	∑ PFCs E. Brute	∑ PFCs E. Traitée	Filière de potabilisation	Composés en eau brute (ng/L)	Composés en eau traitée (ng/L)
2	97 ng/L	4 ng/L	A	PFOS (50) > PFHxS (27) > PFHxA (10) > PFBS (5) = PFOA (5)	PFOS (4)
3	71 ng/L	65 ng/L	B	PFHxA (21) > PFPeA (19) > PFHpA (18) > PFBA (7) > PFOA (6)	PFHxA (19) > PFPeA (18) > PFHpA (15) > PFBA (7) > PFOA (6)
4	77 ng/L	98 ng/L	A*	PFOS (17) > PFHxA (15) > PFHxS (14) > PFPeA (12) > PFOA (6) > PFHpA (5) > PFBS = PFBA (4)	PFHxA (20) > PFOS (19) > PFHxS (18) > PFPeA (15) > PFOA (8) > PFHpA = PFBA (7) > PFBS (4)
5	52 ng/L	6 ng/L	C	PFHxS (26) > PFHxA (11) > PFOS (7) > PFBS = PFOA (4)	PFHxS (6)
6	78 ng/L	82 ng/L	A	PFPeA (26) > PFHxA (22) > PFHpA (18) > PFBA (12)	PFPeA (27) > PFHxA (23) > PFHpA (18) > PFBA (14)
7	62 ng/L	61 ng/L	A	PFHxA (23) > PFNA (13) > PFOS = PFOA (8) > PFBA (6) > PFHxS (4)	PFHxA (26) > PFNA (15) > PFOS = PFOA (7) > PFBA (6)
8	200 ng/L	156 ng/L	D	PFHxA (140) > PFNA (52) > PFOA = PFOS (4)	PFHxA (125) > PFNA (23) > PFOA (4) = PFPeA (4)

Sur deux sites (n°2 et 5), on constate une nette diminution de la teneur en PFC dans l'eau traitée. Dans le premier cas, cette diminution est potentiellement attribuable à un effet de dilution par un mélange de la ressource souterraine analysée avec une eau de surface (50% du volume total produit) et d'autres ouvrages. Dans le second cas, il y a également un effet de dilution par apport d'eau superficielle (35 %), mais aussi certainement une action du charbon actif. Sur le site n°8, il y a également un apport d'une eau souterraine d'environ 10 %.

Il faut noter que sur sept filières de potabilisation (non mentionnées dans le tableau XXIII en raison d'une teneur en PFCs inférieure à 40 ng/L dans l'eau brute), les teneurs en PFCs en eau traitée étaient plus élevées qu'en eau brute. Deux d'entre elles avaient déjà présenté un comportement similaire lors de la première campagne. Deux autres n'avaient pas fait l'objet d'analyse sur l'eau traitée lors de la première campagne.

De nouvelles investigations sur l'usine utilisant une double filière de traitement ont confirmé que la présence de PFC dans l'eau traitée résultait de l'inefficacité de la filière biologique face à ce type de substances. La teneur de l'eau brute en somme des PFC était de 9 ng/L (PFOS à 5 ng/L et PFOA à 4 ng/L), alors que celle sortant de la filière biologique était de 95 ng/L (PFHxA à 31 ng/L, PFPeA à 26 ng/L, PFHpA à 19 ng/L, PFBA à 9 ng/L, et PFOA et PFOS à 5 ng/L). L'eau traitée après dilution par l'eau exempte de PFC provenant de l'autre filière était de 24 ng/L (PFHxA à 10 ng/L, PFPeA à 9 ng/L, et PFHpA à 5 ng/L).

La présence importante de composés carboxyliques (PFCA) à chaîne perfluorée courte ($C < 8$) en sortie de la filière biologique traduit une décomposition de précurseurs. En amont sur la rivière alimentant cette usine de potabilisation se trouve une industrie spécialisée dans la synthèse de fluoro-télomères (cf. paragraphe 11.1.2) qui pourrait expliquer pour partie la présence de ces précurseurs dans l'eau brute.

10.1.3. COMPARAISON ET ENSEIGNEMENTS DES DEUX CAMPAGNES

Il a été possible de comparer les résultats des deux campagnes pour 65 eaux brutes (31 eaux souterraines et 34 eaux superficielles) et 40 eaux traitées.

10.1.3.1. COMPARAISON TEMPORELLE

La différence sur la somme de PFC entre les deux campagnes a été calculée sur l'ensemble des sites et pour les deux types d'eau (eau brute et eau traitée). Les résultats sont présentés sur la figure 32.

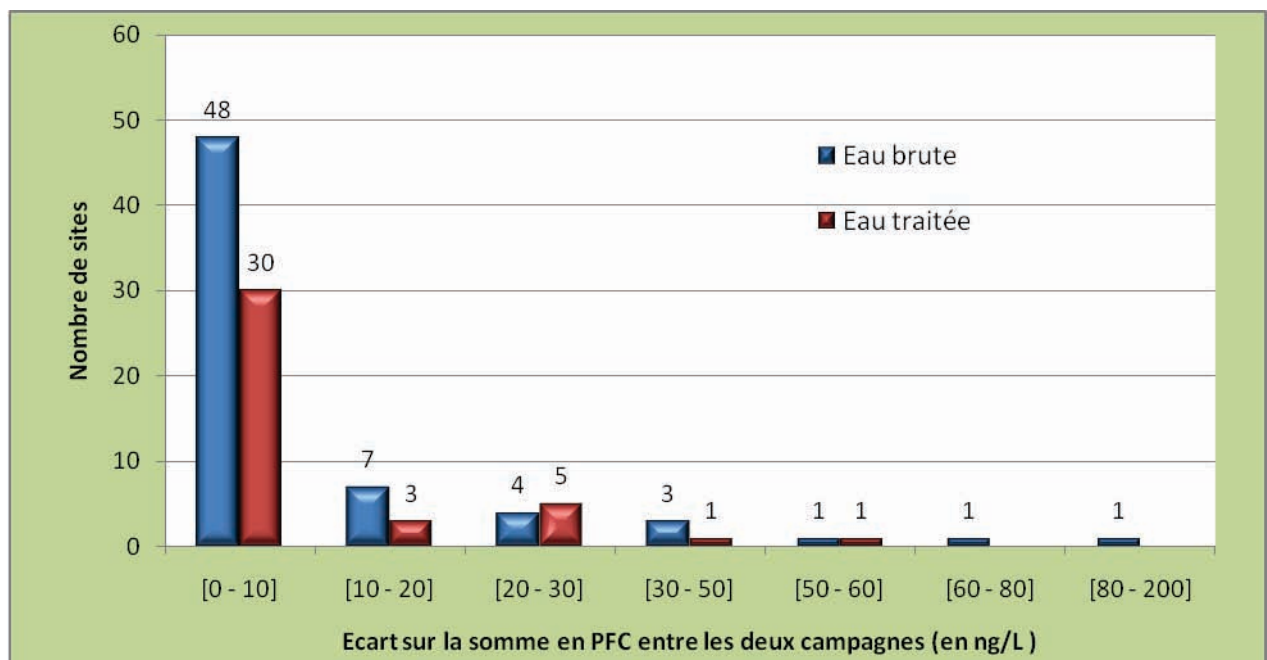


Figure 32 : Représentation en classe des écarts calculés sur la somme des PFC entre les deux campagnes pour un même point de prélèvement (65 eaux brutes et 40 eaux traitées)

Les concentrations en PFC totaux retrouvées sur un même point de prélèvement varient globalement peu entre les deux campagnes. En effet, pour 48 des 65 eaux brutes (74%) et pour 30 des 40 eaux traitées (75%), la variation observée entre les deux campagnes était inférieure en valeur absolue à 10 ng/L.

Cette constatation tend à montrer que la pollution par ces 10 PFC est relativement stable sur une année.

Les six eaux brutes présentant des variations de concentration inter-campagnes supérieures à 30 ng/L sont trois ressources superficielles et trois ressources souterraines, dont deux captent des nappes alluviales. Il semble donc que pour ce type de substances, on puisse constater entre deux prélèvements d'importantes variations du niveau de contamination pour des ressources superficielles ou des ouvrages utilisant des nappes alluviales. La figure 33 donne la répartition pour chaque type d'eau en fonction des écarts constatés entre les deux campagnes pour les eaux brutes.

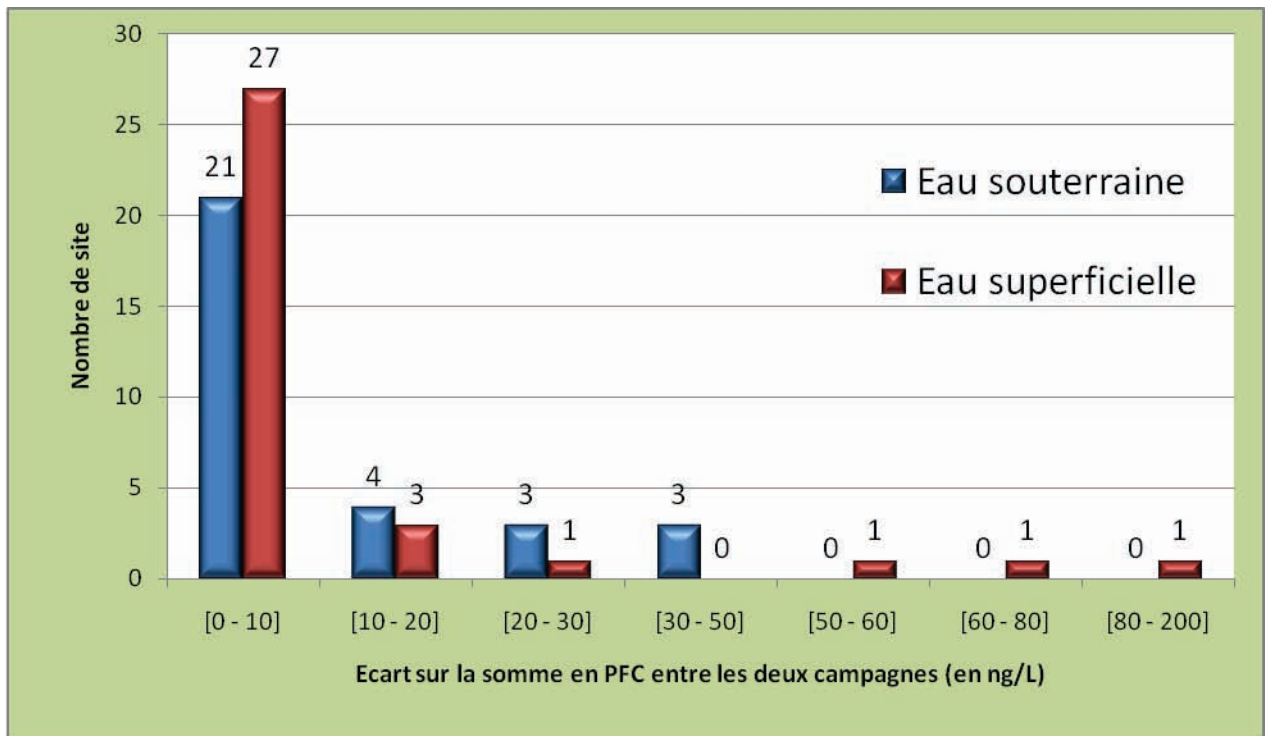


Figure 33 : Représentation en classe des écarts calculés sur la somme des PFC entre les deux campagnes pour un même point de prélèvement en fonction du type de ressource (65 eaux brutes dont 34 eaux superficielles et 31 eaux souterraines)

10.1.3.2. COMPARAISON DES OCCURRENCES

Pour les eaux brutes et les eaux traitées, les occurrences de chaque PFC sont présentées dans le tableau ci-dessous, pour les deux campagnes confondues. Les valeurs figurant dans ce tableau permettent d'établir le classement des PFC les plus fréquemment détectés, toute campagne confondue. Elles ne permettent pas d'établir la fréquence de présence de chaque PFC au niveau national, étant donné que les résultats des deux campagnes ont été compilés. Pour obtenir cette information, il faut se reporter aux graphiques fournis pour la première campagne.

Tableau XXIV : Occurrence de chaque PFC (concentration > LOQ) pour chaque type d'eau, exprimée en % sur la base du nombre total d'échantillons de chaque catégorie (135 eaux brutes de surface (EB ESU), 196 eaux brutes souterraines (EB ESO), 64 eaux traitées d'origine superficielle (ET ESU) et 46 eaux traitées d'origine souterraine (ET ESO))

	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA
EB ESU	0	0	1	4	0	7	11	2	36	0
EB ESO	4	5	4	9	4	18	11	3	18	0
ET ESU	5	13	2	27	6	9	13	2	28	0
ET ESO	11	13	7	28	13	28	20	9	43	0

Le PFOS est le composé qui présente les plus fortes occurrences avec une présence quantifiée dans 36 % des échantillons d'eau brute superficielle et 43% des échantillons d'eau traitée d'origine souterraine. Le PFDA n'a été quantifié dans aucun échantillon.

Représentées sous forme graphique (figures 34 et 35), ces données montrent :



- qu'en eau brute, le PFOS est le composé le plus fréquemment retrouvé,
- qu'en eau **brute** souterraine, la fréquence de quantification est plus importante pour les composés perfluorés ayant une chaîne courte (butyl, pentyl, hexyl et heptyl). Ceci peut être rattaché à une plus grande mobilité de ces composés, comparativement au PFOA, au PFOS ou au PFNA,
- qu'en eau **traitée** d'origine superficielle surtout, la fréquence de quantification de composés perfluorés ayant une chaîne courte est significativement augmentée. La dégradation des précurseurs de PFC au cours des processus de potabilisation pourrait en être une explication.

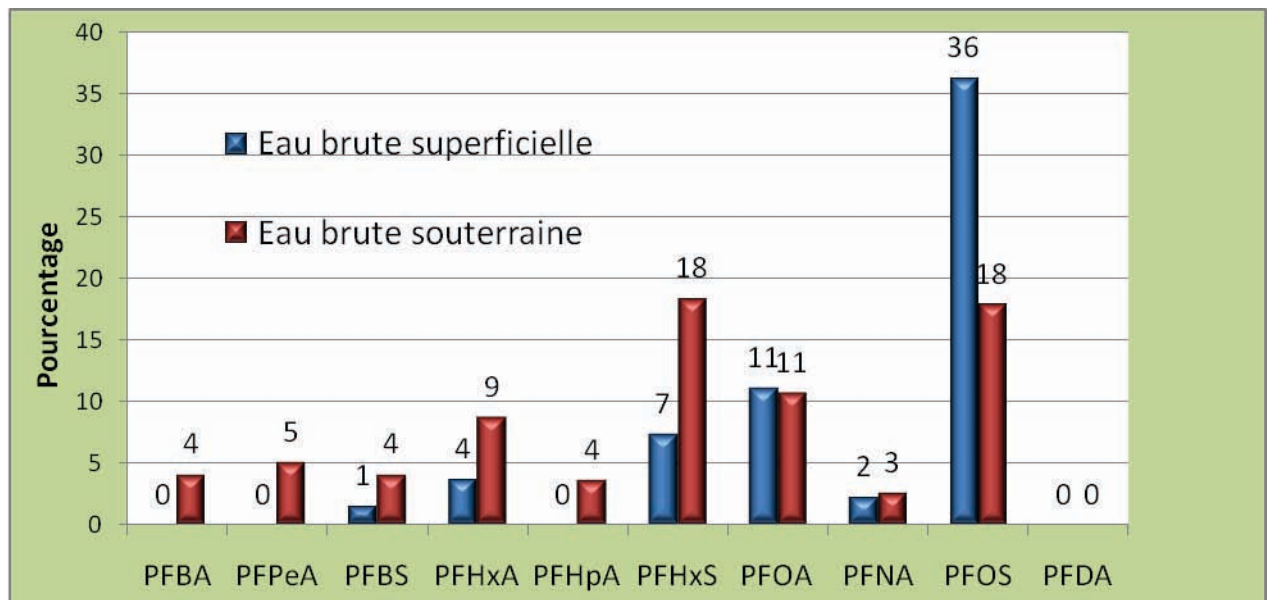


Figure 34 : Pourcentage d'échantillons dans lesquels chaque PFC a été quantifié, pour chaque catégorie d'eau brute

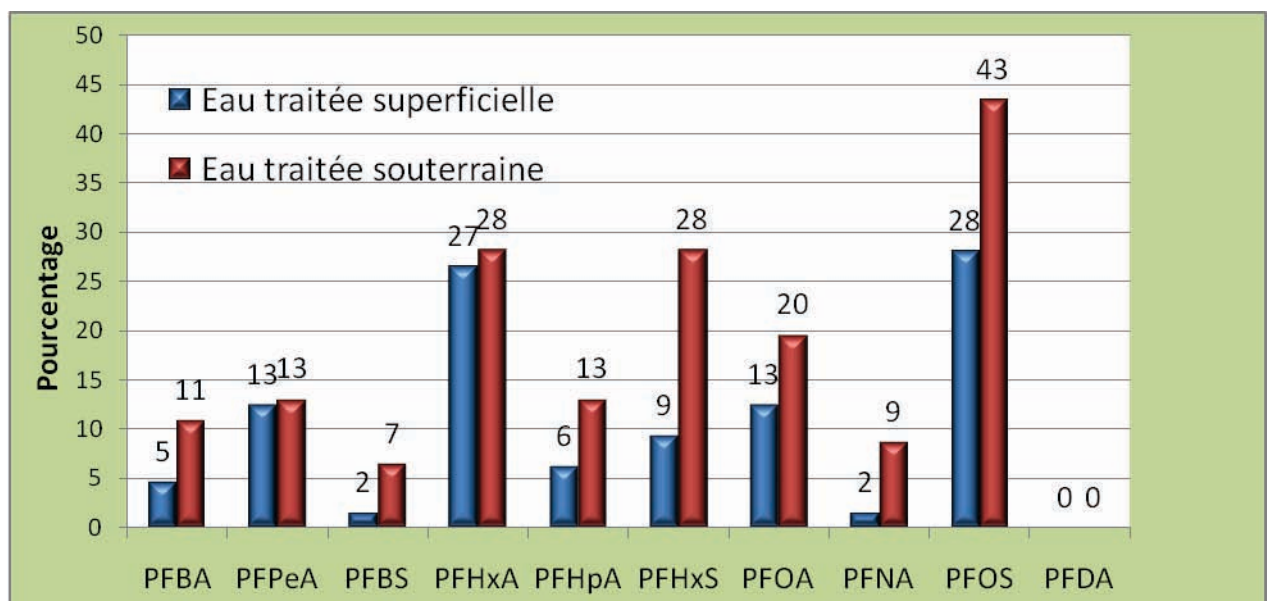


Figure 35 : Pourcentage d'échantillons dans lesquels chaque PFC a été quantifié, pour chaque catégorie d'eau traitée

Le nombre de PFC quantifié par échantillon est présenté sur les figures 36 et 37.



Concernant les eaux brutes et les eaux traitées, plus de 40% des échantillons dans lesquels des PFC ont été quantifiés ne contenaient qu'un seul PFC. Le nombre maximum de PFC quantifié dans un même échantillon est de huit. Dans les eaux traitées, on constate que le pourcentage d'échantillons contenant entre 3 et 5 PFC est plus important que pour les eaux brutes. Cette différence peut résulter de la décomposition de précurseurs au sein de la filière de potabilisation.

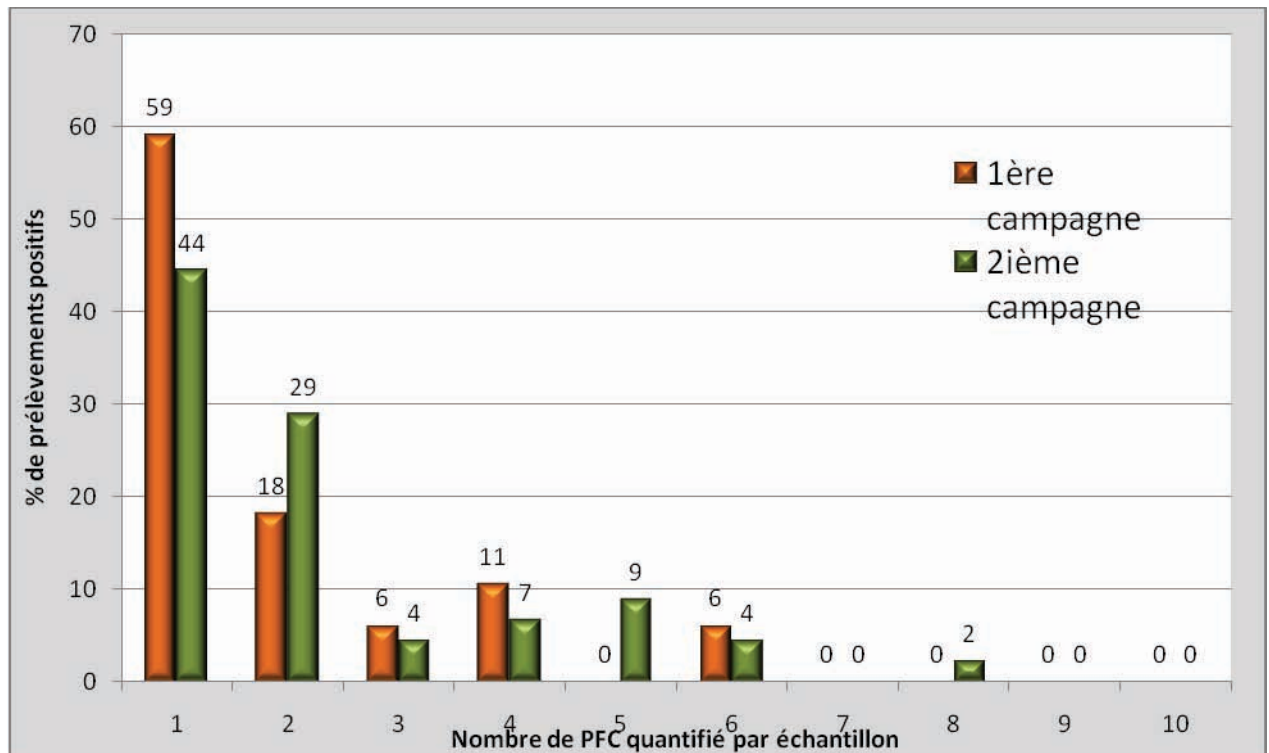


Figure 36 : Pourcentage de prélèvements en fonction du nombre de PFC quantifié par échantillon pour les eaux brutes (% exprimé par rapport au nombre total d'échantillons positifs par campagne soit, 66 pour la 1^{ère} campagne et 45 pour la 2^{nde})

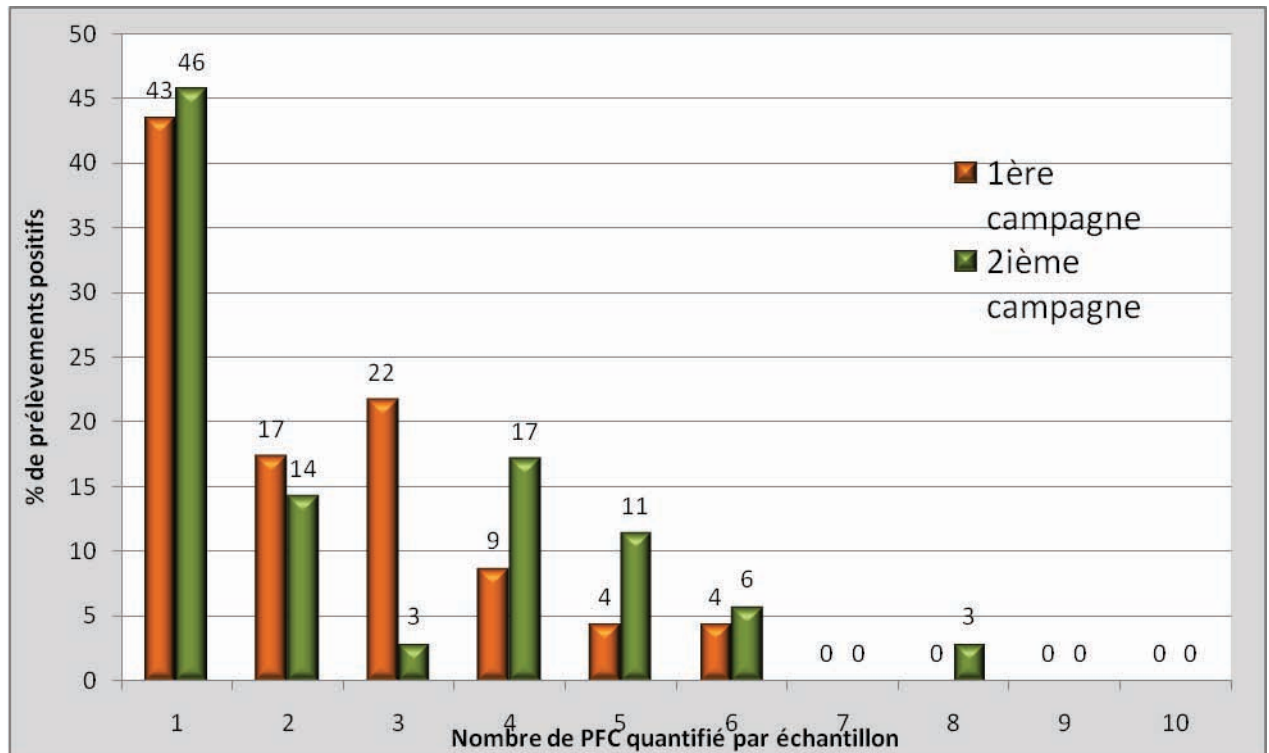


Figure 37 : Pourcentage de prélèvements en fonction du nombre de PFC quantifié par échantillon pour les eaux traitées (% exprimé par rapport au nombre total d'échantillons positifs par campagne soit, 23 pour la 1^{ère} campagne et 35 pour la 2^{nde})

10.1.3.3. NIVEAUX DE CONCENTRATION

Les concentrations maximales retrouvées pour chaque PFC en fonction du type d'eau sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau XXV : Concentrations maximales en ng/L pour chaque PFC et la somme totale, en fonction du type d'eau.

	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	ΣPFC
EB ESU	< 4	< 4	5	139	< 4	8	7	52	62	< 4	200
EB ESO	12	40	9	28	39	32	16	14	50	< 4	117
ET ESU	9	31	4	125	19	10	12	23	18	< 4	156
ET ESO	14	27	13	26	18	18	9	15	22	< 4	98

Même si le PFHxA est un composé peu fréquemment retrouvé en eau brute superficielle (4 % des échantillons), il peut être localement présent en forte teneur (139 ng/L).

11. INVESTIGATIONS SPECIFIQUES

11.1. LES SITES INDUSTRIELS



Dans l'enquête OECD (2005), la France déclare l'usage de sels d'ammonium de PFCA (C7 à C13) pour la synthèse de PVDF, classant confidentielles les quantités produites ou importées. Elle déclare également l'importation de solution liquide de PTFE et PFA contenant du PFOA pour des revêtements antiadhésifs (poêles, casseroles, barbecues, ...), toujours sans en préciser les quantités.

Deux usines synthétisant du PVDF ont pu être identifiées en France. Il n'y aurait aucune usine synthétisant du PTFE en France, après 1993.

Dans la littérature scientifique, une société française était également citée pour la synthèse de molécules perfluorées par télomérisation (Renner (2001)).

Il existe plusieurs petites sociétés spécialisées dans l'adhésivage, le revêtement, l'usinage, le collage, la découpe de PTFE travaillant pour de nombreux secteurs industriels (alimentaire, chimique, mécanique, automobile, électrique, emballage, textile).

Nos investigations nous ont permis d'identifier les deux usines synthétisant du PVDF et celle synthétisant des molécules perfluorées par télomérisation. Elles appartiennent à trois groupes industriels distincts.

Les deux industriels synthétisant du PVDF ont été sollicités pour la réalisation d'une campagne d'échantillonnage dès juin 2010. Après de multiples relances, l'un d'eux n'a pas trouvé de disponibilité avant le 15 novembre 2010.

Des investigations spécifiques n'ont donc finalement pu être conduites qu'autour de l'autre site industriel synthétisant du PVDF et celui synthétisant des fluoro-télomères. Des prélèvements ont aussi été réalisés sur les ressources en eau situées immédiatement à l'aval de ces usines.

11.1.1. CAS DE L'USINE PRODUISANT DU PVDF

Après concertation avec les services de la DREAL (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) et la Délégation Territoriale de l'ARS du département concerné, des prélèvements ont été réalisés à plusieurs niveaux :

- Sur deux champs captant situés de part et d'autre du fleuve, à une quinzaine de kilomètres en aval de l'usine,
- Sur les eaux traitées issues de ces champs captant,
- Sur des piézomètres installés sur le site de l'usine,
- Sur la sortie de la bêche de relevage de l'usine collectant l'ensemble des eaux de ruissellement du site,
- Sur la sortie de la bêche de neutralisation collectant l'ensemble des rejets de l'usine.

Les prélèvements ont été réalisés entre le 09 et le 10 juin 2010 par les agents du LHN. Au niveau de l'usine, il était prévu de collecter les eaux d'un ouvrage assurant le confinement des eaux sous le site de l'usine et jugé très pertinent par les agents de la DREAL dans le cadre de cette étude. Bien qu'informé du plan d'échantillonnage, l'industriel a démantelé cet ouvrage la veille des prélèvements, rendant ainsi impossible toute analyse.

Les résultats sont consignés dans les tableaux XXVI et XXVII.

**Tableau XXVI : Concentrations en PFC retrouvées au niveau des installations industrielles (P = Piézomètre)**

PFC (µg/L)	P13	P14	P15	P interne 01	Fosse de relevage	Fosse de neutralisation
PFBA	0,009	0,020	0,273	0,183	d. i.	d. i.
PFPeA	0,015	0,047	0,364	0,168	d. i.	d. i.
PFBS	d. i.	d. i.	d. i.	0,280	d. i.	d. i.
PFHxA	0,248	0,154	20,637	6,83	17,2	1136
PFHpA	0,018	0,037	0,285	0,105	d. i.	d. i.
PFHxS	0,068	0,008	d. i.	d. i.	d. i.	d. i.
PFOA	0,727	0,092	19,5	1,06	2,77	9,77
PFNA	d. i.	0,021	0,342	0,724	7,84	525
PFOS	0,188	0,011	0,068	< 0,004	d. i.	d. i.
PFDA	d. i.	0,012	d. i.	0,064	d. i.	d. i.
∑ PFC	1,27	0,40	41,5	9,41	27,8	1671

d. i.: détermination impossible en raison du facteur de dilution appliquée à l'échantillon pour quantifier les espèces majoritaires.

Concernant les installations industrielles, il a été nécessaire de diluer certains échantillons avec des facteurs très importants pour arriver à quantifier les composés majoritaires et s'affranchir également de certaines interférences analytiques. De ce fait, la quantification de certains PFC minoritaires a été impossible.

L'examen des résultats des piézomètres montre une présence majoritaire de PFHxA et de PFOA. Au niveau des deux fosses, ces deux composés sont également détectés avec une présence importante et concomitante de PFNA.

La présence de PFNA dans les rejets est directement et logiquement rattachable à la synthèse de PVDF. Le piézomètre le plus contaminé (P 15) est le plus proche de l'atelier PVDF du site. La présence de PFHxA et de PFOA est plus difficilement explicable au regard des activités industrielles connues sur ce site.

Les échantillons des deux fosses étant des échantillons moyens 24 heures, la connaissance des volumes rejetés le jour des prélèvements permet d'estimer approximativement les quantités rejetées annuellement dans le fleuve. Sur une base de 260 jours de production par an et pour des volumes de rejets journaliers identiques à ceux mesurés le 10 juin 2010, on peut estimer que cette activité industrielle rejette annuellement dans le fleuve, 7,3 tonnes de PFHxA et 3,4 tonnes de PFNA. Cette dernière quantité est en accord avec les données de la littérature, qui estiment qu'un site de production de PVDF entraîne une contamination des eaux par le PFNA à raison de 4 tonnes par an (Prevedouros et al. (2006)).

Ces résultats ont été transmis à l'industriel par la DREAL. Dans sa réponse, celui-ci fournit les explications suivantes :

- « Le PFNA est effectivement utilisé sur notre site depuis 2003 comme émulsifiant [...]. Il est rejeté avec les eaux de lavages dans notre station de traitement des effluents [...]. Le bilan matière que nous avons effectué sur notre station montre que la majeure partie du PFNA se retrouve dans les eaux claires, en sortie de station, le PFNA est très peu retenu dans les boues de traitement. Il est donc logique le retrouver dans les effluents en sortie de la fosse de neutralisation [...]. La proportion retrouvée de 525 µg/L [...] est donc totalement cohérente avec la consommation journalière de ce produit ».
- « Le PFOA n'est pas utilisé actuellement sur notre site. [...]. Les faibles quantités peuvent provenir du réseau d'eau industrielle puisée dans la nappe où du PFOA a effectivement été détecté. Une fabrication de PTFE [...] a mis en œuvre du PFOA de 1960 à 1987 et est peut-être à l'origine de ces valeurs. Cependant à notre connaissance, les ateliers étaient construits sur dalle étanche et les effluents collectés dans le réseau vers la fosse de neutralisation. D'autres industriels de la plateforme ont également pu mettre en œuvre ce produit ».



- « Le PFHxA n'est pas utilisé sur notre site. Il semblerait que les flux correspondent à notre émulsifiant [...] de type CAPSTONE®, de formule chimique $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-SO_3H$ [...]. Pour votre information, le produit CAPSTONE® est utilisé sur notre site à hauteur de 9 kg/J environ, dans l'atelier [...]. Les effluents de cet atelier sont dirigés vers la fosse de neutralisation. L'analyse de PFHxA à la fosse de neutralisation donne 1 136 µg/L soit 7,1 kg/J, ce qui est bien en cohérence avec la consommation de CAPSTONE® sur le site. Pour la fosse de relevage, la valeur de 17,2 µg/L correspond à 0,4 kg/J en sortie dans le milieu naturel, ces valeurs sont similaires aux concentrations dans la nappe au droit du site et doivent donc provenir de notre réseau d'eau industrielle puisée dans la nappe. Il s'agit sans doute également du CAPSTONE®. Nous ne pouvons expliquer ces teneurs en PFHxA que par une confusion lors de l'analyse entre le PFHxA et le CAPSTONE® ».

Cette réponse confirme la présence du PFNA et explique celle du PFOA. Concernant le PFHxA, l'hypothèse d'une confusion analytique avec du CAPSTONE® ne sera finalement pas retenue. Après enquête de la DREAL, il s'avère qu'un autre industriel présent sur cette plateforme chimique utilise du PFHxA (consommation annuelle de 7,5 tonnes en 2008 et 3 tonnes en 2009) et que ses rejets aboutissent dans la même fosse de neutralisation que celle de l'industriel synthétisant du PVDF. Il n'en demeure pas moins qu'en plus des trois PFC détectés dans le rejet, le fleuve est également potentiellement contaminé par du CAPSTONE®.

Tableau XXVII : Concentrations en PFC retrouvées au niveau des deux champs captant (ET = eau traitée, EB = Eau brute)

PFC (µg/L)	Champ captant A		Champ captant B				
	ET	EB	ET	EB P2	EB P3	EB P4	EB P5
PFBA	0,006	0,005	0,008	0,015	0,013	0,013	0,005
PFPeA	0,006	0,006	0,009	0,023	0,027	0,013	<0,004
PFBS	<0,004	<0,004	<0,004	0,004	0,004	<0,004	<0,004
PFHxA	0,053	0,058	0,092	0,081	0,146	0,077	0,089
PFHpA	0,009	0,008	0,007	0,018	0,020	0,010	<0,004
PFHxS	0,006	0,005	0,004	0,011	0,008	0,004	<0,004
PFOA	0,019	0,018	0,013	0,022	0,025	0,018	0,007
PFNA	0,019	0,021	0,038	0,013	0,035	0,030	0,033
PFOS	0,012	0,011	0,008	0,006	0,009	0,006	0,006
PFDA	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Σ PFC	0,131	0,132	0,178	0,192	0,289	0,170	0,141

Concernant les ressources en eau potable, les teneurs totales en PFC retrouvées sont les plus fortes de ces deux campagnes nationales. Aucune diminution n'est observée après traitement, qui dans le cas de ces deux usines de potabilisation se limite à une simple chloration. Le tracé des profils de chaque composé pour les eaux brutes montre de très grandes similitudes (cf. figure 38). Le PFHxA est toujours le composé majoritaire, suivi du PFNA et du PFOA, comme sur les fosses industrielles situées en amont sur le fleuve. Il faut également noter que sur deux ouvrages du champ captant B, la présence simultanée de 9 PFC a pu être quantifiée. Au cours de l'enquête nationale, le nombre maximal de PFC quantifiés simultanément dans une ressource avait été de 8.

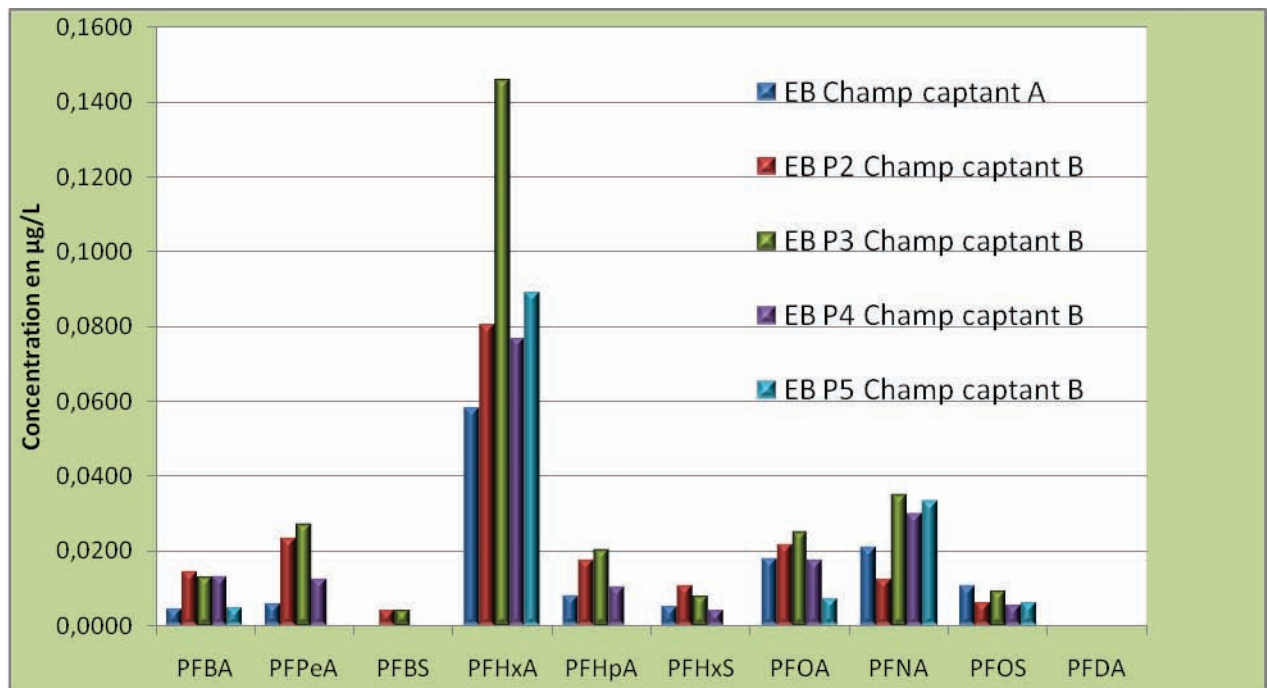


Figure 38 : Concentration des 10 PFC dans les eaux brutes (EB) et les eaux traitées (ET) des deux champs captants situés à 15 kilomètres en aval de l'usine produisant du PVDF

11.1.2. CAS DE L'USINE SYNTHÉTISANT DES FLUORO-TELOMERES

Pour les ressources en eau potable, le plan d'échantillonnage a été élaboré en partenariat avec la DT de l'ARS du département concerné et réalisé les 7 et 8 juillet 2010. Il se décompose de la façon suivante :

- Des prélèvements sur les eaux brutes et l'eau traitée d'un champ captant situé à une quinzaine de kilomètres sur la rivière à l'aval de l'usine,
- Des prélèvements sur deux champs captant situés à 25 kilomètres en amont de l'usine,
- Des prélèvements directement sur le cours d'eau au niveau des ressources en eau potable situées dans la nappe alluviale, ainsi qu'en amont et aval immédiat de l'usine.

Pour le département d'implantation de cette usine, les contacts avec la DREAL n'ont pas permis d'établir un plan d'échantillonnage précis et argumenté. Les prélèvements chez l'industriel (piézomètres, rejets, ...) n'ont été possibles que le 07 septembre 2010.

D'après les informations recueillies auprès de l'industriel, le site travaille avec des composés perfluorés depuis 1996. Ils ont acheté l'usine en 2002 et y réalise principalement la polymérisation de fluoro-télomères provenant de l'étranger. Les produits finis obtenus (une trentaine) sont destinés à l'imperméabilisation de matériaux de construction, de papier, de textiles et de cuir, ainsi qu'aux mousses anti-incendie. L'usine peut recevoir 2 500 tonnes de composés perfluorés par an.

La plateforme industrielle accueille plusieurs autres types d'industries et possède une station spécifique de traitement des effluents. Cette station existe depuis 1970 et a été reprise par le nouveau gestionnaire en 2005. Suite à cette reprise, la station a connu un certain nombre d'évolutions. D'une simple configuration bassin de neutralisation-bassin de décantation-bassin biologique, elle s'est équipée d'un bassin biologique plus important et d'un traitement ternaire (flottateur). Les boues sont séchées sur filtre presse, puis incinérées chez un cimentier.

Les prélèvements sur les ressources en eau potable et le cours d'eau ont été réalisés par les agents du LHN. Ceux correspondants au site industriel ont été réalisés par le gestionnaire de la station de traitement des effluents (échantillons moyens 24 heures et hebdomadaire). Les prélèvements piézométriques ont été



réalisés par un prestataire extérieur travaillant pour le compte de la plateforme industrielle. Les résultats sont consignés dans les deux tableaux ci-dessous.

Tableau XXVIII : Concentrations en PFC retrouvées au niveau des champs captant (ET = eau traitée, EB = Eau brute)

PFC (µg/L)	Champ captant situé à 15 kms en aval de l'usine (08/07/10)						
	ET	EB F1	EB F2	EB F4	EB F6	EB F11	Rivière
PFBA	0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,007	< 0,004	< 0,004
PFPeA	0,012	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,023	< 0,004	0,004
PFBS	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004
PFHxA	0,011	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,021	< 0,004	0,007
PFHpA	0,007	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,013	< 0,004	0,006
PFHxS	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004
PFOA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,006	< 0,004	0,007
PFNA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004
PFOS	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,006
PFDA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004
Σ PFC	0,034	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,070	< 0,004	0,030
PFC (µg/L)	Ressources situées à 25 kms en amont de l'usine (08/07/10)						
	ET 1	EB 1	ET 2	EB 2-1	EB 2-2	Rivière	
PFBA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
PFPeA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
PFBS	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
PFHxA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
PFHpA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
PFHxS	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
PFOA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
PFNA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
PFOS	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
PFDA	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	
Σ PFC	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	

Aucun des 10 PFC n'a été retrouvé dans la rivière et dans les ressources en eau potable situées à 25 km en amont de l'usine.

Au niveau du champ captant situé en aval de l'usine, un seul ouvrage (F6) contient des PFC. Les espèces majoritaires sont le PFPeA (23 ng/L), le PFHxA (21 ng/L) et le PFHpA (13 ng/L). Dans l'eau traitée, on retrouve le même profil d'espèces, avec des concentrations moindres, en raison principalement de la dilution apportée par les autres ouvrages exempts de PFC. Au droit de ces ouvrages, la rivière contient les mêmes PFC que dans le F6, mais à de très faibles teneurs comparativement. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la présence de précurseurs dans le cours d'eau, qui s'infiltrant dans les berges se décomposent en PFC à chaîne perfluorée courte (C < 8). Des données hydrogéologiques pourraient apporter des explications à la contamination unique de l'ouvrage F6.

A 25 kilomètres encore plus en aval, on trouve la station de potabilisation évoquée dans les paragraphes 10.1.1.3 et 10.1.2.3, et fonctionnant avec une double filière de traitement. Il existe des similitudes pour la même rivière à 25 kilomètres de distance. Premièrement, on a une ressource superficielle avec une teneur en PFC inférieure à celle trouvée après infiltration dans un sol (cas du forage F6) ou passage sur un système de filtration biologique. Deuxièmement, on observe un accroissement très significatif des



mêmes PFC (PFHxA, PFPeA et PFHpA) après infiltration dans le sol ou passage sur une filière biologique. Ces similitudes confortent l'hypothèse de la présence de précurseurs dans ce cours d'eau.

Concernant le site industriel, les résultats sont présentés dans le tableau et les figures ci-dessous.

Tableau XXIX : Concentrations en PFC retrouvées au niveau des installations industrielles (P : Piézomètre ; A : nappe alluviale ; B : Aquifère Cuisien)

PFC (µg/L)	P9A	P9B	P82A	P82B	Pluvial « Nord »	Pluvial « Sud »
PFBA	0,29	0,11	1,1	1,2	0,002	0,014
PFPeA	0,99	0,41	3,7	4,2	0,054	0,035
PFBS	d. i.	d. i.	d. i.	d. i.	< 0,004	d. i.
PFHxA	0,98	0,40	3,4	4,4	0,054	0,059
PFHpA	0,52	0,19	1,9	2,2	0,038	0,041
PFHxS	d. i.	0,023	d. i.	d. i.	0,005	< 0,004
PFOA	0,72	0,63	3,2	2,8	0,067	0,103
PFNA	0,042	0,072	0,91	0,15	0,007	0,023
PFOS	d. i.	0,16	d. i.	d. i.	0,010	0,008
PFDA	d. i.	0,074	0,30	0,13	0,007	0,062
Σ PFC	3,5	2,1	14,4	15,0	0,24	0,34
PFC (µg/L)	P215	Rejet Industriel ^a	Rejet STEP ^a	Rivière Amont Usine	Rivière Aval Usine	
PFBA	1,5	0,67	2,11	< 0,004	< 0,004	
PFPeA	4,5	0,40	8,8	< 0,004	0,004	
PFBS	d. i.	d. i.	0,20	< 0,004	< 0,004	
PFHxA	6,3	3,1	8,7	< 0,004	0,006	
PFHpA	3,6	1,0	15,6	< 0,004	0,005	
PFHxS	0,13	d. i.	d. i.	< 0,004	< 0,004	
PFOA	9,1	1,7	15,1	< 0,004	0,010	
PFNA	1,1	d. i.	2,9	< 0,004	< 0,004	
PFOS	1,5	d. i.	d. i.	0,006	0,005	
PFDA	0,62	0,86	0,20	< 0,004	< 0,004	
Σ PFC	28,3	7,8	54,6	0,006	0,030	

^a : échantillon moyen hebdomadaire ; d. i. : détermination impossible en raison du facteur de dilution appliquée à l'échantillon pour quantifier les espèces majoritaires.

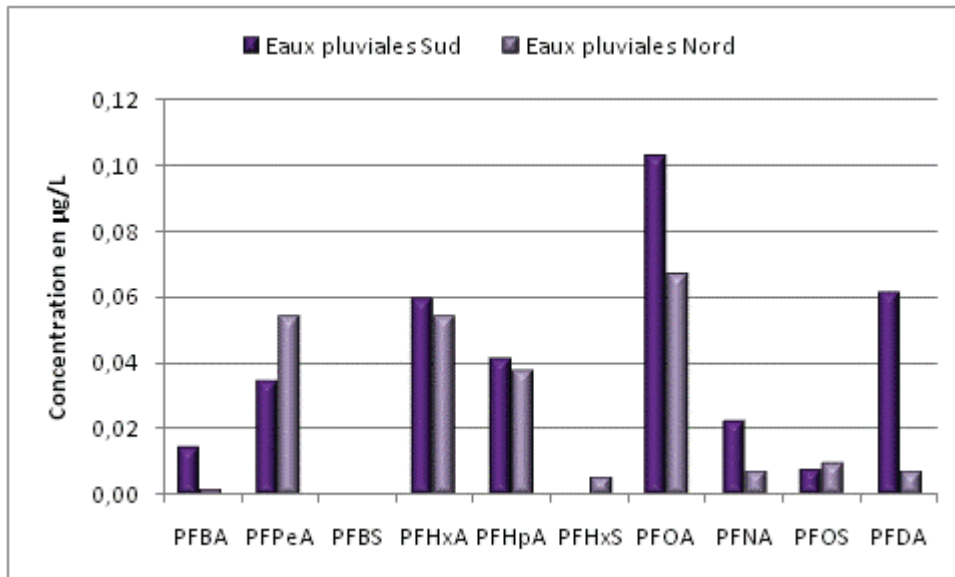


Figure 39 : Concentrations en PFC dans les fosses Sud et Nord collectant les eaux pluviales

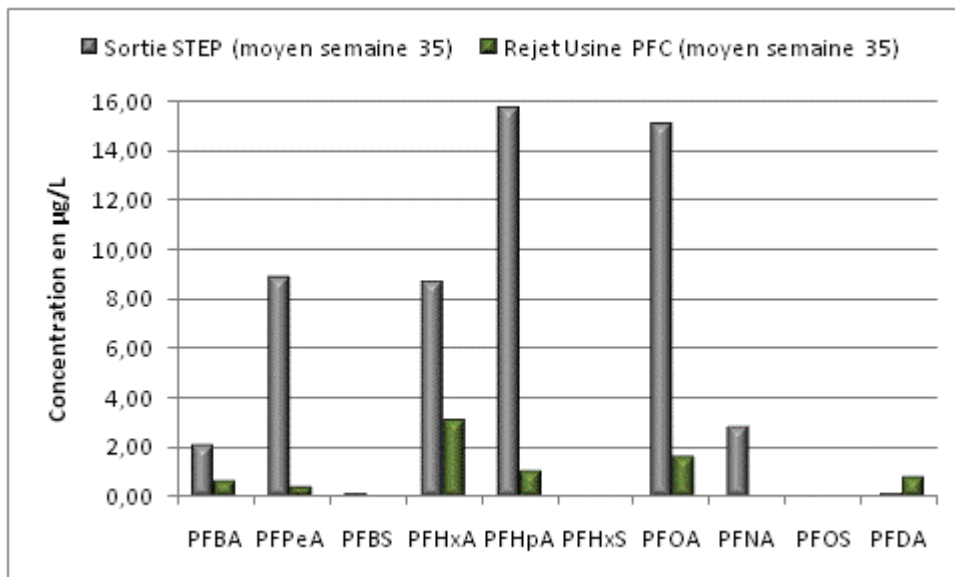


Figure 40 : Concentrations en PFC dans les rejets de l'industriel et en sortie de STEP (échantillons moyens hebdomadaire)

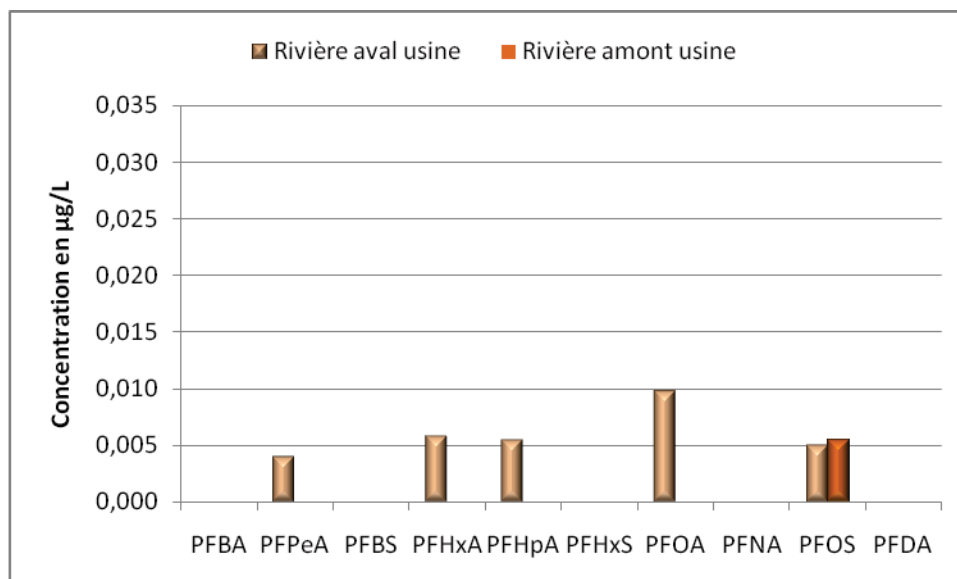


Figure 41 : Concentrations en PFC dans la rivière en amont et en aval de la STEP du site industriel

Les résultats montrent une contamination générale de l'aquifère et de la nappe alluviale sous le site industriel. Les composés retrouvés sont très majoritairement des carboxylates, et plus particulièrement du PFOA, du PFPeA, du PFHxA et du PFHpA. Les deux récepteurs d'eau pluviale sont plus faiblement contaminés, mais à des niveaux de concentrations similaires (figure 39). Or d'après les responsables du site, seul le pluvial dit « sud » collecte des eaux en provenance du périmètre de l'usine de PFC. Cette observation tend à indiquer qu'il existe une contamination aéroportée en PFC qui s'étendrait sur l'ensemble du site. Il se peut également que l'industriel stocke des matières premières ou des produits finis à base de PFC sur une surface dont les eaux de ruissellement terminent dans le pluvial « nord ». Au niveau des rejets, on constate que ceux issus de l'industriel et ceux de la station d'épuration (STEP) contiennent les mêmes profils de substances, mais que les concentrations dans les rejets de la STEP sont beaucoup plus élevées (figure 40). Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène : soit il existe sur la plateforme industrielle une autre société qui rejette des quantités importantes de PFC, soit le rejet de l'industriel contient des quantités importantes de précurseurs (FTI, FTOH ou FTA) qui se décomposent partiellement ou totalement dans la filière d'épuration.

En flux massique, l'accroissement entre le rejet de l'industriel (8 g PFC / semaine) et celui de la STEP (420 g PFC / semaine) est d'un facteur 50. Sur une année, on peut estimer qu'environ 20 kg de PFC terminent dans la rivière. Ce chiffre ne tient pas compte des autres espèces de PFC potentiellement présentes dans le rejet. Au niveau de la rivière et en aval de l'usine, on retrouve les mêmes substances que celles présentes en sortie de STEP (figure 41). En amont, la rivière ne présente que des traces de PFOS. Il y a donc un lien évident entre la présence de carboxylates (PFCA) dans la rivière et le rejet de cette plateforme industrielle. L'évolution des teneurs en PFCA à chaîne courte ($5 \leq C \leq 8$) dans la STEP, après infiltration dans la nappe alluviale (forage F6) et dans la filière biologique de potabilisation conforte l'hypothèse de la présence massive de précurseurs de PFC dans le rejet de l'industriel, et par conséquent dans la rivière.

11.2. PRESENCE DES PFC A L'INTERFACE AIR/EAU

Les propriétés physico-chimiques des PFC permettent d'envisager une présence plus importante de ces contaminants à l'interface air/eau. Dans leur étude, Ju et al. (2008) ont montré qu'en eau de mer, le PFOS était majoritairement présent à l'interface air/eau (facteur de concentration de 24-109 entre cette interface et l'eau à 20 cm de profondeur). Pour ces travaux, les prélèvements à l'interface ont été conduits avec un système spécifique permettant de récupérer l'eau située à l'interface air/eau (couche de $50 \mu\text{m} \pm 10$).



Pour notre étude, il a été simplement demandé aux DT des ARS d'effectuer deux prélèvements pour les eaux de surface quand cela était possible : le premier situé à une trentaine de centimètres sous la surface et un second réalisé en surface de façon à recueillir un maximum de l'interface air/eau. 32 couples d'échantillons ont ainsi pu être collectés.

Avec cette méthodologie rudimentaire, aucune différence statistique de concentration n'a été observée pour les dix PFC recherchés entre l'interface air/eau et la colonne d'eau.

12. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

12.1. CONCLUSIONS

En nombre d'échantillons, cette étude est la plus importante réalisée sur l'occurrence des PFC dans les eaux continentales (331 eaux brutes et 110 échantillons d'eau traitées). Cette étude se distingue des précédentes par le fait qu'elle utilise simultanément deux approches pour établir l'origine de la pollution de certaines ressources : en étudiant la qualité des ressources au voisinage de sites industriels potentiellement polluants et en identifiant a posteriori les causes du niveau élevé de contamination de certaines ressources.

Dans aucune des ressources étudiées, les concentrations en PFC n'ont dépassé les valeurs sanitaires réglementaires proposées aux Etats-Unis ou en Allemagne. Aucune pollution majeure, du type de celles décrites en Allemagne ((Skutlarek et al. (2006), Wilhelm et al. (2010)) et aux Etats-Unis ((Emmett et al. (2006), Paustenbach et al. (2007))), n'a été mise en évidence au cours de cette étude.

La comparaison des résultats de cette étude a été effectuée avec ceux publiés dans deux revues (Loos et al. (2009), Loos et al. (2010b)). Plusieurs raisons ont motivé le choix de ces travaux, comme base comparative :

- Ces deux études portent sur un grand nombre d'échantillons (supérieur à 100 dans les deux cas),
- Il n'y a pas eu de ciblage délibéré sur des zones avérées polluées,
- Chaque étude porte sur un type d'eau particulier : eau de surface (Loos et al. (2009)) et eau souterraine (Loos et al. (2010b)),
- Un grand nombre de PFC a été suivi dans les deux études (entre 7 et 9 composés),
- Elles ont été menées sur le continent européen.

**Tableau XXX : Comparaison entre les résultats de cette étude (1^{ère} campagne) pour les eaux de surface et ceux de Loos et al. (2009), sur la base de la limite de détection (LOD)**

PFC	Moyenne	Médiane	% > LOD	Etendue (ng/L)	Références
PFOS	39 ng/L	6 ng/L	94	< 1 - 1371	Loos et al. (2009)
	3 ng/L	1 ng/L	52	< 1 - 62	Cette étude
PFHxS	-	-	-	-	Loos et al. (2009)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	41	< 1 - 8	Cette étude
PFBS	-	-	-	-	Loos et al. (2009)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	4	< 1 - 3	Cette étude
PFUnA	< 1 ng/L	< 1 ng/L	26	< 1 - 3	Loos et al. (2009)
	-	-	-	-	Cette étude
PFDA	1 ng/L	< 1 ng/L	40	< 1 - 7	Loos et al. (2009)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	0	< 1	Cette étude
PFNA	2 ng/L	1 ng/L	70	< 1 - 57	Loos et al. (2009)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	4	< 1 - 4	Cette étude
PFOA	12 ng/L	3 ng/L	97	< 1 - 174	Loos et al. (2009)
	1 ng/L	1 ng/L	50	< 1 - 7	Cette étude
PFHpA	1 ng/L	1 ng/L	64	< 1 - 27	Loos et al. (2009)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	11	< 1 - 2	Cette étude
PFHxA	4 ng/L	< 1 ng/L	39	< 1 - 109	Loos et al. (2009)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	26	< 1 - 5	Cette étude
PFPeA	-	-	-	-	Loos et al. (2009)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	4	< 1 - 3	Cette étude
PFBA	-	-	-	-	Loos et al. (2009)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	2	< 1 - 2	Cette étude

En valeurs moyenne et médiane, les deux études donnent des résultats similaires, avec une différence cependant au niveau du PFOS et du PFOA. Les valeurs maximales trouvées dans l'étude de Loos et al. (2009) sont toujours supérieures aux nôtres. En ce qui concerne les fréquences de détection, si les valeurs diffèrent d'une étude à l'autre, les résultats concordent sur le fait que le PFOA et le PFOS sont les deux composés les plus fréquemment détectés. La fréquence de détection du PFHxA est assez proche dans les deux études (39% et 26%).

Si les deux études se sont intéressées aux eaux de surface, les objectifs étaient différents. L'étude de Loos et al. (2009) avait des visées environnementalistes, en examinant la qualité globale des eaux de surface en Europe, sans distinction d'usage. La nôtre avait des visées sanitaires, en se limitant aux eaux françaises utilisées en tant que ressource d'eau potable. Cette différence d'approche peut expliquer que les données publiées par Loos et al. (2009) présentent des divergences de moyennes, fréquences et de valeurs maximales avec les nôtres.

**Tableau XXXI : Comparaison entre les résultats de cette étude (1^{ère} campagne) pour les eaux souterraines et ceux de Loos et al. (2010b), sur la base de la limite de détection (LOD)**

PFC	Moyenne	Médiane	% > LOD	Etendue (ng/L)	Références
PFOS	4 ng/L	< 0,4 ng/L	48	< 0,4 - 135	Loos et al. (2010b)
	1 ng/L	< 1 ng/L	24	< 1 - 50	Cette étude
PFHxS	1 ng/L	< 0,4 ng/L	35	< 0,4 - 19	Loos et al. (2010b)
	1 ng/L	< 1 ng/L	29	< 1 - 32	Cette étude
PFBS	< 0,4 ng/L	< 0,4 ng/L	15	< 0,4 - 25	Loos et al. (2010b)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	8	< 1 - 6	Cette étude
PFUnA	< 0,4 ng/L	< 0,4 ng/L	0	< 0,4	Loos et al. (2010b)
	-	-	-	-	Cette étude
PFDA	< 0,4 ng/L	< 0,4 ng/L	24	< 0,4 - 11	Loos et al. (2010b)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	1	< 1 - 1	Cette étude
PFNA	< 0,4 ng/L	< 0,4 ng/L	15	< 0,4 - 10	Loos et al. (2010b)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	6	< 1 - 14	Cette étude
PFOA	3ng/L	1 ng/L	66	< 0,4 - 39	Loos et al. (2010b)
	1 ng/L	< 1 ng/L	29	< 1 - 12	Cette étude
PFHpA	1 ng/L	< 0,4 ng/L	30	< 0,4 - 21	Loos et al. (2010b)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	8	< 1 - 39	Cette étude
PFHxA	< 0,4 ng/L	< 0,4 ng/L	0	< 0,4	Loos et al. (2010b)
	1 ng/L	< 1 ng/L	13	< 1 - 28	Cette étude
PFPeA	-	-	-	-	Loos et al. (2010b)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	9	< 1 - 40	Cette étude
PFBA	-	-	-	-	Loos et al. (2010b)
	< 1 ng/L	< 1 ng/L	9	< 1 - 8	Cette étude

Concernant les eaux souterraines, les résultats entre les deux études sont globalement plus concordants.

De part la présence plus fréquente dans les eaux souterraines, cette étude confirme la plus grande mobilité des composés carboxylates (PFCA) à chaîne perfluorée courte ($C < 8$), déjà signalée dans d'autres travaux (Murakami et al. (2009b), Higgins and Luthy (2007)).

Cette étude met en avant l'hypothèse de la dégradation des précurseurs déjà évoquée dans d'autres publications. Cette dégradation peut avoir lieu au cours de l'infiltration dans les sols, mais aussi au cours de certains procédés de potabilisation. C'est sur cette dernière hypothèse que cette étude apporte des éléments nouveaux et concordants.

La surveillance des ressources et des eaux traitées par la seule analyse du PFOA et du PFOS présente des limites dans certains cas. A partir des résultats de la deuxième campagne, le tableau XXXII présente l'impact du nombre de PFC analysés sur la mise en évidence ou la sous-estimation d'une contamination par ces substances.



Tableau XXXII : Impact du nombre de PFC analysés sur la mise en évidence et l'estimation d'une contamination par ces substances (pourcentages exprimés sur la base du nombre d'échantillons positifs pour chaque catégorie d'eau, soit 45 eaux brutes et 35 eaux traitées)

	Eau Brute	Eau Traitée
Nombre d'échantillons où la somme PFOA + PFOS est nulle, alors que d'autres PFC sont présents à des niveaux quantifiables (> 4 ng/L)	9 (20%)	12 (34%)
Nombre d'échantillons où la somme PFOA + PFOS conduit à une sous-estimation de la teneur cumulée en PFC de plus de 50%	11 (24%)	12 (34%)
Nombre d'échantillons où la somme PFOA + PFOS + PFHxA + PFHxS est nulle, alors que d'autres PFC sont présents à des niveaux quantifiables (> 4 ng/L)	2 (4%)	1 (3%)
Nombre d'échantillons où la somme PFOA + PFOS + PFHxA + PFHxS conduit à une sous-estimation de la teneur cumulée en PFC de plus de 50%	2 (4%)	5 (14%)

Dans la majorité des cas où la somme (PFOA + PFOS) était nulle, la somme des autres PFC étaient inférieures à 25 ng/L. En l'absence de PFOA et PFOS, cette somme atteignait cependant 78 ng/L pour une eau brute et 83 ng/L pour une eau traitée. On observe qu'en ajoutant le PFHxS et le PFHxA, le risque de passer à côté d'une contamination par des PFC diminue nettement. En ajoutant le PFBS à la somme (PFOS + PFOA + PFHxS + PFHxA), tous les échantillons contenant des PFC auraient été détectés. Le risque de sous-estimation est aussi grandement réduit par l'ajout du PFHxA et du PFHxS. Ce risque reste significatif en eau traitée (14%) en raison notamment de la présence de PFHpA et de PFPeA dans ces eaux, résultant certainement de la décomposition de précurseurs dans les filières de potabilisation.

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

12.2. PERSPECTIVES

12.2.1. SUR LES ASPECTS SANITAIRES

Concernant le fleuve sur lequel est installée l'usine de PVDF, sa vallée présente un site potentiel d'études pour plusieurs raisons :

- Dans cette vallée, la présence de PFC a été observée dans six ressources en eau utilisées pour la production d'eaux destinées à la consommation humaine, au cours des deux campagnes (soit 5 départements). Ces six ressources utilisent la nappe alluviale de ce fleuve ou un canal véhiculant son eau. Dans ces six ressources, il a été observé la présence concomitante et systématique de trois PFC (PFHxA, PFNA et PFOA), phénomène unique relevé dans aucune des autres ressources analysées sur le territoire national. Il y a donc une signature particulière et typique de la contamination en PFC des eaux de ce fleuve, peut-être en lien avec la source d'émission. Certaines de ces ressources présentent des teneurs



cumulées parmi les plus élevées des données de la campagne nationale. Il conviendrait donc d'étudier de façon systématique la qualité de l'ensemble des ressources brutes utilisant les eaux de ce fleuve.

- Des fluctuations importantes des teneurs en PFC ont été observées sur certaines de ces ressources entre les deux campagnes. Il conviendrait d'étudier plus en détail l'amplitude de ces variations au moyen d'un échantillonnage adapté, afin de mieux préciser l'exposition globale.

La présence de précurseurs de PFC dans les eaux, fortement suspectée dans un des cours d'eau étudiés, suscite également un certain nombre de questions. Quelle est la nature et la concentration de ces composés dans les eaux distribuées ? Quelle est le devenir de ces substances dans les filières de potabilisation et la nature des métabolites formés ? Dans ce cas de figure particulier, des développements de méthodes analytiques spécifiques seraient utiles.

Pour un certain nombre de sites, seule l'analyse des différentes composantes du mélange permettrait d'évaluer l'efficacité réelle de la filière de potabilisation. Etant donné qu'il existe à notre connaissance peu de données sur le comportement des PFC dans les usines de traitement des eaux, ce type d'étude pourrait fournir des informations utiles.

A notre connaissance, il n'existe pas de données publiées concernant l'imprégnation de la population française par les PFC. Il pourrait être intéressant de mener des études dans ce sens. La part de l'eau dans l'imprégnation humaine pourrait ainsi être spécifiquement étudiée autour des zones remontant comme contaminées dans cette enquête nationale, comme cela a été fait en Allemagne (Hölzer et al. (2008), Hölzer et al. (2009)) et aux Etats-Unis (Emmett et al. (2006)).

Il existe une étude non publiée sur des eaux traitées, signalant la présence de PFHxA à une teneur de 15 ng/L. Or ce résultat est issu de l'analyse d'un échantillon moyen constitué à partir de quinze eaux du robinet prélevées dans différents systèmes de distribution français. Il pourrait être intéressant de réaliser des analyses individuelles sur ces quinze eaux, afin de d'identifier le ou les échantillons qui ont majoritairement contribué à cette teneur.

12.2.2. SUR LES ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX

Pour un certain nombre de ressource (notamment les sites 2, 4, 6 et 7 du tableau XXIII), la contamination en PFC est relativement importante et/ou récurrente. Des investigations spécifiques pourraient éventuellement identifier l'origine de cette contamination, à l'image de ce qui a déjà été fait pour deux sites.

Les déchets solides produits par les industries synthétisant ou utilisant des PFC constituent une source de contamination potentiellement importante. Il conviendrait d'obtenir des informations sur les modalités d'élimination des déchets solides produits en France pendant des années, afin d'écarter des cas de figures semblables à ceux rencontrés en Allemagne et aux Etats-Unis.

Au cours de cette étude, il est apparu que les systèmes de traitement par filtration membranaire étaient efficaces pour abattre les concentrations en PFC et leurs précurseurs dans l'eau. De ce fait, ces composés se retrouvent concentrer en amont des membranes et donc dans les rejets de ces filières. Là encore, il conviendrait d'obtenir des informations sur le devenir et la gestion de ces effluents. Cette préoccupation a également été soulevée dans une autre étude (Plumlee et al. (2008)).

Considérant les importantes quantités de PFC déversées dans l'environnement au niveau des deux sites industriels étudiés, il conviendrait d'entreprendre des études sur l'impact environnemental pour les deux cours d'eau concernés (sédiments, biote, ...). La mise en place de stations d'épuration industrielle adéquates permettrait de réduire le flux de pollution.



13. REMERCIEMENTS

Les auteurs de ce rapport souhaiteraient remercier différents acteurs qui ont contribué, chacun à leur façon, à la réalisation de cette enquête nationale :

- Les personnels de la Direction Générale de la Santé, des Agences régionales de santé et de leurs Délégations Territoriales qui ont grandement contribué à l'aboutissement de cette étude par leur implication, leur expérience et leurs conseils,
- Les personnels des DREAL qui ont rendu possible les prélèvements sur les sites industriels et qui ont apporté des éléments d'information précieux aux interprétations,
- Les personnels du LHN qui ont été des chevilles ouvrières indispensables à tous les niveaux.



14. ANNEXES

Tableau XVIII : Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFC pour les eaux brutes de la première campagne

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

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

Tableau XIX : Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFC pour les eaux traitées de la première campagne

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

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



Tableau XXI : Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFC pour les eaux brutes de la deuxième campagne

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

^a eau de surface, ^b eau souterraine

Tableau XXII : Nombre d'échantillons dans diverses classes de concentrations en fonction de chaque PFC pour les eaux traitées de la deuxième campagne

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

^a eau de surface, ^b eau souterraine



15. BIBLIOGRAPHIE

Ruan, T., Wang, Y., Wang, T., Zhang, Q., Ding, L., Liu, J., Wang, C., Qu, G. and Jiang, G. (2010) Presence and Partitioning Behavior of Polyfluorinated Iodine Alkanes in Environmental Matrices around a Fluorochemical Manufacturing Plant: Another Possible Source for Perfluorinated Carboxylic Acids? *Environmental Science & Technology* 44(15), 5755-5761.

Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C. and Korzeniowski, S.H. (2006) Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environmental Science & Technology* 40(1), 32-44.

Lehmler, H.J. (2005) Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants - A review. *Chemosphere* 58(11), 1471-1496.

OECD (2007a) Report Of An OECD Workshop On Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) And Precursors, Stockholm, Sweden, 20-22 November 2006. ENV/JM/MONO(2007)11, 1-82.

OECD (2007b) Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Related Compounds And Chemicals That May Degrade to PFCA. ENV/JM/MONO(2006)15, 1-157.

Renner, R. (2006) The long and the short of perfluorinated replacements. *Environmental Science & Technology* 40(1), 12-13.

Armitage, J.M., Schenker, U., Scheringer, M., Martin, J.W., MacLeod, M. and Cousins, I.T. (2009) Modeling the Global Fate and Transport of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Precursor Compounds in Relation to Temporal Trends in Wildlife Exposure. *Environmental Science & Technology* 43(24), 9274-9280.

Paul, A.G., Jones, K.C. and Sweetman, A.J. (2009) A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. *Environmental Science & Technology* 43(2), 386-392.

Schultz, M.M., Barofsky, D.F. and Field, J.A. (2004) Quantitative Determination of Fluorotelomer Sulfonates in Groundwater by LC MS/MS. *Environmental Science & Technology* 38(6), 1828-1835.

Dinglasan-Panlilio, M.J.A. and Mabury, S.A. (2006) Significant Residual Fluorinated Alcohols Present in Various Fluorinated Materials. *Environmental Science & Technology* 40(5), 1447-1453.

KEMI (2006) Perfluorinated substances and their uses in Sweden. Report from the Swedish Chemicals Agency Nr 7/06, 1-58.

Giesy, J.P., Naile, J.E., Khim, J.S., Jones, P.D. and Newsted, J.L. (2010) Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals, pp. 1-52.

Renner, R. (2001) Growing Concern Over Perfluorinated Chemicals. *Environmental Science & Technology* 35(7), 154A-160A.

Stock, N.L., Lau, F.K., Ellis, D.A., Martin, J.W., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A. (2004) Polyfluorinated Telomer Alcohols and Sulfonamides in the North American Troposphere. *Environmental Science & Technology* 38(4), 991-996.

OECD (2002) Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. ENV/JM/RD(2002)17, 1-362.



Liu, J. and Lee, L.S. (2005) Solubility and Sorption by Soils of 8:2 Fluorotelomer Alcohol in Water and Cosolvent Systems. *Environmental Science & Technology* 39(19), 7535-7540.

Burns, D.C., Ellis, D.A., Li, H., McMurdo, C.J. and Webster, E. (2008) Experimental pKa Determination for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and the Potential Impact of pKa Concentration Dependence on Laboratory-Measured Partitioning Phenomena and Environmental Modeling. *Environmental Science & Technology* 42(24), 9283-9288.

Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S. and Gans, O. (2008) Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources - Identification of relevant branches, pp. 59-66.

Shivakoti, B.R., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Boontanon, S.K., Musirat, C., Seneviratne, S.T.M.L.D. and Tanaka, H. (2010) Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand. *Journal of Environmental Monitoring* 12(6), 1255-1264.

Paustenbach, D.J., Panko, J.M., Scott, P.K. and Unice, K.M. (2007) A methodology for estimating human exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA): A retrospective exposure assessment of a community (1951-2003). *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues* 70(1), 28-57.

Emmett, E.A., Zhang, H., Shofer, F.S., Freeman, D., Rodway, N.V., Desai, C. and Shaw, L.M. (2006) Community Exposure to Perfluorooctanoate: Relationships Between Serum Levels and Certain Health Parameters. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 48(8), 771-779.

Hansen, K.J., Johnson, H.O., Eldridge, J.S., Butenhoff, J.L. and Dick, L.A. (2002) Quantitative Characterization of Trace Levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River. *Environmental Science & Technology* 36(8), 1681-1685.

Lin, A.Y.-C., Panchangam, S.C. and Lo, C.-C. (2009) The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environmental Pollution* 157(4), 1365-1372.

Hansen, M., Børresen, M., Schlabach, M. and Cornelissen, G. (2010) Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *Journal of Soils and Sediments* 10(2), 179-185.

Moody, C.A., Martin, J.W., Kwan, W.C., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A. (2002) Monitoring Perfluorinated Surfactants in Biota and Surface Water Samples Following an Accidental Release of Fire-Fighting Foam into Etobicoke Creek. *Environmental Science & Technology* 36(4), 545-551.

Moody, C.A. and Field, J.A. (1999) Determination of Perfluorocarboxylates in Groundwater Impacted by Fire-Fighting Activity. *Environmental Science & Technology* 33(16), 2800-2806.

Clara, M., Gans, O., Weiss, S., Sanz-Escribano, D., Scharf, S. and Scheffknecht, C. (2009) Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study. *Water Research* 43(18), 4760-4768.

Lien, N.P.H., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M. and Tanaka, H. (2008) Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in surface water of the Yodo River basin (Japan). *Desalination* 226(1-3), 338-347.

Sinclair, E. and Kannan, K. (2006) Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology* 40(5), 1408-1414.

Becker, A.M., Gerstmann, S. and Frank, H. (2008) Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. *Chemosphere* 72(1), 115-121.



- Murakami, M., Shinohara, H. and Takada, H. (2009a) Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs). *Chemosphere* 74(4), 487-493.
- Guo, R., Sim, W.-J., Lee, E.-S., Lee, J.-H. and Oh, J.-E. (2010) Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. *Water Research* 44(11), 3476-3486.
- Schultz, M.M., Higgins, C.P., Huset, C.A., Luthy, R.G., Barofsky, D.F. and Field, J.A. (2006) Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility. *Environmental Science and Technology* 40(23), 7350-7357.
- Yu, J., Hu, J., Tanaka, S. and Fujii, S. (2009a) Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Research* 43(9), 2399-2408.
- Huset, C.A., Chiaia, A.C., Barofsky, D.F., Jonkers, N., Kohler, H.-P.E., Ort, C., Giger, W. and Field, J.A. (2008) Occurrence and Mass Flows of Fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science & Technology* 42(17), 6369-6377.
- Weremiuk, A.M., Gerstmann, S. and Frank, H. (2006) Quantitative determination of perfluorinated surfactants in water by LC-ESI-MS/MS. *Journal of Separation Science* 29(14), 2251-2255.
- Rhoads, K.R., Janssen, E.M.L., Luthy, R.G. and Criddle, C.S. (2008) Aerobic Biotransformation and Fate of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in Activated Sludge. *Environmental Science & Technology* 42(8), 2873-2878.
- Zushi, Y., Takeda, T. and Masunaga, S. (2008) Existence of nonpoint source of perfluorinated compounds and their loads in the Tsurumi River basin, Japan. *Chemosphere* 71(8), 1566-1573.
- González-Barreiro, C., Martínez-Carballo, E., Sitka, A., Scharf, S. and Gans, O. (2006) Method optimization for determination of selected perfluorinated alkylated substances in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386(7-8), 2123-2132.
- Plumlee, M.H., Larabee, J. and Reinhard, M. (2008) Perfluorochemicals in water reuse. *Chemosphere* 72(10), 1541-1547.
- Kallenborn, R., Berger, U. and Järnberg, U. (2004) Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. *Norden TemaNord 2004:552*, 1-112.
- Tseng, C.-L., Liu, L.-L., Chen, C.-M. and Ding, W.-H. (2006) Analysis of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in water and biological tissue samples by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1105(1-2), 119-126.
- Woldegiorgis, A., Andersson, J., Remberger, M., Kaj, L., Ekheden, Y., Blom, L., Brorström-Lundén, E., Borgen, A. and Dye, C. (2006) Results from the Swedish National Screening Programme 2005. Subreport 3: Perfluorinated Alkylated Substances (PFAS), 1-48.
- Higgins, C.P., Field, J.A., Criddle, C.S. and Luthy, R.G. (2005) Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge. *Environmental Science & Technology* 39(11), 3946-3956.
- D'Eon, J.C., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L. and Mabury, S.A. (2009) Observation of a Commercial Fluorinated Material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in Human Sera, Wastewater Treatment Plant Sludge, and Paper Fibers. *Environmental Science & Technology* 43(12), 4589-4594.



- Yoo, H., Washington, J.W., Jenkins, T.M. and Laurence Libelo, E. (2009) Analysis of perfluorinated chemicals in sludge: Method development and initial results. *Journal of Chromatography A* 1216(45), 7831-7839.
- Moody, C.A. and Field, J.A. (2000) Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams. *Environmental Science & Technology* 34(18), 3864-3870.
- Wilhelm, M., Bergmann, S. and Dieter, H.H. (2010) Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 213(3), 224-232.
- Skutlarek, D., Exner, M. and Färber, H. (2006) Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environmental Science and Pollution Research* 13(5), 299-307.
- Kannan, K., Koistinen, J., Beckmen, K., Evans, T., Gorzelany, J.F., Hansen, K.J., Jones, P.D., Helle, E., Nyman, M. and Giesy, J.P. (2001a) Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals. *Environmental Science & Technology* 35(8), 1593-1598.
- Giesy, J.P. and Kannan, K. (2001) Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environmental Science & Technology* 35(7), 1339-1342.
- Kannan, K., Franson, J.C., Bowerman, W.W., Hansen, K.J., Jones, P.D. and Giesy, J.P. (2001b) Perfluorooctane Sulfonate in Fish-Eating Water Birds Including Bald Eagles and Albatrosses. *Environmental Science & Technology* 35(15), 3065-3070.
- Martin, J.W., Muir, D.C.G., Moody, C.A., Ellis, D.A., Wai, C.K., Solomon, K.R. and Mabury, S.A. (2002) Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 74(3), 584-590.
- Kim, S.-K. and Kannan, K. (2007) Perfluorinated Acids in Air, Rain, Snow, Surface Runoff, and Lakes: Relative Importance of Pathways to Contamination of Urban Lakes. *Environmental Science & Technology* 41(24), 8328-8334.
- Dreyer, A., Weinberg, I., Temme, C. and Ebinghaus, R. (2009) Polyfluorinated Compounds in the Atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: Evidence for a Global Distribution. *Environmental Science & Technology* 43(17), 6507-6514.
- Simcik, M.F. and Dorweiler, K.J. (2005) Ratio of Perfluorochemical Concentrations as a Tracer of Atmospheric Deposition to Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 39(22), 8678-8683.
- Ellis, D.A., Martin, J.W., Mabury, S.A., Hurley, M.D., Sulbaek Andersen, M.P. and Wallington, T.J. (2003) Atmospheric Lifetime of Fluorotelomer Alcohols. *Environmental Science & Technology* 37(17), 3816-3820.
- Hurley, M.D., Wallington, T.J., Sulbaek Andersen, M.P., Ellis, D.A., Martin, J.W. and Mabury, S.A. (2004) Atmospheric chemistry of fluorinated alcohols: Reaction with Cl atoms and OH radicals and atmospheric lifetimes. *Journal of Physical Chemistry A* 108(11), 1973-1979.
- Ellis, D.A., Martin, J.W., De Silva, A.O., Mabury, S.A., Hurley, M.D., Sulbaek Andersen, M.P. and Wallington, T.J. (2004) Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. *Environmental Science & Technology* 38(12), 3316-3321.
- Nakayama, T., Takahashi, K., Matsumi, Y., Toft, A., Sulbaek Andersen, M.P., Nielsen, O.J., Waterland, R.L., Buck, R.C., Hurley, M.D. and Wallington, T.J. (2007a) Atmospheric chemistry of $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ and



- $C_4F_9CH=CH_2$: Products of the gas-phase reactions with Cl atoms and OH radicals. *Journal of Physical Chemistry A* 111(5), 909-915.
- Young, C.J., Hurley, M.D., Wallington, T.J. and Mabury, S.A. (2008) Atmospheric chemistry of 4:2 fluorotelomer iodide (n- $C_4F_9CH_2CH_2I$): Kinetics and products of photolysis and reaction with OH radicals and Cl atoms. *Journal of Physical Chemistry A* 112(51), 13542-13548.
- Butt, C.M., Young, C.J., Mabury, S.A., Hurley, M.D. and Wallington, T.J. (2009) Atmospheric chemistry of 4:2 fluorotelomer acrylate [$C_4F_9CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$]: kinetics, mechanisms, and products of chlorine-atom- and OH-radical-initiated oxidation. *Journal of Physical Chemistry A* 113(13), 3155-3161.
- Wallington, T.J., Hurley, M.D., Xia, J., Wuebbles, D.J., Sillman, S., Ito, A., Penner, J.E., Ellis, D.A., Martin, J., Mabury, S.A., Nielsen, O.J. and Sulbaek Andersen, M.P. (2006) Formation of $C_7F_{15}COOH$ (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environmental Science and Technology* 40(3), 924-930.
- Martin, J.W., Ellis, D.A., Mabury, S.A., Hurley, M.D. and Wallington, T.J. (2006) Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluorobutanesulfonamide. *Environmental Science and Technology* 40(3), 864-872.
- D'Eon, J.C., Hurley, M.D., Wallington, T.J. and Mabury, S.A. (2006) Atmospheric chemistry of N-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$: Kinetics and mechanism of reaction with OH. *Environmental Science and Technology* 40(6), 1862-1868.
- Furdui, V.I., Stock, N.L., Ellis, D.A., Butt, C.M., Whittle, D.M., Crozier, P.W., Reiner, E.J., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A. (2007) Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Contaminants in Lake Trout from the Great Lakes. *Environmental Science & Technology* 41(5), 1554-1559.
- Butt, C.M., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A. (2010) Elucidating the Pathways of Poly- and Perfluorinated Acid Formation in Rainbow Trout. *Environmental Science & Technology* 44(13), 4973-4980.
- D'Eon, J.C. and Mabury, S.A. (2007) Production of Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) from the Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants (PAPS): Exploring Routes of Human Contamination. *Environmental Science & Technology* 41(13), 4799-4805.
- Dinglasan, M.J.A., Ye, Y., Edwards, E.A. and Mabury, S.A. (2004) Fluorotelomer Alcohol Biodegradation Yields Poly- and Perfluorinated Acids. *Environmental Science & Technology* 38(10), 2857-2864.
- Wang, N., Szostek, B., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Capka, V., Buck, R.C., Berti, W.R. and Gannon, J.T. (2005a) Aerobic biotransformation of ^{14}C -labeled 8-2 telomer B alcohol by activated sludge from a domestic sewage treatment plant. *Environmental Science and Technology* 39(2), 531-538.
- Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Capka, V., Berti, W.R. and Gannon, J.T. (2005b) Fluorotelomer alcohol biodegradation - Direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown. *Environmental Science and Technology* 39(19), 7516-7528.
- Liu, J., Lee, L.S., Nies, L.F., Nakatsu, C.H. and Turco, R.F. (2007) Biotransformation of 8:2 fluorotelomer alcohol in soil and by soil bacteria isolates. *Environmental Science and Technology* 41(23), 8024-8030.
- Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Folsom, P.W., Sulecki, L.M. and Gannon, J.T. (2009) 8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields. *Chemosphere* 75(8), 1089-1096.



- Liu, J., Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Panciroli, P.K., Folsom, P.W., Sulecki, L.M. and Bellin, C.A. (2010) 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. *Chemosphere* 78(4), 437-444.
- Lee, H., Dæmon, J. and Mabury, S.A. (2010) Biodegradation of Polyfluoroalkyl Phosphates as a Source of Perfluorinated Acids to the Environment. *Environmental Science & Technology* 44(9), 3305-3310.
- Murakami, M., Kuroda, K., Sato, N., Fukushi, T., Takizawa, S. and Takada, H. (2009b) Groundwater Pollution by Perfluorinated Surfactants in Tokyo. *Environmental Science & Technology* 43(10), 3480-3486.
- Russell, M.H., Berti, W.R., Szostek, B. and Buck, R.C. (2008) Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils. *Environmental Science and Technology* 42(3), 800-807.
- Washington, J.W., Ellington, J.J., Jenkins, T.M., Evans, J.J., Yoo, H. and Hafner, S.C. (2009) Degradability of an Acrylate-Linked, Fluorotelomer Polymer in Soil. *Environmental Science & Technology* 43(17), 6617-6623.
- Russell, M.H., Berti, W.R., Szostek, B., Wang, N. and Buck, R.C. (2010) Evaluation of PFO formation from the biodegradation of a fluorotelomer-based urethane polymer product in aerobic soils. *Polymer Degradation and Stability* 95(1), 79-85.
- Higgins, C.P. and Luthy, R.G. (2006) Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environmental Science & Technology* 40(23), 7251-7256.
- Higgins, C.P. and Luthy, R.G. (2007) Modeling Sorption of Anionic Surfactants onto Sediment Materials: An a priori Approach for Perfluoroalkyl Surfactants and Linear Alkylbenzene Sulfonates. *Environmental Science & Technology* 41(9), 3254-3261.
- Tang, C.Y., Shiang Fu, Q., Gao, D., Criddle, C.S. and Leckie, J.O. (2010) Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces. *Water Research* 44(8), 2654-2662.
- Ahrens, L., Taniyasu, S., Yeung, L.W.Y., Yamashita, N., Lam, P.K.S. and Ebinghaus, R. (2010) Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan. *Chemosphere* 79(3), 266-272.
- Jeon, J., Kannan, K., Lim, H.K., Moon, H.B., Ra, J.S. and Kim, S.D. (2010) Bioaccumulation of Perfluorochemicals in Pacific Oyster under Different Salinity Gradients. *Environmental Science & Technology* 44(7), 2695-2701.
- Kwadijk, C.J.A.F., Korytár, P. and Koelmans, A.A. (2010) Distribution of Perfluorinated Compounds in Aquatic Systems in The Netherlands. *Environmental Science & Technology* 44(10), 3746-3751.
- Kannan, K., Perrotta, E. and Thomas, N.J. (2006) Association between Perfluorinated Compounds and Pathological Conditions in Southern Sea Otters. *Environmental Science & Technology* 40(16), 4943-4948.
- Pistocchi, A. and Loos, R. (2009) A Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA. *Environmental Science & Technology* 43(24), 9237-9244.
- Zushi, Y. and Masunaga, S. (2009) First-flush loads of perfluorinated compounds in stormwater runoff from Hayabuchi River basin, Japan served by separated sewerage system. *Chemosphere* 76(6), 833-840.
- Ji, K., Kim, Y., Oh, S., Ahn, B., Jo, H. and Choi, K. (2008) Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid on freshwater macroinvertebrates (*Daphnia magna* and *moina macrocopa*) and fish (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(10), 2159-2168.



Phillips, M.M.M., Dinglasan-Panlilio, M.J.A., Mabury, S.A., Solomon, K.R. and Sibley, P.K. (2007) Fluorotelomer Acids are More Toxic than Perfluorinated Acids. *Environmental Science & Technology* 41(20), 7159-7163.

Houde, M., Czub, G., Small, J.M., Backus, S., Wang, X., Alae, M. and Muir, D.C.G. (2008) Fractionation and Bioaccumulation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Isomers in a Lake Ontario Food Web. *Environmental Science & Technology* 42(24), 9397-9403.

Fromme, H., Tittlemier, S.A., Völkel, W., Wilhelm, M. and Twardella, D. (2009) Perfluorinated compounds - Exposure assessment for the general population in western countries. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212(3), 239-270.

Boulanger, B., Vargo, J., Schnoor, J.L. and Hornbuckle, K.C. (2004) Detection of Perfluorooctane Surfactants in Great Lakes Water. *Environmental Science & Technology* 38(15), 4064-4070.

Nakayama, S., Strynar, M.J., Helfant, L., Egeghy, P., Ye, X. and Lindstrom, A.B. (2007b) Perfluorinated Compounds in the Cape Fear Drainage Basin in North Carolina. *Environmental Science & Technology* 41(15), 5271-5276.

Rostkowski, P., Yamashita, N., So, I.M.K., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Falandysz, J., Lee, K.T., Kim, S.K., Khim, J.S., Im, S.H., Newsted, J.L., Jones, P.D., Kannan, K. and Giesy, J.P. (2006) Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa industrial zone and Lake Shihwa, South Korea. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(9), 2374-2380.

Nakayama, S.F., Strynar, M.J., Reiner, J.L., Delinsky, A.D. and Lindstrom, A.B. (2010) Determination of Perfluorinated Compounds in the Upper Mississippi River Basin. *Environmental Science & Technology* 44(11), 4103-4109.

Saito, N., Harada, K., Inoue, K., Sasaki, K., Yoshinaga, T. and Koizumi, A. (2004) Perfluorooctanoate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan. *Journal of Occupational Health* 46(1), 49-59.

Ericson, I., Nadal, M., Van Bavel, B., Lindström, G. and Domingo, J.L. (2008) Levels of perfluorochemicals in water samples from Catalonia, Spain: Is drinking water a significant contribution to human exposure? *Environmental Science and Pollution Research* 15(7), 614-619.

Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Mimura, M., Watanabe, I., Tanabe, S. and Kannan, K. (2008) Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan. *Chemosphere* 72(10), 1409-1412.

Loos, R., Wollgast, J., Huber, T. and Hanke, G. (2007) Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387(4), 1469-1478.

Senthilkumar, K., Ohi, E., Sajwan, K., Takasuga, T. and Kannan, K. (2007) Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 79(4), 427-431.

Sinclair, E., Mayack, D.T., Roblee, K., Yamashita, N. and Kannan, K. (2006) Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish, and birds from New York State. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 50(3), 398-410.



Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Christoph, E.H., de Jager, A., Manfred Gawlik, B., Hanke, G., Umlauf, G. and Zaldívar, J.-M. (2008) Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy. *Chemosphere* 71(2), 306-313.

Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S. and Bidoglio, G. (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* 157(2), 561-568.

Loos, R., Locoro, G. and Contini, S. (2010a) Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. *Water Research* 44(7), 2325-2335.

Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M. and Gawlik, B.M. (2010b) Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research* 44(14), 4115-4126.

NJDEP (2007) Determination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Aqueous Samples. Final Report January 2007, 1 - 7.

Quinete, N., Orara, F., Werres, F., Moreira, I. and Wilken, R.D. (2009) Determination of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in the rhine river, Germany. *Fresenius Environmental Bulletin* 18(7 B), 1356-1362.

Saito, N., Sasaki, K., Nakatome, K., Harada, K., Yoshinaga, T. and Koizumi, A. (2003) Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 45(2), 149-158.

So, M.K., Miyake, Y., Yeung, W.Y., Ho, Y.M., Taniyasu, S., Rostkowski, P., Yamashita, N., Zhou, B.S., Shi, X.J., Wang, J.X., Giesy, J.P., Yu, H. and Lam, P.K.S. (2007) Perfluorinated Compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere* 68(11), 2085-2095.

McLachlan, M.S., Holmström, K.E., Reth, M. and Berger, U. (2007) Riverine Discharge of Perfluorinated Carboxylates from the European Continent. *Environmental Science & Technology* 41(21), 7260-7265.

Post, G.B., Louis, J.B., Cooper, K.R., Boros-Russo, B.J. and Lippincott, R.L. (2009) Occurrence and Potential Significance of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Detected in New Jersey Public Drinking Water Systems. *Environmental Science & Technology* 43(12), 4547-4554.

Mak, Y.L., Taniyasu, S., Yeung, L.W.Y., Lu, G., Jin, L., Yang, Y., Lam, P.K.S., Kannan, K. and Yamashita, N. (2009) Perfluorinated Compounds in Tap Water from China and Several Other Countries. *Environmental Science & Technology* 43(13), 4824-4829.

Schaefer, A. (2006) Perfluorinated surfactants contaminate German waters *Environmental Science & Technology* 40(23), 7108-7109.

Wilhelm, M., Kraft, M., Rauchfuss, K. and Hölzer, J. (2008) Assessment and management of the first German case of a contamination with perfluorinated compounds (PFC) in the region Sauerland, North Rhine-Westphalia. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues* 71(11-12), 725-733.

Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J. and Yu, G. (2009b) Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Research* 43(4), 1150-1158.

Ochoa-Herrera, V. and Sierra-Alvarez, R. (2008) Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 72(10), 1588-1593.



- MDH (2008a) MDH evaluation of Point-of-Use Treatment Devices for Perfluorochemical Removal. Minnesota Department of Health Final Report July, 1-6.
- Quiñones, O. and Snyder, S.A. (2009) Occurrence of Perfluoroalkyl Carboxylates and Sulfonates in Drinking Water Utilities and Related Waters from the United States. *Environmental Science & Technology* 43(24), 9089-9095.
- Steinle-Darling, E. and Reinhard, M. (2008) Nanofiltration for Trace Organic Contaminant Removal: Structure, Solution, and Membrane Fouling Effects on the Rejection of Perfluorochemicals. *Environmental Science & Technology* 42(14), 5292-5297.
- Tang, C.Y., Fu, Q.S., Robertson, A.P., Criddle, C.S. and Leckie, J.O. (2006) Use of Reverse Osmosis Membranes to Remove Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Semiconductor Wastewater. *Environmental Science & Technology* 40(23), 7343-7349.
- Ahrens, L., Barber, J.L., Xie, Z. and Ebinghaus, R. (2009a) Longitudinal and Latitudinal Distribution of Perfluoroalkyl Compounds in the Surface Water of the Atlantic Ocean. *Environmental Science & Technology* 43(9), 3122-3127.
- Ju, X., Jin, Y., Sasaki, K. and Saito, N. (2008) Perfluorinated Surfactants in Surface, Subsurface Water and Microlayer from Dalian Coastal Waters in China. *Environmental Science & Technology* 42(10), 3538-3542.
- Sakurai, T., Serizawa, S., Isobe, T., Kobayashi, J., Kodama, K., Kume, G., Lee, J.-H., Maki, H., Imaizumi, Y., Suzuki, N., Horiguchi, T., Morita, M. and Shiraishi, H. (2010) Spatial, Phase, And Temporal Distributions of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Tokyo Bay, Japan. *Environmental Science & Technology* 44(11), 4110-4115.
- So, M.K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Giesy, J.P., Zheng, J., Fang, Z., Im, S.H. and Lam, P.K.S. (2004) Perfluorinated Compounds in Coastal Waters of Hong Kong, South China, and Korea. *Environmental Science & Technology* 38(15), 4056-4063.
- Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G. and Gamo, T. (2004) Analysis of Perfluorinated Acids at Parts-Per-Quadrillion Levels in Seawater Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 38(21), 5522-5528.
- Taniyasu, S., Kannan, K., So, M.K., Gulkowska, A., Sinclair, E., Okazawa, T. and Yamashita, N. (2005) Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota. *Journal of Chromatography A* 1093(1-2), 89-97.
- Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N. and Yamashita, N. (2003) A Survey of Perfluorooctane Sulfonate and Related Perfluorinated Organic Compounds in Water, Fish, Birds, and Humans from Japan. *Environmental Science & Technology* 37(12), 2634-2639.
- Bao, J., Liu, W., Liu, L., Jin, Y., Ran, X. and Zhang, Z. (2010) Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China. *Chemosphere* 80(2), 123-130.
- Scott, B.F., Spencer, C., Mabury, S.A. and Muir, D.C.G. (2006) Poly and Perfluorinated Carboxylates in North American Precipitation. *Environmental Science & Technology* 40(23), 7167-7174.
- Kwok, K.Y., Taniyasu, S., Yeung, L.W.Y., Murphy, M.B., Lam, P.K.S., Horii, Y., Kannan, K., Petrick, G., Sinha, R.K. and Yamashita, N. (2010) Flux of Perfluorinated Chemicals through Wet Deposition in Japan, the United States, And Several Other Countries. *Environmental Science & Technology* 44(18), 7043-7049.
- Taniyasu, S., Kannan, K., Yeung, L.W.Y., Kwok, K.Y., Lam, P.K.S. and Yamashita, N. (2008) Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid



chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18). *Analytica Chimica Acta* 619(2), 221-230.

Shoeib, M., Harner, T., Ikonomou, M. and Kannan, K. (2004) Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environmental Science & Technology* 38(5), 1313-1320.

Ahrens, L., Siebert, U. and Ebinghaus, R. (2009b) Temporal trends of polyfluoroalkyl compounds in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight, 1999-2008. *Chemosphere* 76(2), 151-158.

Furdui, V.I., Helm, P.A., Crozier, P.W., Lucaciu, C., Reiner, E.J., Marvin, C.H., Whittle, D.M., Mabury, S.A. and Tomy, G.T. (2008) Temporal Trends of Perfluoroalkyl Compounds with Isomer Analysis in Lake Trout from Lake Ontario (1979-2004). *Environmental Science & Technology* 42(13), 4739-4744.

O'Connell, S.G., Arendt, M., Segars, A., Kimmel, T., Braun-McNeill, J., Avens, L., Schroeder, B., Ngai, L., Kucklick, J.R. and Keller, J.M. (2010) Temporal and Spatial Trends of Perfluorinated Compounds in Juvenile Loggerhead Sea Turtles (*Caretta caretta*) along the East Coast of the United States. *Environmental Science & Technology* 44(13), 5202-5209.

Falandysz, J., Taniyasu, S., Gulkowska, A., Yamashita, N. and Schulte-Oehlmann, U. (2006) Is Fish a Major Source of Fluorinated Surfactants and Repellents in Humans Living on the Baltic Coast? *Environmental Science & Technology* 40(3), 748-751.

Gulkowska, A., Jiang, Q., So, M.K., Taniyasu, S., Lam, P.K.S. and Yamashita, N. (2006) Persistent Perfluorinated Acids in Seafood Collected from Two Cities of China. *Environmental Science & Technology* 40(12), 3736-3741.

Pan, Y., Shi, Y., Wang, Y., Cai, Y. and Jiang, G. (2010) Investigation of perfluorinated compounds (PFCs) in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China. *Journal of environmental monitoring : JEM* 12(2), 508-513.

Arsenault, G., Chittim, B., McAlees, A., McCrindle, R., Riddell, N. and Yeo, B. (2008) Some issues relating to the use of perfluorooctanesulfonate (PFOS) samples as reference standards. *Chemosphere* 70(4), 616-625.

Riddell, N., Arsenault, G., Benskin, J.P., Chittim, B., Martin, J.W., McAlees, A. and McCrindle, R. (2009) Branched perfluorooctane sulfonate isomer quantification and characterization in blood serum samples by HPLC/ESI-MS(/MS). *Environmental Science and Technology* 43(20), 7902-7908.

MDH (2007) Investigating PFCs in Groundwater near the Washington Co. Landfill. Minnesota Department of Health December, 1-4.

MDH (2008b) PFBA in the Groundwater of The South East Metro Area. Minnesota Department of Health, 1 - 4.

Renner, R. (2009) Are perfluorochemicals widespread in biosolids? *Environmental Science & Technology* 43(14), 5164-5164.

Martin, J.W., Kannan, K., Berger, U., Voogt, P.D., Field, J., Franklin, J., Giesy, J.P., Harner, T., Muir, D.C.G., Scott, B., Kaiser, M., Järnberg, U., Jones, K.C., Mabury, S.A., Schroeder, H., Simcik, M., Sottani, C., Bavel, B.V., Kärrman, A., Lindström, G. and Leeuwen, S.V. (2004) Peer Reviewed: Analytical Challenges Hamper Perfluoroalkyl Research. *Environmental Science & Technology* 38(13), 248A-255A.

Yeung, L.W.Y., So, M.K., Jiang, G., Taniyasu, S., Yamashita, N., Song, M., Wu, Y., Li, J., Giesy, J.P., Guruge, K.S. and Lam, P.K.S. (2006) Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood Samples from China. *Environmental Science & Technology* 40(3), 715-720.



OECD (2005) Results of survey on production and use of PFOS, PFAS and PFOA, related substances and products/mixtures containing these substances. ENV/JM/MONO(2005)1, 1-59.

Hölzer, J., Midasch, O., Rauchfuss, K., Kraft, M., Reupert, R., Angerer, J., Kleeschulte, P., Marschall, N. and Wilhelm, M. (2008) Biomonitoring of perfluorinated compounds in children and adults exposed to perfluorooctanoate-contaminated drinking water. *Environmental Health Perspectives* 116(5), 651-657.

Hölzer, J., Göen, T., Rauchfuss, K., Kraft, M., Angerer, J., Kleeschulte, P. and Wilhelm, M. (2009) One-year follow-up of perfluorinated compounds in plasma of German residents from Arnsberg formerly exposed to PFOA-contaminated drinking water. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212(5), 499-504.

ISO 25 101 (2009) – Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate – Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry – 26 pages

NF T 90-210 (mai 2009) – Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire – 44 pages



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
27-31 avenue du général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr