

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaissances relatives
à la réglementation,
à l'identification,
aux propriétés chimiques,
à la production et aux usages
des composés de la famille
des Perfluorés (Tome 1)

Note d'accompagnement
Rapport d'étude

Mars 2015

Édition scientifique

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaissances relatives
à la réglementation,
à l'identification,
aux propriétés chimiques,
à la production et aux usages
des composés de la famille
des Perfluorés (Tome 1)

Note d'accompagnement
Rapport d'étude

Mars 2015

Édition scientifique

Maisons-Alfort, le 24 mars 2015

Note

relative à l'état des connaissances sur les usages, les sources d'exposition et la toxicité de plusieurs perfluorés et phtalates

Présentation de la question posée et organisation de l'expertise

L'Agence a été saisie en juin 2009 par la Direction générale de la santé (DGS) (saisine 2009-SA-0331) afin d'évaluer les risques sanitaires (ERS) liés à l'exposition à des substances reprotoxiques de catégorie 3¹ (R3) (selon la directive 67/548/CE) et/ou perturbatrices endocriniennes (PE) présentes dans des produits de consommation mis sur le marché en France. Cette demande d'expertise visait la population générale, incluant les populations vulnérables, et les personnes en milieu de travail manipulant des produits de consommation dits «grand public» du fait de leur activité professionnelle, hors fabrication, transformation, distribution et élimination. Parmi l'ensemble des substances soumises à l'expertise figurait une liste de 10 substances de la famille des phtalates et 2 substances de la famille des perfluorés.

Ces substances sont les suivantes :

- Perfluorés : perfluorooctane sulfonate (PFOS) (CAS n° 1763-23-1, 29081-56-9, 2795-39-3), acide de perfluorooctane (PFOA) (CAS n° 335-67-1).
- Phtalates : butylbenzylphtalate (BBP) (CAS n° 85-68-7), di-(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP) (CAS n° 117-81-7), diisodecyl phtalate (DIDP) (CAS n° 26761-40-0), di-n-butylphtalate (DBP) (CAS n° 84-74-2), diisononyl phtalate = 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisononyl ester (DINP) (CAS n° 28553-12-0), di isopentylphtalate (DIIP) (CAS n° 131-18-0), mono-n-butylphtalate (CAS n° 131-70-4), dipropylphtalate (CAS n° 131-16-8), diisobutylphtalate (DIBP) (CAS n° 84-69-5), di-n-hexylphtalate (CAS n° 84-75-3).

D'autres perfluorés et phtalates ne figurant pas dans cette liste peuvent cependant être présents dans des articles ou produits de consommation ou dans différents compartiments de l'environnement.

¹ Les substances classées reprotoxiques de catégorie 3 selon la directive 67/548/CEE sont désormais classées toxiques pour la reproduction de catégorie 2 selon le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges dit CLP (Classification, Labelling, Packaging). Dans ce document, la classification est indiquée selon le règlement CLP.

L'Anses a donc considéré, en accord avec ses instances d'expertise (Groupe de travail (GT) sur les perturbateurs endocriniens, Comité d'experts spécialisé (CES) «Evaluation des risques des substances chimiques» et «Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence»), qu'il convenait de recenser les données disponibles sur une liste élargie de composés chimiques de ces deux familles (cf.infra) pour en documenter les usages, les réglementations en vigueur, les expositions et les dangers. L'agence a également considéré que les sources d'exposition potentielle à ces substances devaient inclure l'alimentation, l'eau, l'air, et les poussières.

La présente note présente succinctement les principaux chapitres des deux rapports issus de l'expertise collective, l'un sur plusieurs perfluorés, l'autre sur plusieurs phtalates réunissant les données disponibles ou en cours d'acquisition concernant leurs usages, les niveaux de contamination de différents produits ou compartiments de l'environnement et les dangers potentiels liés à ces substances.

Ce travail se donnait pour but *in fine* de caractériser les principaux effets toxiques en lien avec une exposition à ces composés et de déterminer les sources principales d'exposition humaine. Il a permis d'identifier les substances pour lesquelles une évaluation des risques sanitaires se justifie du fait de leurs usages étendus et/ou de leur persistance dans l'organisme humain ou dans l'environnement et du fait de leur toxicité potentielle, notamment vis-à-vis du développement et des fonctions de la reproduction.

Résultat de l'expertise

1. Composés perfluorés

PFOS et PFOA

Depuis mai 2009, le PFOS et le PFOA font partie de la liste des substances couvertes par la convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP). Leur production, mise sur le marché et leur utilisation soit en tant que telles, soit dans des préparations, soit sous forme de constituants d'articles sont interdites sauf dérogation (règlement 850/2004 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE).

Le PFOS a été identifié comme substance dangereuse prioritaire dans l'annexe X de la directive du parlement européen et du conseil du 12 août 2013². Aujourd'hui, la présence de PFOS dans l'environnement résulte davantage des activités et usages antérieurs que de foyers de production actuels. En effet, le principal fabricant de cette molécule (Société 3M) a arrêté sa synthèse en 2002. Il n'existerait plus aujourd'hui de production de PFOS ni en Europe ni en Amérique du nord. Cependant, une dérogation d'usage existe en Europe pour certaines applications (Directive 2006/122/ECOF du 12 décembre 2006). Par contre, la production de PFOS subsiste dans d'autres pays dont la Chine.

Le PFOA bénéficie depuis le 2 octobre 2013 d'une classification harmonisée R1B. Le PFOA est principalement utilisé pour produire son sel d'ammonium (APFO), utilisé comme tensio-actif dans la fabrication des deux principaux fluoropolymères: le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et polyvinylidène fluorure (PVDF).

Par ailleurs le PFOA peut être un sous-produit fortuit de fabrication de ces fluoropolymères et les substances de type fluorotélomère peuvent se dégrader en acides carboxyliques perfluorés ou en acides sulfoniques perfluorés. Les fluorotélomères peuvent se dégrader en PFOA.

² Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

Autres perfluorés considérés dans la présente expertise (cf. tableau ci-dessous) :

Famille	Abréviation	Numéro CAS	Nom de la molécule
Carboxylates d'alkyls perfluorés (PFCA)	PFBA	375-22-4	Acide perfluorobutanoïque
	PFPA	2706-90-3	Acide perfluoropentanoïque
	PFHxA	307-24-4	Acide perfluorohexanoïque
	PFHpA	375-85-9	Acide perfluoroheptanoïque
	PFOA	335-67-1	Acide perfluorooctanoïque
	NH ₄ -PFOA	3825-26-1	Sel d'ammonium de l'acide perfluorooctanoïque
	PFNA	375-95-1	Acide perfluorononanoïque
	PFDA	335-76-2	Acide perfluorodécanoïque
	PFUnA	2058-94-8	Acide perfluoroundécanoïque
	PFDoA	307-55-1	Acide perfluorododécanoïque
	PFTTrDA	72629-94-8	Acide perfluorotridécanoïque
	PFTeDA	376-06-7	Acide perfluorotétradécanoïque
Sulfonates d'alkyls perfluorés (PFSA)	PFBS	375-73-5	Sulfonate de perfluorobutane
	PFPS	2706-91-4	Sulfonate de perfluoropentane
	PFHxS	355-46-4	Sulfonate de perfluorohexane
	PFHpS	375-92-8	Sulfonate de perfluoroheptane
	PFOS	1763-23-1	Sulfonate de perfluorooctane
	PFDS	335-77-3	Sulfonate de perfluorodécane
Autres	PFHxPA	40143-76-8	Acide perfluorohexylphosphonique
	PFOPA	40143-78-0	Acide perfluorooctylphosphonique
	PFDPA	52299-26-0	Acide perfluorodécylphosphonique
	PFOSA	754-91-6	Sulfonamide de perfluorooctane
	PPVE	1623-05-8	Ether perfluoropropyl perfluorovinyle
	EtFOSA	4151-50-2	N-Éthyl perfluorooctane sulfonamide
	MeFOSA	31506-32-8	N-Méthyl perfluorooctane sulfonamide

Dans la suite de la présente note, les substances polyfluoroalkylées et perfluoroalkylées sont désignées sous l'acronyme PFAS.

La majeure partie des articles contenant des composés perfluorés sont fabriqués en dehors du marché européen et il est difficile d'obtenir des informations spécifiques sur les perfluorés présents dans les articles importés.

Des données récentes montrent par ailleurs une diminution importante des perfluorés dans les produits commercialisés au cours de ces dernières années. Le PFOS est cependant toujours présent dans certains produits. En particulier, des données récentes de l'US-EPA suggèrent que des produits liquides d'entretien de tapis, cires et produits d'étanchéité de sols traités, des papiers traités destinés à un contact avec des denrées alimentaires, ainsi que des pâtes et rubans d'étanchéité constituent les sources les plus importantes de composés perfluorés, dont le PFOA, parmi les dix catégories d'articles étudiés aux Etats-Unis (sources US-EPA³). Par ailleurs, selon ces auteurs, les composés perfluorés à chaîne courte (C4 à C7) seraient plus utilisés que les composés à chaîne longue (C8 à C12) mais cette tendance devra être confirmée par des études de marché.

Teneurs en perfluorés dans différents produits et milieux

Depuis 2002, une baisse des niveaux de PFOS et PFOA dans l'environnement (aliments, air, poussières) est rapportée dans une étude scandinave⁴, contrairement aux dérivés sulfonés à courte chaîne. Le manque de données physico-chimiques ainsi que de références analytiques pour des composés autres que PFOS et PFOA constituent toutefois un frein à l'étude de ces substances chez l'Homme et dans l'environnement.

³ 4.4.2 US- EPA: Trends of perfluoroalkyl Acid Content in Articles of Commerce – Market Monitoring from 2007 through 2011 (août 2012)

⁴ Nordic Council of Ministers* (2013) Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Use, occurrence and toxicology. pp. 230.

Concernant les contaminations alimentaires, une faible contamination des aliments a été observée dans l'étude nationale de l'alimentation totale (EAT2, Anses, 2011b⁵). Des concentrations inférieures à limite de détection ont été rapportées dans 98% des échantillons testés dans cette étude). Les poissons, et plus particulièrement les poissons d'eau douce, sont les denrées alimentaires les plus contaminées (échantillonnage spécifique des poissons d'eau douce avec l'étude ICAR-PCB⁶, des produits de la mer avec l'étude CALIPSO⁷). En conséquence, les forts consommateurs de poissons d'eau douce sont les plus exposés, suivis par les forts consommateurs de produits de la mer.

Concernant la contamination dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) : les PFAS ne font pas partie des paramètres soumis à l'obligation du contrôle sanitaire des EDCH. A ce jour, les données nationales sont issues des travaux du Laboratoire d'hydrologie de l'Anses de Nancy (LHN), publiées dans le rapport de mai 2011 relatif aux campagnes nationales d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux brutes et distribuées. D'autres campagnes de prélèvement et d'analyse, dites «exceptionnelles», ont été réalisées à la demande de la Direction de l'eau et de la biodiversité (DEB) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE) dont les résultats n'ont pas encore fait l'objet d'une publication :

- en 2011 sur les eaux souterraines en métropole par le BRGM;
- en 2012 sur les eaux de surface dans les DOM et en métropole et sur les eaux souterraines dans les DOM.

Concernant la contamination dans l'air (intérieur et extérieur) et des poussières : les résultats de la recherche bibliographique montrent que :

- la majorité des études recensées dans la littérature concerne le PFOS et le PFOA. Parmi les autres composés perfluorés étudiés, le PFOSA, le PFBS, le PFHxS, le PFHxA, le PFHpA, le PFNA, le 6 : 2 FTOH, le 8 : 2 FTOH, le 10 : 2 FTOH, le MeFOSA, l'EtFOSA, le MeFOSE et l'EtFOSE sont ceux faisant l'objet du plus grand nombre de publications ;
- les données de contamination de l'air intérieur et des poussières se rapportent principalement aux logements. Quelques études présentent également des données de contamination dans d'autres environnements intérieurs (bureaux, magasins *etc.*). Les gammes de concentrations mesurées dans ces deux médias sont assez larges ;
- plusieurs publications présentant des données de contamination dans l'air extérieur ont pour objectif l'étude du transport à longue distance des composés perfluorés. Dans ces études, les mesures ont pu être réalisées dans des territoires ruraux et isolés. Les gammes de concentrations mesurées dans l'air extérieur sont assez larges. Les composés perfluorés neutres, plus volatils, ont fait l'objet de davantage de publications ;
- seules deux études présentant des données de contamination dans les poussières domestiques et l'air extérieur en France ont été identifiées dans la littérature scientifique pour le PFOS, le PFOA, le PFHxS, le MeFOSA, l'EtFOSA, le MeFOSE, l'EtFOSE (air extérieur et poussières), le PFOSA (poussières uniquement), le PFBS, le PFNA, le PFDA, le PFDS, le 6 : 2 FTOH, le 8 : 2 FTOH et le 10 : 2 FTOH (air extérieur uniquement).

⁵ Anses (2011b) Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT2). Tome 1. Contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phyto-œstrogènes. ISBN 978-2-11-128112-7. 305 p.

⁶ ICAR-PCB : Étude nationale d'imprégnation aux polychlorobiphényles des consommateurs de poissons d'eau douce, menée en 2009. Denys S1, et al.. *Toxicol Lett.* 2014 Dec 1;231(2):233-8.

⁷ CALIPSO : Étude des consommations alimentaires de produits de la mer et imprégnation aux éléments traces, polluants et oméga 3, menée en 2004.

Des calculs d'exposition agrégée sont présentés dans le rapport d'expertise, qui ont été réalisés dans l'objectif de déterminer les sources principales d'exposition à certains composés perfluorés. Les média d'exposition pris en compte dans ces calculs sont :

- Les aliments et les boissons - exposition par ingestion
- Les poussières déposées dans les environnements intérieurs - exposition par ingestion
- Le compartiment aérien - exposition par inhalation

Les résultats du calcul de la Dose journalière d'exposition (DJE) présentée dans le rapport d'expertise permettent d'approcher la contribution des différentes voies d'exposition (scénario moyen).

A noter que la qualité des données utilisées pour ces calculs diffère d'un médium à l'autre :

- les données d'exposition par la voie alimentaire sont issues de données individuelles françaises, les données de contamination dans l'air et les poussières sont des données issues de la bibliographie.

Données de biosurveillance

Concernant les études de biosurveillance, plusieurs éléments d'ordre méthodologique liés à la mesure quantitative des PFAS dans les matrices biologiques représentent une source d'hétérogénéité, ce qui rend difficile leur comparaison directe. Les seuils de détection, la gestion des valeurs non détectées, ou encore la prise en compte des formes linéaires et ramifiées de certains composés, sont notamment des points critiques pouvant avoir une influence sur les résultats des distributions des concentrations mesurées dans la population.

Le PFOS et le PFOA sont les deux principaux biomarqueurs d'exposition aux acides carboxyliques perfluorés (PFCA) cités dans la littérature. Ce sont aussi les deux composés parmi l'ensemble des perfluorés qui sont le plus systématiquement recherchés. Ils contribuent selon les études, à 75-90 % du profil d'exposition, même si celui-ci dépend du nombre d'autres substances recherchées. D'autres composés comme le PFHxS, le PFNA et le PFDA sont également fréquemment recherchés et détectés dans de nombreuses études. Les PFDoA, PFUnA, PFHpA et PFTrDA constituent un autre ensemble de substances détectées essentiellement dans des études menées sur le continent asiatique. On observe une variabilité relativement importante des proportions relatives entre les différents PFAS recherchés, notamment en fonction de l'origine géographique des prélèvements collectés. Les autres représentants de cette famille de substances, en particulier leurs précurseurs (dérivés du PFOSA/PFOSE, fluorotélomères) sont beaucoup plus rarement recherchés et/ou détectés.

Dans le sérum de sujets adultes, les teneurs de PFOA et PFOS observées au niveau international sont globalement de l'ordre de quelques µg/l à quelques dizaines de µg/l. L'existence d'une exposition foetale et post-natale est également démontrée. Dans le sang du cordon, les niveaux mesurés sont toutefois environ 1,2 à 3 fois inférieurs à ceux mesurés dans le sang maternel, selon la substance considérée. Dans le lait maternel, les concentrations observées sont environ plus de 10 fois inférieures à celles mesurées dans le sérum maternel.

Les taux de transfert de la mère au fœtus (sang du cordon, liquide amniotique) ou au nourrisson (lait maternel) sont variables d'une substance à une autre, en lien notamment avec leurs propriétés structurales, physico-chimiques et pharmacocinétiques. Ce transfert est ainsi plus important pour le PFOA que pour le PFOS. Les formes ramifiées, les chaînes de longueur courte, et les groupements fonctionnels carboxylates favorisent ce transfert, comparativement aux formes linéaires, aux formes à chaîne longues, et à celles comportant des groupements sulfonates.

Une tendance à la diminution des niveaux d'imprégnation biologique en population générale est observée pour ce qui concerne le PFOS et ce, sur plusieurs continents depuis 2002, date correspondant à l'arrêt de l'une des principales sociétés de production. Cette tendance n'est néanmoins pas observée s'agissant du PFOA pour lequel les études publiées montrent des résultats contradictoires. Des niveaux d'imprégnation biologique dus à d'autres substances de la famille des perfluorés sont par ailleurs en augmentation depuis la dernière décennie (PFNA, PFHxS).

Les études sur les imprégnations biologiques à ces divers composés montrent des résultats contradictoires et mettent en évidence l'influence de divers facteurs tels que l'âge, le sexe ... La diversité des sources d'exposition, la variabilité des profils d'exposition dans le temps, ainsi que les polymorphismes individuels au niveau de certains paramètres pharmacocinétiques, sont autant d'éléments pouvant contribuer à cette non-convergence d'observations.

Si le volume de données disponibles paraît relativement important pour le PFOS et le PFOA, une amélioration de la caractérisation de cette classe de substances dans toute sa diversité, depuis les formulations techniques jusqu'aux produits de dégradation de ceux-ci, serait nécessaire afin de mieux appréhender cette famille de contaminants dans toute sa complexité. La prise en considération plus systématique des formes précurseurs (fluorotélomères, dérivés PFOSE/PFOA) et la distinction des formes linéaires et ramifiées sont deux exemples d'axes de travail qui seraient à approfondir.

Les résultats de deux études (étude Elfe⁸ et programme ANR CONTREPERF) conduites en France sont attendus en 2015 qui devraient permettre de rendre compte de niveaux d'imprégnation chez des mères et leurs enfants.

Données de toxicité

Des études épidémiologiques ont rapporté un effet possible des composés perfluorés - sans pouvoir l'attribuer spécifiquement au PFOS ou au PFOA - sur la fertilité des couples (augmentation du risque d'infécondité involontaire). Un effet sur la morphologie spermatique a été suggéré dans une unique étude humaine et appelle à la nécessité de réaliser de nouveaux travaux reposant sur une approche longitudinale. Pour ce qui concerne les autres événements de santé faisant partie du champ de cette expertise, les données sont trop limitées pour permettre de caractériser un effet éventuel des composés perfluorés.

Des études expérimentales récentes confirment les effets des PFOS et PFOA. La glande mammaire semble être l'organe le plus sensible au PFOA, notamment lors d'expositions *in utero*. La période peri-pubertaire constitue également une période sensible vis-à-vis des effets des perfluorés. PFOS et PFOA exceptés, très peu d'autres composés de la famille des perfluorés ont fait l'objet d'études permettant d'évaluer leur toxicité. Il convient de souligner les différences de sensibilité des espèces animales vis-à-vis des perfluorés. Depuis l'expertise de l'Inserm (2011), de nouvelles études sur la toxicité des perfluorés ont été publiées. Ces études feront l'objet d'une expertise par l'Anses.

Des valeurs de dose journalière tolérable (DJT) pour le PFOS égale à 150 ng/kg/jour et, pour le PFOA, à 1500 ng/kg/jour ont été proposées par l'EFSA en 2008. Ces valeurs, en cours d'évaluation par l'Anses, apparaissent significativement supérieures aux valeurs d'exposition évaluées et disponibles dans la littérature (Inserm, 2011⁹).

⁸ <http://www.elfe-france.fr/index.php/fr/>

⁹ Rapport d'expertise collective de l'Inserm sur « reproduction et environnement » publié en 2011 qui s'appuie sur les données scientifiques disponibles en date du second semestre 2010 ; le chapitre VIII traite des composés perfluorés

2. Composés phtalates

Les phtalates sont utilisés dans la fabrication de certains produits de consommation notamment dans les produits utilisant des matières plastiques comme le PVC. Certains usages sont soumis à des réglementations sectorielles comme par exemple les jouets, matériaux et objets en caoutchouc au contact des denrées, produits et boissons alimentaires, les produits biocides et phytosanitaires, les produits cosmétiques, produits de construction et de décoration, et les articles de puériculture. Un intérêt croissant pour les phtalates à longue chaîne (supérieure à 7 atomes de carbone) peut être observé. En effet, des données récentes montrent une diminution importante de l'usage des phtalates à chaîne courte, pour lesquels la réglementation a conduit à des restrictions d'usage au niveau européen dans les produits au cours des dernières années. Les phtalates à chaîne longue, encore peu soumis à des restrictions, semblent ainsi constituer à ce jour une alternative aux composés à chaîne courte.

A la liste des dix phtalates mentionnés dans la saisine de la DGS (cf. supra) l'Anses a considéré sur la base des auditions de représentants de l'industrie de la plasturgie et de chercheurs spécialisés dans le domaine de la toxicologie de la reproduction, que d'autres composés justifiaient d'être soumis à l'expertise soit d'un point de vue toxicologique soit sur le versant de leurs usages.

Il s'agit des substances suivantes : di-propyl-heptylphtalate (DPHP) (CAS n° 53306-54-0), diisoundecylphtalate (DIUP) (CAS n° 26761-40-0), dicyclohexylphtalate (DCHP) (CAS n° 84-61-7), diisooctylphtalate (DIOP) (CAS n° 27554-26-3), ditridecylphtalate (DTDP) (CAS n° 119-06-2), di-n-heptylphtalate (DHPP) (CAS n° 3648-21-3), di-iso-heptylphtalate (DiHP) (CAS n° 71888-89-6), di-n-octylphtalate (DnOP) (CAS n° 117-84-0), di-undecylphtalate (DUP) (CAS n° 3648-20-2), diallyl-phtalate (DAP), butyl-octylphtalate (DBzP (CAS n° 523-31-9), dipropylphtalate (DiPrP) (CAS n° 605-45-8)).

En France, une étude de filières a été conduite par l'Anses qui a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Phtalates à chaîne courte : aucun usage spécifique n'a été identifié pour le Mono-n-butyl phtalate (MnBP), dipropylphtalate (DPP) di-n-hexylphtalate (DnHP), di-n-pentylphtalate (DnPP). A noter que le mono-n-butyl phtalate (MnBP) est un métabolite biologique du DBP et du BBP, ce qui explique qu'aucun usage n'a été identifié pour ce composé lors de l'étude de filières. D'après les réponses des industriels à l'enquête de filières, les di-2-ethylhexyl)phtalate (DEHP), le dibutylphtalate (DBP), di-isobutylphtalate (DIBP) et le butylbenzylphtalate (BBP) sont majoritairement utilisées, en tant que plastifiants, qui par la suite sont mis en œuvre dans différents articles en caoutchouc, des colles, des aménagements intérieurs (revêtements de sol et de mur, câbles, rideaux de douches, tissus enduits..) des poches plastiques, des couvertures d'agendas.
- Phtalates à chaîne longue : plusieurs usages ont été identifiés pour le di-isononylphtalate (DINP), le di-isodecylphtalate (DIDP) et le di-propylheptylphtalate (DPHP). Ils sont notamment utilisés dans le caoutchouc, et dans de nombreux autres secteurs d'activités et usages (colles, mastics, etc.).

Il conviendrait de confirmer cette tendance par une étude de filières actualisée et portant plus spécifiquement sur les composés pour lesquels peu d'informations sont disponibles.

Teneurs en phtalates dans différents produits et milieux

Concernant les contaminations alimentaires et dans les eaux destinées à la consommation humaine, les données déjà disponibles ou en cours d'acquisition permettront, pour certains composés de la famille des phtalates, de savoir s'ils sont présents ou non dans les aliments ainsi que dans les EDCH. Les résultats des études en cours permettront de mieux quantifier l'exposition d'origine alimentaire dont l'eau de consommation humaine. Cependant, un certain nombre de phtalates de nouvelle génération n'ont pas fait l'objet de ce type d'étude. Des travaux sont conduits à l'Agence sous l'égide du Laboratoire d'hydrologie de Nancy afin de caractériser au niveau national les teneurs en phtalates dans les eaux distribuées et les eaux embouteillées.

Concernant les contaminations dans l'air (intérieur et extérieur) et des poussières, il existe des données françaises dans les logements et les écoles pour le BBP, le DBP, le DEHP, le DiBP et le DiNP. Le di-éthylphtalate (DEP), le di-méthylphtalate (DMP) et le di-méthyléthylphtalate (DMEP) (non ciblés dans la saisine de la DGS) ont également été mesurés dans ces études. D'autres études en cours permettront de disposer, d'ici 2015-2016, de données d'exposition à ces phtalates à l'échelle du parc national des résidences principales d'une part, et du parc des écoles maternelles et élémentaires d'autre part (France continentale dans les deux cas). Par ailleurs, peu de données de contamination dans l'air extérieur ont été identifiées dans la littérature scientifique.

Pour ce qui concerne les phtalates n'ayant pas fait l'objet de mesures dans ces milieux en France :

- Compte tenu du peu d'informations obtenues lors de l'enquête de filières sur le DnPP, le DnHP, le DPP, et le DPHP, il conviendrait de confirmer l'utilisation de ces substances en France, afin d'évaluer le besoin d'acquérir des données d'exposition. Cette recommandation s'applique également aux phtalates n'ayant pas fait l'objet d'une étude de filières (DiUP, DCHP, DiOP et DTDP).
- Concernant le DiDP, des mesures dans l'air et les poussières en France peuvent d'ores et déjà être recommandées au regard des résultats de l'enquête de filières.
- Dans l'attente de disposer de mesures réalisées en France, il pourrait être envisagé d'évaluer la qualité des études disponibles dans les autres pays et la possibilité d'extrapoler leurs résultats à la situation française, en vue de leur utilisation pour de futurs travaux d'expertise.

Données de biosurveillance

Certains composés phtalates peuvent générer des métabolites communs dont le suivi à travers les études de biosurveillance peut s'avérer complexe.

- L'ensemble des données d'exposition devrait permettre d'identifier les populations à risque, par exemple les individus avec des comportements, des habitudes alimentaires ou des activités professionnels conduisant à des situations d'exposition potentiellement à risque.
- Des données sont disponibles concernant l'imprégnation biologique de la population française par le DEHP, le DBP etc (étude ELFE). Toutefois une meilleure caractérisation de cette classe de substances dans toute sa diversité, depuis les formulations techniques jusqu'aux produits de dégradation de ceux-ci, est nécessaire afin d'appréhender cette famille de contaminants dans toute sa complexité¹⁰.

¹⁰ <http://www.elfe-france.fr/index.php/fr/>

Données de toxicité

Les substances phtalates à longues chaînes sont généralement considérées comme étant moins toxiques comparativement aux composés à chaînes courtes (<C8), même si peu d'études documentent leurs effets sur l'environnement et sur l'Homme. Les données sont toutefois encore très insuffisantes dans ce domaine.

- Concernant les études expérimentales, les études récentes relatives aux effets des phtalates sur l'appareil reproducteur mâle soulèvent certaines questions :
Alors que les valeurs toxicologiques de référence des phtalates sont souvent fondées sur l'effet anti-androgénique de ces produits chez le fœtus de rat mâle, un nombre croissant de données montre, que l'activité androgénique du testicule fœtal ne serait pas affectée par les phtalates chez l'homme. Cela interroge sur la pertinence de l'extrapolation à l'Homme des données expérimentales obtenues chez le rat.
- La revue des études *in vivo* sur l'impact possible des phtalates sur l'obésité et le métabolisme suggère qu'une analyse exhaustive de la littérature devra être réalisée pour préciser le potentiel obésogène des phtalates mais également l'impact sur la survenue d'autres troubles métaboliques. Enfin, certaines études laissent à penser qu'il pourrait y avoir des effets à distance à l'âge adulte après une exposition néonatale ; il s'agit de l'effet DOHaD (origine développementale des maladies humaines adultes/ *Developmental origins of human adult diseases*), et même après plusieurs générations signifiant une modification transgénérationnelle de l'épigénôme. Ces pistes doivent être explorées pour confirmer ou infirmer ces résultats.
- Par ailleurs, l'exposition ubiquitaire, justifie la prise en compte de leurs effets liés à une exposition combinée à plusieurs de ces substances.

Conclusions et perspectives

L'usage de certains composés de la famille des perfluorés et des phtalates est encadré du fait de l'application du règlement REACH et/ou de réglementations sectorielles. Certains autres composés de ces deux familles n'ont pour l'instant pas fait l'objet d'une évaluation dans un cadre réglementaire au niveau européen.

Le recensement des données disponibles sur certaines substances montre l'usage varié qui peut en être fait et qui conduit à une contamination de plusieurs compartiments de l'environnement, ainsi que d'aliments.

Ainsi, la question de la mesure de l'exposition de la population générale et professionnelle à certaines substances et des risques éventuels pour la santé se pose.

Les résultats des études ou expertise en cours à l'Anses, notamment portant sur les contaminations alimentaires (études EATi, Contreperf), ou d'études de biosurveillance conduites par ailleurs en France vont conduire l'agence à évaluer la contribution de différents milieux à l'exposition interne et à évaluer les risques pour la santé humaine par une approche agrégée prenant en compte l'ensemble des voies d'exposition.

Les composés perfluorés concernés incluent, PFOS et PFOA, et pour ce qui concerne les phtalates, DEHP, BBP, DIDP. Il s'agira en particulier de comparer les niveaux d'exposition observés à des valeurs de référence lorsqu'elles existent.

Certaines substances ne disposent actuellement pas de valeurs toxicologiques de référence (VTR) alors que leur toxicité a été documentée. Aussi, l'Anses mandatera le CES « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence » en vue de proposer des VTR prenant en compte leurs effets reprotoxiques et/ou PE. Les composés perfluorés concernés incluent, PFHxA, PFHxS, PFBA, PFBS et pour ce qui concerne les phtalates, DIBP, DnOP, DIOP.

Maisons-Alfort, le

Le Directeur général

Marc MORTUREUX

**Connaissances relatives à la réglementation, à
l'identification, aux propriétés chimiques, à la
production et aux usages des composés de la famille
des Perfluorés**

Saisines « n°2009-SA-0331 »

Tome 1

Version de mars 2015

Mots clés

Perfluorés, Acides perfluoroalkyls, Perfluorooctane sulfonate, Acide perfluorooctanoïque, acides carboxyliques perfluorés, acides sulfoniques perfluorés, PFAA, PFOS, PFOA, PFCA, PFSA, reprotoxicité, perturbation endocrinienne, exposition,

Présentation des intervenants

PREAMBULE : Les experts externes, membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

Comités d'experts spécialisé (CES)

Les CES suivant ont été associés à ce travail.

- CES « Évaluation des risques liés aux substances chimiques » –

Ce rapport a été présenté et discuté au CES. La relecture du rapport a été confiée au CES qui a fait part de ces remarques lors des réunions du 12 septembre, 10 octobre, 14 novembre et 19 décembre 2013.

Président

M. Michel GUERBET – Professeur de toxicologie à l'UFR médecine pharmacie de Rouen - Pharmacien toxicologue

Vice-président

Mme Béatrice SECRETAN-LAUBY – Docteur en toxicologie, Scientifique pour monographies du CIRC – groupe IMO, CIRC/ OMS

Membres

M. Luc BELZUNCES – Directeur de Recherche - Laboratoire de Toxicologie Environnementale, UR 406 A&E, INRA

M. Damien BOURGEOIS – Chargé de Recherche – Institut de Chimie Séparative de Marcoule - CNRS

Mme Corinne CASSIER-CHAUVAT – Directrice de Recherche DR2 CNRS – iBiTecS/SBIGeM/LBI, unité mixte CEA-CNRS URA 2096

Mme Anne CHEVALIER – épidémiologiste retraitée - InVS

M. Pascal EMPEREUR-BISSONNET - Médecin, responsable de l'unité « Populations, Risques, Territoires » - Département Santé Environnement, InVS

Mme Brigitte ENRIQUEZ – Enseignant chercheur (Pr) Pharmacie – toxicologie / Responsable de la pharmacie centrale – Unité de Pharmacie Toxicologie, ENVA

Mme Dominique GUENOT – Chargée de recherche - CNRS

M. Michel GUERBET – Professeur des Universités en toxicologie – Laboratoire de toxicologie, UFR Médecine Pharmacie de Rouen.

M. Cong Khanh HUYNH – Docteur es Sciences - Ingénieur chimiste – Institut universitaire Roman de Santé au Travail

M. Kannan KRISHNAN – Professeur, Enseignant chercheur - Santé publique et Toxicologie - Département de Santé environnementale et de santé au travail, Université de Montréal

M. Dominique LAFON – Médecin toxicologue, pilote de la thématique reproduction et travail– INRS

Mme Dominique LAGADIC-GOSSMANN – Directrice de Recherche CNRS – EA 4427 SeRAIC / IRSET, Université Rennes 1

Mme Annie LAUDET - Pharmacien toxicologue retraitée – INRS

Mme Florence MÉNÉTRIER – Responsable de l'unité Prositon / Pharmacien – DSV/Prositon, CEA

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail, toxicologue – Service de santé des armées

Mme Odette PRAT - Chercheur Biologiste Toxicologue / Responsable Toxicogénomique - Institut de Biologie Environnementale et de Biotechnologie / DSV/ CEA

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur / Pharmacien biologiste – URAFPA, INRA USC 340, Faculté des Sciences et Technologies, Nancy université

- CES « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence »

Ce rapport a été présenté et discuté au CES. La relecture du rapport a été confiée au CES qui a fait part de ces remarques lors des réunions du 13 mars, 10 avril, 15 mai, 12 juin et 10 juillet 2014.

Président

M. Michel GUERBET – Professeur de toxicologie à l'UFR médecine pharmacie de Rouen - Pharmacien toxicologue

Vice-président

M. Dominique LAFON – Médecin toxicologue, pilote de la thématique reproduction et travail à l'INRS – Médecine du travail, toxicologie, reprotoxicité

Membres

M. Marc BARIL - Professeur associé à l'Université de Montréal – Chimiste toxicologue, VLEP

M. Sylvain BILLET – Enseignant chercheur / maître de conférence en toxicologie à l'Université du Littoral Côte d'Opale – Toxicologie respiratoire, nanomatériaux

Mme Michèle BISSON – Responsable d'étude à l'INERIS – Pharmacien toxicologue, toxicologie générale - VTR

Mme Anne CHEVALIER – Epidémiologiste retraitée de l'Institut de Veille Sanitaire

M. François CLINARD – Epidémiologiste à l'Institut de Veille Sanitaire – Pharmacien toxicologue, épidémiologie, évaluation des risques sanitaires

Mme Fatiha EL-GHISSASSI – Scientifique, Section des Monographies de IARC (IMO) Centre International de Recherche sur le Cancer - Docteur es science en biochimie spécialiste en cancérogénèse et génotoxicité

Mme Mounia EL-YAMANI – Responsable d'unité à l'Institut de Veille sanitaire – Docteur es science en biochimie, toxicologie, VLEP

M. Claude EMOND – Professeur adjoint de clinique à l'Université de Montréal – Toxicologie, modèle PBPK, toxicocinétique, nanotoxicologie, perturbateurs endocriniens

M. Guillaume GARCON – Professeur de toxicologie à l'Université de Lille 2 – Toxicologie générale, cancérologie, modèles expérimentaux, toxicologie respiratoire, pollution atmosphérique

M. Ludovic LE HEGARAT – Chef d'unité adjoint Toxicologie des contaminants - Anses – Laboratoire de Fougères- Toxicologie, génotoxicité, nanomatériaux

M. Karim MAGHNI – Professeur sous octroi agrégé à l'Université de Montréal – Toxicologie, immunologie, asthme, allergies, nanomatériaux

Mme Véronique MALARD – Ingénieur chercheur en toxicologie au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Centre de Marcoule. – Toxicologie « *in vitro* », biologie cellulaire, nanotoxicologie, protéomique.

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail / toxicologue au Service de santé des armées

M. Jean-Paul PAYAN – Chef du laboratoire Pénétration Cutanée, Cinétique et Métabolisme à l'INRS, Nancy – Pharmacien toxicologue, toxicocinétique

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur à l'URAFPA, INRA USC 340, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine - Pharmacien biologiste - Neurotoxicité, comportement animal, développement cérébral, exposition périnatale

M. Alain SIMONNARD – Chef de département à l'INRS, Nancy - Pharmacien toxicologue, toxicologie générale et reprotoxicité, anatomopathologie

M. Olivier SORG – Chef de groupe de recherche à l'Université de Genève – Docteur es science en biochimie, toxicologie expérimentale, dermatotoxicologie

Mme Lydie SPARFEL – Professeur à l'Université de Rennes 1 / IRSET 'Institut de Recherche en Santé, Environnement et Travail' UMR INSERM 1085– Pharmacien Toxicologue, immunotoxicologie, toxicogénomique, cancérologie, biologie cellulaire et moléculaire

M. Jérôme THIREAU – Chargé de recherche au CNRS – Docteur es science, physiologie animale, biologie cellulaire, cardiotoxicité

- CES « Eaux » au cours des séances des 3 septembre et 1^{er} octobre 2013.

Président

Yves LEVI – Université Paris Sud – Professeur des universités – Santé publique-environnement, micropolluants des milieux aquatiques

Membres

Claire ALBASI – CNRS – Directeur de recherche / Docteur, ingénieur – Produits et procédés de traitement

Sophie AYRAULT – CEA – Chef d'équipe, Docteur HDR – Chimie de l'eau

Jean BARON – Eau de Paris – Responsable de département / Ingénieur de recherche – Matériaux au contact de l'eau

Jean-Luc BOUDENNE – Université Aix Marseille – Chef d'équipe développements métrologiques et chimie des milieux – Produits et procédés de traitement de l'eau

Véronique BOUVARD – CIRC / OMS – Spécialiste scientifique / PhD – Toxicologie

Corinne CABASSUD – INSA – Responsable d'axe de recherche / Professeure des universités – produits et procédés de traitement de l'eau

Jean CARRE – Retraité EHESP – Enseignant chercheur / Professeur - hydrogéologie

Catherine CHUBILLEAU – Centre Hospitalier de Niort – Praticien hospitalier / Docteur en pharmacie, Docteur en sciences - Épidémiologie

Olivier CORREC – CSTB – Ingénieur de recherche / Docteur – MCDE

Christophe DAGOT – ENSIL – Directeur adjoint / Professeur – Assainissement

Isabelle DUBLINEAU – IRSN – Chargée de mission auprès du directeur de la radioprotection de l'Homme – Toxicologie

Sylvie DUBROU – LHVP – Directeur / Pharmacien – Microbiologie de l'eau

Robert DURAND – Responsable d'équipe / Professeur des universités – Université de Pau et des Pays de l'Adour – Écotoxicologie, biodégradation et biotransformation.

Stéphane GARNAUD – Mairie de Saint-Maur-des-Fossés – Responsable technique eau et assainissement – Assainissement

Jean-François HUMBERT – INRA – Directeur de recherche / PhD, HDR – Microbiologie de l'eau

Michel JOYEUX – Eau de Paris – Directeur de recherche développement et qualité de l'eau / Docteur en médecine, Docteur en sciences – Toxicologie

Colette LE BACLE – Retraitée INRS – Conseiller médical en santé au travail, pilote de la thématique risques biologiques / médecin du travail – Santé travail

Benjamin LOPEZ – BRGM – Chef de projet / docteur – Hydrogéologie

Jacques-Noël MUDRY – Université de Franche Comté – Professeur d'hydrogéologie – Hydrogéologie

Daniel PERDIZ – Université Paris Sud – Maître de conférences / Pharmacien toxicologue – Toxicologie

Fabienne PETIT – Université de Rouen CNRS – Enseignant chercheur / Professeur des universités – Écologie microbienne

Mohamed SARAKHA – Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand – Professeur des universités – Chimie de l'eau

Marie-Pierre SAUVANT ROCHAT – Université d'Auvergne, Faculté de pharmacie – Professeur de santé publique – Santé publique

Michèle TREMBLAY – Institut de santé publique du Québec – MD conseil en santé au travail et en maladies infectieuses / MD spécialiste en santé communautaire – Santé travail

Michèle VIALETTE – Institut Pasteur Lille – Chef de service / microbiologiste – Microbiologie

Bénédicte WELTE – Eau de Paris – Directrice adjointe de recherche du développement et de la qualité de l'eau / Docteur es sciences – Produits et procédés de traitement de l'eau

■ CES « Évaluation des risques liés aux contaminants alimentaires »

Jean-Claude AMIARD – Professeur émérite

Pierre-Marie BADOT – Ecotoxicologue, Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon

Alain BAERT – Toxicologue, CAP-TV Rennes

Valérie CAMEL – Analyste, Professeur AgroParisTech

Martine CLAUW – Toxicologue, Professeur, Ecole nationale vétérinaire, Toulouse

Hervé COFFIGNY – Toxicologue, Retraité

Cyril FEIDT – Ecotoxicologue, Professeur Institut Polytechnique de Lorraine

Thierry GUERIN – Analyste, Anses

Philipp Hess – Ecotoxicologue, Ifremer

Frédéric HOMMET – Analyse, Anses

Bruno LE BIZEC – Analyste, Professeur, LABERCA, ONIRIS, Nantes

Anne-Marie LE BON – INRA, Dijon

Rémi MAXIMILIEN – Toxicologue, Directeur de Recherche, CEA, Fontenay-aux-roses

J-François NARBONNE – Toxicologue, Professeur, université de Bordeaux

Isabelle OSWALD – Toxicologue, Professeur, TOXALIM, INRA, Toulouse

Alain PERIQUET – Ecotoxicologue, Professeur, Université de Toulouse

Jérôme ROSE – Spécialiste éléments traces et métalliques, CNRS CEREGE, Aix-en-Provence

A-Claude ROUDOT – Statisticien, Professeur, Université de Bretagne occidentale

Jacques TULLIEZ – Ecotoxicologue, Retraité

Paule VASSEUR – Toxicologue, Professeur, Université de Metz

J-Paul VERNOUX – Toxicologue, Professeur, Université de Caen

Participation Anses**UEDRS :**

Claire Beausoleil
Aurélie Mathieu-Huart
François Pouzaud
Christophe Rousselle

UERA :

Emmanuelle Durand
Carole Leroux
Valérie Pernelet- Joly

UERCA :

Gilles Rivière

UERE :

Thomas Cartier
Anne Novelli
Pascale Panetier

UMERPC

Sebastien Denys
Marion Hulin
Véronique Sirot

DERA :

Ami Yamada
Nawel Bemrah
Jean-Charles Leblanc

UOSS

Geoffrey Argiles
Céline Dubois
Laurane Verrines

DER

Jean-Nicolas Ormsby

DPR

Catherine Gourlay-France

Laboratoire d'hydrologie de Nancy (LHN)

Xavier Dauchy

Sommaire

1	Contexte, objet et modalités d'élaboration de ce rapport intermédiaire.....	15
1.1	Contexte	15
1.2	Objet de ce rapport.....	15
1.3	Modalités de traitement.....	16
1.3.1	Moyens mis en œuvre et organisation	16
1.3.2	Méthodologie	16
2	Identification – Propriétés chimiques – Réglementation - Production – Usages	18
2.1	Le sulfonate de perfluorooctane (PFOS).....	21
2.1.1	Identité de la substance	22
2.1.2	Propriétés physico-chimiques de la substance	22
2.1.3	Synthèse du PFOS, de son acide et de ses sels	25
2.1.4	Réglementation.....	25
2.1.5	Résultats de l'enquête de filières	30
2.1.6	Résultats de l'extraction des bases de données	39
2.1.7	Synthèse des préparations et articles identifiés	40
2.1.8	Références Bibliographiques.....	42
2.2	L'acide perfluorooctanoïque (PFOA).....	44
2.2.1	Identité de la substance.....	44
2.2.2	Propriétés physico-chimiques de la substance	44
2.2.3	Synthèse de l'acide perfluorooctanoïque	45
2.2.4	Réglementation.....	46
2.2.5	Résultats de l'enquête de filières	48
2.2.6	Résultats de l'extraction des bases de données	57
2.2.7	Synthèse des préparations et articles identifiés	57
2.2.8	Références bibliographique.....	59
3	Discussion – Perspectives	61
	Annexe 1 : Récapitulatif des usages et des articles et préparations susceptibles de contenir du PFOS, son acide et ses sels.....	64
	Annexe 2 : Résultats de l'extraction de la BNPC (mai 2013) – préparations utilisées par la population générale contenant du PFOS	66
	Annexe 3 : Résultats de l'extraction de la BNPC (mai 2013) – préparations utilisées par les professionnels contenant du PFOS	66
	Annexe 4 : Récapitulatif des usages et des articles et préparations susceptibles de contenir PFOA	67
	Annexe 5 : Liste des fédérations contactées pour l'enquête sur les perturbateurs endocriniens	69
	Annexe 6 : Méthodologie d'enquête de filières.....	71

Sigles et abréviations

AFFF :	Agents Formant un Film Flottant
Afssa :	Agence française de sécurité sanitaire des aliments
Afssaps :	Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé
Afsset :	Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail
ANR :	Agence Nationale de la Recherche
Anses :	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
APFO :	Perfluorooctanoate d'Ammonium
ATP :	Adaptation au Progrès Technique
BNPC :	Base Nationale des Produits et Compositions
CALIPSO :	Etude des consommations alimentaires de produits de la mer et imprégnation aux éléments traces, polluants et oméga 3
CONTREPERF :	Projet concernant l'exposition alimentaire aux contaminants perfluorés de femmes enceintes
CAS :	Chemical Abstracts Service
CE :	Commission Européenne
CES :	Comité d'Experts Spécialisés
CHU :	Centre hospitalier universitaire
CLP :	Classification, labelling and packaging of substances and mixtures
CRD :	Commission Recherche et Développement
CSST :	Commission de la santé et de la sécurité au travail
DCE :	Directive Cadre sur l'Eau
DGS :	Direction Générale de la Santé
DJE :	Dose Journalière d'Exposition
EAT :	Etude de l'Alimentation Totale française
ECF :	Fluoruration Electrochimique
ECHA :	European CHemical Agency
EDCH :	Eaux Destinées à la Consommation Humaine
EDEN :	Etude des déterminants pré et postnatals du développement de la santé de l'enfant
EFSA :	European Food Safety Authority
EINECS :	European inventory of existing commercial chemical substances
ERS :	Evaluation des risques sanitaires
ETFE :	Ethylène Tétrafluoroéthylène
FDS :	Fiche de données de sécurité
FICG :	Fédération de l'imprimerie et de la communication graphique
FBSA :	Perfluorobutane Sulfonamine
FBSE :	Perfluorobutane Sulfonamidoethanol
FIPEC :	Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs
FTA :	Fluorotolomer Acid
FTOH :	Fluorotolomer Alcohol

FTS :	Fluorotelomer Sulfonate
FTSA :	Fluorotelomer Sulfonic Acid
FTUCA :	Fluorotelomer Unsaturated Carboxylic Acid
GC-MS :	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse
GT :	Groupe de Travail
HDL :	High Density Lipoprotein
HPV :	High Production Volume
HRIV :	Health-Related Indication Values
HSDB :	Hazardous Substances Data Bank
IARC:	International Agency for Research on Cancer (Centre international de recherche sur le cancer)
ICAR-PCB:	Imprégnation et Consommation Alimentaire de produits de Rivière-Polychlorobiphényles
INCA2:	Etude Individuelle Nationale des Consommations Alimentaires 2
IRCM :	Institut de recherche en cancérologie de Montpellier
Ineris :	Institut national de l'environnement industriel et des risques
INPES :	Institut national de prévention et d'éducation pour la santé
INRS :	Institut national de recherche et sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
Insee :	Institut national de la statistique et des études économiques
Inserm :	Institut national de la santé et de la recherche médicale
InVS :	Institut de Veille Sanitaire
Koc :	Coefficient d'adsorption du sol
Kow :	Coefficient de partage octanol-eau
Laberca :	Laboratoire d'étude des résidus et contaminants dans les aliments
LB :	Lower bound
LC-MS :	Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse
LD :	Limite de détection
LDL :	Low Density Lipoprotein
LIE :	Limite Inférieure d'Explosivité
LHN :	Laboratoire d'Hydrologie de Nancy
LOAEL:	Lowest observed adverse effect level
LOQ :	Limite de quantification
LSE :	Limite Supérieure d'Explosivité
MCDA :	Matériaux destinés à être en Contact avec les Denrées Alimentaires
NAF :	Nomenclature d'activités françaises
NTP :	National Toxicology Program
OCDE :	Organisation pour la Coopération et de Développement Economique
OMS :	Organisation mondiale de la santé
Onema :	Office national de l'eau et des milieux aquatiques
PBPK :	Pharmacocinétique physiologique / Physiologically based pharmacokinetic
PE :	Perturbateur endocrinien
PFAA :	Acide perfluoroalkylé
PFAS :	Substances polyfluoroalkylées et perfluoroalkylées

PFBA :	Acide perfluorobutanoïque
PFBS :	Sulfonate de perfluorobutane
PFCA :	Acides carboxyliques perfluorés (ex PFOA)
PFDA :	Acide perfluorodécanoïque
PFDCa :	Perfluorodécanoate
PFDS :	Sulfonate de perfluorodécane
PFDoA :	Acide perfluorododécanoïque
PFHpA :	Acide perfluoroheptanoïque
PFHpS :	Sulfonate de perfluoroheptane
PFHxA :	Acide perfluorohexanoïque
PFHxS :	Sulfonate de perfluorohexane
PFNA :	Acide perfluorononanoïque
PFOA :	Acide perfluorooctanoïque
PFOcDA :	Acide Perfluorooctadécanoïque
PFOS :	Sulfonate de perfluorooctane
PFOSA :	Perfluorooctanesulfonamide
PFOSE :	Perfluorooctane Sulfonamidoethanol
PFOSi :	Acide perfluorooctylsulfinate
PFPA :	Acide perfluoropentanoïque
PFPS :	Sulfonate de perfluoropentane
PFSA :	Acides sulfoniques perfluorés (ex PFOS)
PFTeDA :	Acide perfluorotétradécanoïque
PFTrDA :	Acide perfluorotridécanoïque
PFUnA :	Acide perfluoroundécanoïque
PND :	Post natal day
POP :	Polluants Organiques Persistants
ppb :	partie par milliard
ppm :	partie par million
PTFE :	Polytétrafluoroéthylène
PVDF :	Fluorure de Polyvinylidène
QSAR :	Quantitative structure - activity relationship
REACH :	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
SGH :	Système Global Harmonisé
T3 :	Triiodothyronine
T4 :	Thyroxine
UB :	Upper bound
UBA :	UmweltBundesAmt (The Germany Federal Environment Agency)
UE :	Union européenne
UFIP :	Union française des industries pétrolières
UNIFA :	Union nationale des industries françaises de l'ameublement
US EPA :	United States Environmental Protection Agency

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification et structures chimiques pour les composés alkyls perfluorés non polymérisés (d'après Buck <i>et al.</i> , 2011).....	18
Tableau 2 : Molécules citées dans le présent avis classées par famille et par numéro CAS (d'après Buck <i>et al.</i> , 2011).....	19
Tableau 3 : Identité de la substance	22
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de l'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1)	22
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du sulfonate de perfluorooctane d'ammonium (n°CAS 29081-56-9)	23
Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques du sulfonate de perfluorooctane de potassium (n°CAS 2795-39-3)	24
Tableau 7 : Classification, étiquetage de l'acide PFOS (n°CAS : 1763-23-1), du PFOS d'ammonium (n°CAS 29081-56-9) et du PFOS de potassium (n°CAS 2795-39-3) selon la directive 67/548/CEE et le règlement n°1272/2008	26
Tableau 8 : Comparaison des secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie avec ceux de l'enquête de filières	32
Tableau 9 : Synthèse des produits contenant de l'acide perfluorooctane sulfonique à destination du grand public et/ou de la population professionnelle	39
Tableau 10 : Synthèse des produits contenant du sulfonate de perfluorooctane de potassium à destination de la population générale et/ou professionnelle	40
Tableau 11 : Pourcentages et nombre de préparations de la base Sepia contenant du de perfluorooctane de potassium par intervalles de concentration.....	40
Tableau 12 : Synthèse des usages répertoriés.....	40
Tableau 13 : Identité de la substance	44
Tableau 14 : Propriétés physico-chimiques de l'acide perfluorooctanoïque (n° CAS : 335-67-1)	44
Tableau 15 : Classification, et étiquetage l'acide perfluorooctanoïque (n°CAS : 335-67-1) selon la directive 67/548/CEE et le règlement n°1272/2008	46
Tableau 16 : Comparaison des secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie avec ceux de l'enquête de filières.....	50
Tableau 17 : Synthèse des usages répertoriés.....	57

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de synthèse du PFOS.....	25
--	----

1 Contexte, objet et modalités d'élaboration de ce rapport intermédiaire

1.1 Contexte

Ce rapport s'inscrit dans le travail en cours au sein de l'Anses sur la problématique des perturbateurs endocriniens (PE). En 2009, le ministère chargé de la santé a saisi l'Afssaps, l'Afssa, l'Afsset, l'InVS, l'INPES en vue d'une expertise sur la question des PE entrant dans leur champ de compétences respectifs. L'Inserm, pour sa part, a notamment été chargé de réaliser une expertise collective sur les effets de substances dites PE en rassemblant et en analysant l'ensemble de la littérature scientifique disponible. Sur la base des substances identifiées *via* cette expertise comme préoccupantes pour leur toxicité sur la reproduction et/ou leur action de PE, l'Agence a été saisie, avec pour mission :

- de hiérarchiser les substances à étudier en priorité,
- d'identifier les produits et articles contenant des substances reprotoxiques ou susceptibles de l'être (PE notamment),
- d'analyser et, si possible, de quantifier les voies d'exposition de la population générale à ces substances. Une analyse spécifique sera réalisée concernant les populations vulnérables et les personnes exposées à ces substances dans un cadre professionnel, à travers l'utilisation de produits destinés au grand public,
- de procéder à une évaluation des risques et des bénéfices (les bénéfices sanitaires attendus pour certains produits).

L'un des objectifs de ce travail est, *in fine*, d'identifier les substitutions possibles pour les produits ou substances pour lesquels un risque sanitaire aurait été mis en évidence en s'assurant que les candidats à la substitution identifiés aient pu faire l'objet d'une évaluation des risques préalable à leur autorisation.

Dans le cadre de la saisine de la direction générale de la santé (DGS) « 2009-SA-0331 », l'Anses avait pour objectif d'évaluer les risques des composés listés en Annexe III du contrat d'expertise du 05/02/1010, et notamment pour les composés suivants : Sulfonate de perfluorooctane (PFOS – CAS n° 1763-23-1, 29081-56-9, 2795-39-3) et Acide perfluorooctanoïque (PFOA - CAS n° 335-67-1).

1.2 Objet de ce rapport

Par courrier du 4 juin 2009, la DGS a saisi l'Agence en vue de demander une expertise sur les risques sanitaires pour le consommateur liés à des substances reprotoxiques et/ou PE présents dans des produits et/ou articles mis sur le marché, dont le sulfonate de perfluorooctane (PFOS – CAS n° 1763-23-1, 29081-56-9, 2795-39-3) et l'acide perfluorooctanoïque (PFOA - CAS n° 335-67-1).

D'autres perfluorés peuvent être présents dans des articles ou produits de consommation et potentiellement rencontrés dans différents compartiments de l'environnement. Ces composés ne faisaient pas l'objet de la saisine de la DGS. Néanmoins, dans le cadre de ce rapport intermédiaire, tous les éléments utiles à une meilleure connaissance des expositions en lien avec les perfluorés et à une meilleure compréhension des effets sanitaires de cette famille de composés seront considérés.

L'objet de ce rapport intermédiaire est de recenser les données disponibles ou en cours d'acquisition concernant les dangers potentiels d'un certain nombre de composés de la

famille des perfluorés ainsi que des données d'usage et de contamination de différents produits ou compartiments de l'environnement, incluant les eaux et l'alimentation. L'objectif final de ce rapport est de définir les principaux effets toxiques en lien avec une exposition à ces composés et de déterminer les sources principales d'exposition humaine, en vue de prioriser les perfluorés qui pourront faire l'objet, dans un second temps, d'une évaluation des risques sanitaires (ERS).

1.3 Modalités de traitement

1.3.1 Moyens mis en œuvre et organisation

Ce rapport intermédiaire a été rédigé par l'Anses sur la base de documents disponibles en interne à l'Agence ou publiés par d'autres organismes d'expertise. Les données figurant dans ces documents n'ont pas fait l'objet d'une évaluation spécifique pour ce rapport intermédiaire. Elles ont été insérées dans ce rapport à partir du moment où elles peuvent apporter des éléments utiles à la compréhension des dangers et les expositions associés aux perfluorés.

L'Anses a soumis ce rapport pour commentaires au Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Évaluation des risques liés aux substances chimiques » en charge de l'instruction de la saisine de la DGS sur les perturbateurs endocriniens. Il a ainsi été discuté lors des réunions du CES du 12 septembre, 10 octobre, 14 novembre et 19 décembre 2013, et 13 mars, 10 avril, 15 mai, 12 juin et 10 juillet 2014. La version finale de ce rapport intermédiaire tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

1.3.2 Méthodologie

En ce qui concerne le recensement des données relatives au danger des perfluorés, les composés suivants ont fait l'objet d'une évaluation plus complète de leurs effets sur la santé:

- PFOS,
- PFOA,

Afin d'évaluer la toxicité de chacune de ces substances, notamment sur la fonction de reproduction et la fonction endocrine, l'Anses a conduit une recherche bibliographique. Les bases de données suivantes ont été consultées : PubMed, PubChem, Scopus, European Chemicals Bureau: EURAR /ESIS, ECHA - European Chemicals Agency, EFSA, TOXNET, ChemIDplus, Toxline, HSDB – Hazardous Substances Data Bank, CCRIS - Chemical Carcinogenesis Information, CTD - [Comparative Toxicogenomics Database](http://www.inchem.org/index.html), Haz-Map, Genetox, GESTIS, INCHEM : <http://www.inchem.org/index.html>, Fiches du CSST (français) : www.reptox.csst.qc.ca/, OCDE-SIDS initial assessment profile : <http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECD/SIDS/sidspub.html> et <http://webnet3.oecd.org/echempportal/et/>, IARC, NTP, CDC Chemical Emergency Response and ATSDR - Agency for toxic substances and diseases registry, Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLH) and Criteria documents, CCHST - Canadian Center for Occupational Health and Safety <http://ccinfoweb.cchst.ca/> (French), INRS - Institut national de recherche et de sécurité. Fiches toxicologiques, Toxicity Profiles of the American Risk Assessment Information System (RAIS) - Programme d'évaluation des substances d'intérêt prioritaire de Santé Canada : <http://risk.lsd.ornl.gov/>, EPA - Integrated Risk Information System (IRIS) Toxicological reviews. Toxicological Profiles, OEHHA, Santé Canada, OMS, INERIS, NIOSH, OSHA, SIDS, CIS – Recherche Centre International de Sécurité et de Santé au Travail, Bases de données bibliographiques et Encyclopédie de Sécurité et de Santé au travail.

Les articles répertoriés ont été répartis de la manière suivante :

- articles rapportant les résultats d'études épidémiologiques ou des études de cas chez l'homme : « données humaines »
- articles rapportant les résultats d'études expérimentales réalisées sur l'animal de laboratoire et apportant des informations sur les effets potentiels de la substance sur la fonction de reproduction et la fonction endocrine en lien avec la sphère de la reproduction (par exemple, études de reprotoxicité, de toxicité chronique ou subchronique, de cancérogenèse) : « étude *in vivo* »
- articles rapportant les résultats d'études *in vitro* (modèles cellulaires...) ou *in silico* (QSAR...) susceptibles d'apporter des informations sur le mécanisme d'action de la substance en lien avec les effets potentiels de la substance sur la fonction de reproduction et la fonction endocrine en lien avec la sphère de la reproduction: « étude *in vitro* »

En ce qui concerne la partie identification des produits et/ou articles contenant ces substances ainsi que la partie évaluation de l'exposition, la méthodologie employée est détaillée comme suit :

- réalisation d'une enquête de filières auprès des industriels français identifiés comme potentiellement concernés par les substances grâce aux recherches bibliographiques ;
- interrogation de bases de données afin de compléter les informations obtenues par les industriels ;
- réalisation d'une recherche bibliographique pour l'identification des données d'exposition relatives aux environnements domestiques et/ou extérieurs ;
- acquisition de données de contamination pour 16 à 17 composés perfluorés selon l'étude, dont PFOS et PFOA, dans les aliments (eau incluse) constitutifs du régime alimentaire de plusieurs groupes de population via les programmes de surveillance et de recherche de l'Agence (EAT2, EAT infantile, CALIPSO, ICAR-PCB, CONTREPERF) permettant d'évaluer l'exposition alimentaire des populations suivantes: population générale (3-79 ans), enfants en bas âge (0-3 ans), forts consommateurs de produits de la mer, consommateurs de poissons d'eau douce, femmes enceintes.

Enfin, les rapports d'expertise récents identifiés par l'Agence ont été consultés et les données utiles à cette expertise ont été insérées dans ce rapport. Il s'agit des rapports suivants :

- Rapport d'expertise collective de l'Inserm sur « reproduction et environnement » publié en 2011 qui s'appuie sur les données scientifiques disponibles en date du second semestre 2010 ; le chapitre VIII traite des composés perfluorés
- Rapport intitulé « Per and polyfluorinated substances in the Nordic Countries – use, occurrence and toxicology » du Nordic Council of Ministers, publié en 2013.

Suite à l'analyse des données de toxicité et d'exposition disponibles ou en cours d'acquisition, l'Agence se positionnera sur la pertinence et sur la faisabilité d'une évaluation de risques sanitaires pour certains de ces composés perfluorés.

2 Identification – Propriétés chimiques – Réglementation - Production – Usages

Les polyfluoroalkyles (ou alkyls polyfluorés) sont des composés fluorés qui possèdent au moins un carbone de la chaîne carbonée complètement substitué par des atomes de fluor. Si tous les carbones de la chaîne alkyle sont substitués par des atomes de fluor, ils sont alors appelés perfluoroalkyles (ou alkyls perfluorés) (Buck et al., 2011). Ces deux groupes constituent une famille de plus de 800 molécules, toutes anthropogéniques.

Les perfluoroalkyles peuvent être de différente nature, selon le groupement fonctionnel auquel ils sont rattachés. Parmi eux, on compte les acides perfluoroalkylés, dont les sous-familles les plus connues sont :

- Les carboxylates d'alkyles perfluorés (PFCA ou PerFluorinated Carboxylic Acid), qui possèdent une fonction acide carboxylique en bout de chaîne carbonée. Le PFOA, ou acide perfluorooctanoïque, en fait partie.
- Les sulfonates d'alkyles perfluorés (PFSA ou PerFluorinated Sulfonic Acid) qui possèdent une fonction sulfonate en bout de chaîne carbonée. Le PFOS, ou sulfonate de perfluorooctane, en fait partie.

Les perfluoroalkyles sont communément appelés composés perfluorés (PFC=Perfluorinated Compounds). L'acronyme PFAS (perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances) est utilisé pour l'ensemble des poly- et perfluoroalkyles.

Le tableau 1 résume le classement proposé par ces auteurs pour les composés alkyls perfluorés non polymérisés.

Tableau 1 : Classification et structures chimiques pour les composés alkyls perfluorés non polymérisés (d'après Buck et al., 2011)

Classification et structures chimiques		$C_nF_{2n+1}R$, où R =	Exemples (n=8)
Acide alkyls perfluorés (PFAA)	Acides carboxyliques alkyls perfluorés (PFCA)	-COOH	PFOA (forme acide carboxylique)
	Carboxylates d'alkyls perfluorés (PFCA)	-COO ⁻	PFOA (forme carboxylate)
	Acides sulfoniques perfluoroalcanes (PFSA)	-SO ₃ H	PFOS (forme acide)
	Sulfonates de perfluoroalcanes (PFSA)	-SO ₃ ⁻	PFOS (forme sulfonate)
	Acides sulfiniques de perfluoroalcanes (PFSIA)	-SO ₂ H	Acide sulfinique perfluorooctane (PFOSI)
	Acides phosphoniques alkyls perfluorés (PFPA)	-P(=O)(OH) ₂	Acide sulfonique perfluorooctyl (C8-PFPA)
	Acides phosphiniques alkyls perfluorés (PFPIA)	- P(=O)(OH)(C _m F _{2m+1})	Acide phosphinique bis(perfluorooctyl) (C8/C8-PFPIA)

Sulfonates de perfluoroalcane fluorés (PASF)	-SO ₂ F	Sulfonate de perfluorooctane fluoré (POSF)
Sulfonamides de perfluoroalcanes (FASA)	-SO ₂ NH ₂	Sulfonamide de perfluorooctane (PFOSA)
Perfluoroalcanoyles fluorés (PAF)	-COF	Perfluorooctanoyle fluoré (POF)
Iodures alkyls perfluorés (PFAI)	-I	Iodure hexyl-perfluoré (PFHxI)
Aldéhydes alkyls perfluorés (PFAL) et hydrates d'aldéhyde perfluorés (PFAL.H ₂ O _s)	-CHO et -CH(OH) ₂	Perfluorononanal (PFNAL)

Il existe de nombreuses autres molécules décrites par Buck *et al.* (2011) :

- les composés alkyls polyfluorés non polymérisés dont tous les atomes d'hydrogène sur au moins un atome de carbone ont été remplacés par un atome de fluor ;
- les fluoropolymères dont les atomes de fluor sont directement liés à une ossature polymérique carbonée ;
- les perfluoropolyéthers dont les atomes de fluor sont directement liés aux atomes de carbone d'une ossature polymérique d'atomes de carbone et d'oxygène ;
- d'autres polymères comportant des chaînes carbonées fluorées.

Par la suite, l'ensemble des composés perfluorés et polyfluorés de cette vaste famille seront désignés sous l'acronyme PFAS (perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances). Certaines de ces molécules sont présentées dans le tableau 2. Pour chaque molécule de la famille des PFCA et des PFSA, les numéros CAS sont précisés pour la forme acide.

Tableau 2 : Molécules citées dans le présent avis classées par famille et par numéro CAS (d'après Buck *et al.*, 2011).

Famille	Abréviation	Numéro CAS	Nom de la molécule
Carboxylates d'alkyls perfluorés (PFCA)	PFBA	375-22-4	Acide perfluorobutanoïque
	PFPA	2706-90-3	Acide perfluoropentanoïque
	PFHxA	307-24-4	Acide perfluorohexanoïque
	PFHpA	375-85-9	Acide perfluoroheptanoïque
	PFOA	335-67-1	Acide perfluorooctanoïque
	NH ₄ -PFOA	3825-26-1	Sel d'ammonium de l'acide perfluorooctanoïque
	PFNA	375-95-1	Acide perfluorononanoïque
	PFDA	335-76-2	Acide perfluorodécanoïque
	PFUnA	2058-94-8	Acide perfluoroundécanoïque
	PFDoA	307-55-1	Acide perfluorododécanoïque

	PFTTrDA	72629-94-8	Acide perfluorotridécanoïque
	PFTeDA	376-06-7	Acide perfluorotétradécanoïque
Sulfonates d'alkyls perfluorés (PFSA)	PFBS	375-73-5	Sulfonate de perfluorobutane
	PFPS	2706-91-4	Sulfonate de perfluoropentane
	PFHxS	355-46-4	Sulfonate de perfluorohexane
	PFHpS	375-92-8	Sulfonate de perfluoroheptane
	PFOS	1763-23-1	Sulfonate de perfluorooctane
	PFDS	335-77-3	Sulfonate de perfluorodécane
Autres	PFHxPA	40143-76-8	Acide perfluorohexylphosphonique
	PFOPA	40143-78-0	Acide perfluorooctylphosphonique
	PFDDPA	52299-26-0	Acide perfluorodécylphosphonique
	PFOSA	754-91-6	Sulfonamide de perfluorooctane
	PPVE	1623-05-8	Ether perfluoropropyl perfluorovinyle
	EtFOSA	4151-50-2	N-Éthyl perfluorooctane sulfonamide
	MeFOSA	31506-32-8	N-Méthyl perfluorooctane sulfonamide

La stabilité des PFAS est due au caractère hautement électronégatif du fluor, attribuant une forte polarité aux liaisons carbone-fluor de ces molécules. En effet, la liaison carbone-fluor possède une énergie de liaison parmi les plus élevées dans la nature. (Key et al., 1997)

Leur caractère amphiphile provient quant à lui de l'association de leur chaîne carbonée hydrophobe et de leur groupement fonctionnel hydrophile en bout de chaîne.

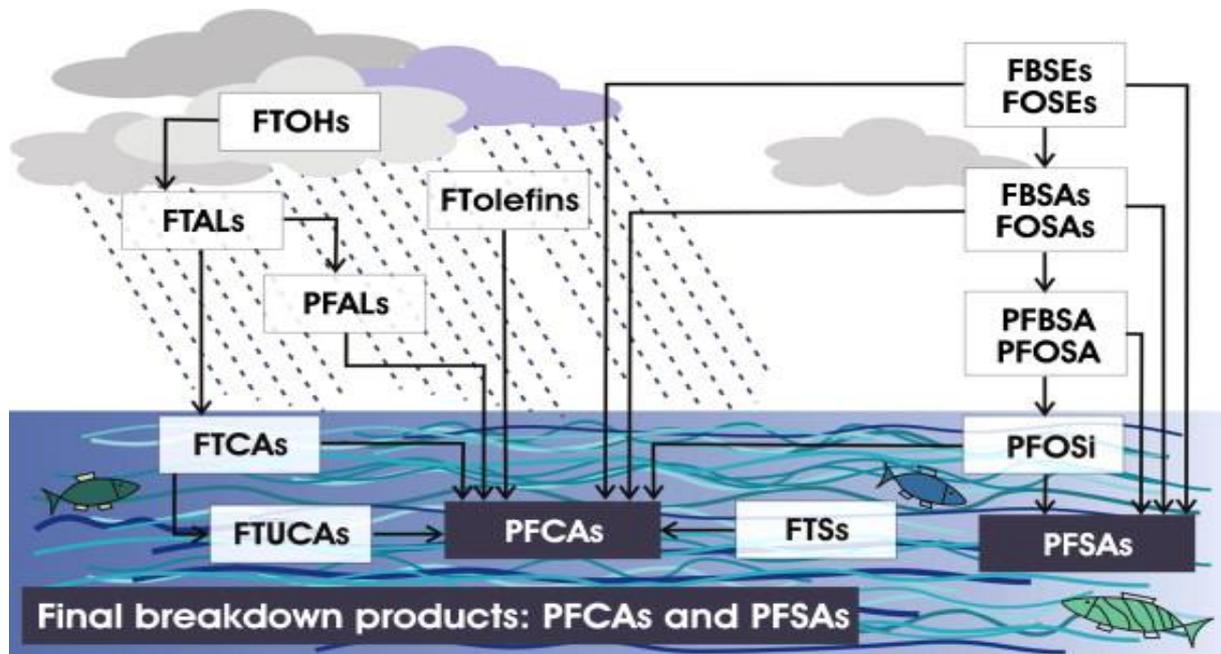
Ces deux propriétés physico-chimiques, la haute stabilité chimique ainsi que le caractère amphiphile, font des PFAS des molécules tensioactives extrêmement résistantes à la dégradation biotique et abiotique, y compris aux hautes températures, aux attaques chimiques, à l'hydrolyse, à la photolyse, ou à la dégradation microbienne, d'où leur persistance dans l'environnement. (Giesy et al., 2010)

Ces composés amphiphiles ont une affinité à la fois pour l'eau et les composés hydrophobes. Il ajoute qu'en milieu aqueux, ils forment des micelles et dans des milieux apolaires, des micelles inversées lorsqu'ils sont à des concentrations supérieures à la concentration micellaire critique. A des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique, ils sont sous forme dispersée et peuvent se fixer aux protéines ayant des sites hydrophobes (ex : albumine, globuline, lipoprotéines...). Sous l'effet de la chaleur, ces composés passent de la phase micellaire à lamellaire et, généralement, précipitent.

Parmi les polyfluoroalkyles, il se trouve les fluorotélomères. Cette dénomination désigne autant des oligomères servant à la synthèse d'autres molécules que des polymères de perfluoroalkyles.

Les fluorotélomères sont des composés également perfluorés, mais qui ont conservé une chaîne hydrocarbonée, généralement de petite taille (2 atomes de carbone le plus souvent). Plusieurs sous-catégories de fluorotélomères peuvent être distinguées dont les alcools

(FTOH), les oléfines (FTO)... C'est à partir de fluorotélomères que sont élaborés la majorité des substances hydrofuges, oléofuges, anti-salissantes et imperméables aux graisses. Les substances de type fluorotélomère peuvent se dégrader en acides carboxiques perfluorés ou en acides sulfoniques perfluorés. (Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy* 2011). La dégradation de fluorotélomères en PFOA est soulignée (Site internet de l'EPA 2013). Le PFOS et le PFOA mesurés *in fine* dans les milieux biologiques sont la résultante de plusieurs sources d'exposition directes et indirectes.



D'après Annika Jahnke, Urs Berger. (2009) Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices — How do current methods perform? *Journal of Chromatography A* Volume 1216, Issue 3 2009 410 – 421.

La saisine n°2009-SA-0331 concerne l'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1), le sulfonate de perfluorooctane d'ammonium (n°CAS 29081-56-9), le sulfonate de perfluorooctane de potassium (n°CAS 2795-39-3) et l'acide perfluorooctanoïque (n°CAS 335-67-1). Les propriétés physico-chimiques, les dispositions réglementaires ainsi que la production et les usages de ces substances sont détaillés dans les sections suivantes. Les enquêtes de filières ci-dessous ne portent pas sur les fluorotélomères et leurs produits de dégradation.

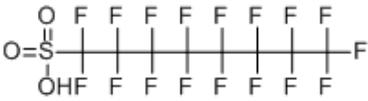
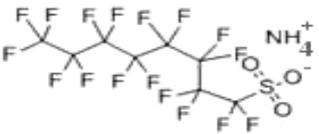
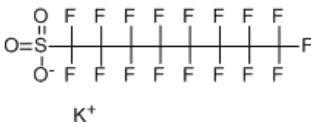
2.1 Le sulfonate de perfluorooctane (PFOS)

Le sulfonate de perfluorooctane est un anion totalement fluoré. Il est nommé SPFO en français et PFOS en anglais. (INERIS 2013) C'est un composé perfluoroalkylés (PFAA) constitué d'une chaîne de 8 carbones et d'une fonction sulfonate. La substance appartient à la famille des acides sulfoniques perfluorés (PFSAs). (Buck* R 2011)¹. Le PFOS n'existe pas sous forme moléculaire, c'est un ion qui existe uniquement en solution. Il n'a donc pas de numéro CAS. (INERIS 2013)

¹ Les références annotées du symbole « * » ont été ajoutées à l'étude réalisée pour le compte de l'Anses et dans le cadre strict de la saisine par le prestataire extérieur Néodyme

2.1.1 Identité de la substance

Tableau 3 : Identité de la substance

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE			
Numéro CAS	1763-23-1	29081-56-9	2795-39-3
Numéro CE (EINECS)	217-179-8	249-415-0	220-527-1
Nom	Acide perfluorooctane sulfonique	Sulfonate de perfluorooctane d'ammonium	Sulfonate de perfluorooctane de potassium
Synonymes ²	Acide heptadécafluorooctane-1-sulfonique Acide de PFOS PFOSA ou PFOSH	PFOS d'ammonium Heptadécafluorooctanesulfonate d'ammonium	Heptadécafluorooctane-1-sulfonate de potassium PFOS de potassium
Famille chimique	Acides sulfoniques perfluorés (PFSA)		
Formule brute	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S.H ₃ N	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S.K
Formule (semi) développée			

2.1.2 Propriétés physico-chimiques de la substance

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de l'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1)

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Sources ³
Forme physique (à T° ambiante)	Liquide	Non précisé	[3]
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	500,1	Non précisé	[1] [2] [3]

² Les terminologies françaises et anglaises ont été utilisées

³ [1] Institut National de l'Environnement industriel et des risques INERIS PFOS (acide de). Mis à jour 19/04/2013 <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2000> ; [2] Site chemical book: date de consultation 14/05/2013 http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx [3] Hazardous Substance Data Bank – Perfluorooctane sulfonic acid - CASRN 1763-23-1. 29/05/2003 <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>;

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Sources ³
Point d'ébullition (°C)	133°C à 0,8 kPa	Non précisé	[3]
Point de fusion (°C)	400°C	Non précisé	[1]
Point éclair coupelle ouverte (°C)	Non précisé	-	-
Point éclair coupelle fermée (°C)	Non précisé	-	-
Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) (%)	Non précisé	-	-
Limite Supérieure d'Explosivité (LSE) (%)	Non précisé	-	-
Pression de vapeur saturante (Pa)	0,000331 à 20°C	Valeur expérimentale	[1] [3]
Densité vapeur	Non précisé	-	-
Densité liquide	0.6	Non précisé	[1]
Facteur de conversion	-	-	-
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	0,519 à 20°C	Non précisé	[1]
Log Kow	4,88	Valeur modélisée	[1]
	6,28	Valeur modélisée	[3]
Koc (L.kg ⁻¹)	26,6	Non précisé	[1]

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du sulfonate de perfluorooctane d'ammonium (n°CAS 29081-56-9)

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Sources ⁴
Forme physique (à T° ambiante)	Poudre	Non précisé	[5]
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	517,1	Non précisé	[2] [4]
Point d'ébullition (°C)	Non précisé	-	-
Point de fusion (°C)	400	Non précisé	[4]
Point éclair coupelle ouverte (°C)	Non précisé	-	-
Point éclair coupelle fermée (°C)	Non précisé	-	-

⁴ [2] Site chemical book: date de consultation 14/05/2013 http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx
[4] Institut National de l'Environnement industriel et des Risques INERIS PFOS sel d'ammonium. Mis à jour 19/04/2013 <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2002> ; [5] Institut National de l'Environnement industriel et des Risques INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France PFOS, Acide, sels et dérivés. Mise à jour 19/04/2013

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Sources ⁴
Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) (%)	Non précisé	-	-
Limite Supérieure d'Explosivité (LSE) (%)	Non précisé	-	-
Pression de vapeur saturante (Pa)	0,000331	Valeur expérimentale	[4]
Densité vapeur	Non précisé	-	-
Densité liquide	1,1	Non précisé	[4]
Facteur de conversion	Non précisé	-	-
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	0,519 à 20°C	Non précisé	[4]
Log Kow	4,88	Valeur modélisée	[4]
Koc (L.kg ⁻¹)	26,6	Non précisé	[4]

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques du sulfonate de perfluorooctane de potassium (n°CAS 2795-39-3)

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Sources ⁵
Forme physique (à T° ambiante)	Poudre blanche	Non précisé	[5] [7]
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	539,1	Non précisé	[6]
	539,2	Non précisé	[2]
Point d'ébullition (°C)	Non précisé	-	-
Point de fusion (°C)	400	Non précisé	[6]
Point éclair coupelle ouverte (°C)	Non précisé	-	-
Point éclair coupelle fermée (°C)	Non précisé	-	-
Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) (%)	Non précisé	-	-
Limite Supérieure d'Explosivité (LSE) (%)	Non précisé	-	-
Pression de vapeur saturante (Pa)	0,000331	Valeur expérimentale	[6]

⁵ [2] Site chemical book: date de consultation 14/05/2013 http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx
 [5] Institut National de l'Environnement industriel et des RISques INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France PFOS, Acide, sels et dérivés. Mise à jour 19/04/2013 [6] Institut National de l'Environnement industriel et des RISques INERIS PFOS de potassium. Mis à jour 19/04/2013 <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/1999> ; [7] Perfluorooctane sulfonate (PFOS) Dossier prepared in support for a nomination of PFOS to the UN-ECE LRTAP Protocol and the Stockholm Convention http://www.eiatrack.org/docs/swe_PFOS_Dossier.pdf, mise à jour 08/2004

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Sources ⁵
Densité vapeur	Non précisé	-	-
Densité liquide	0,6	Non précisé	[6]
Facteur de conversion	Non précisé	-	-
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	0,519 à 20°C	Non précisé	[6]
	0,680 à 24-25°C	Non précisé	[7]
Log Kow	4,88	Valeur modélisée	[6]
Koc (L.kg ⁻¹)	26,6	Non précisé	[6]

2.1.3 Synthèse du PFOS, de son acide et de ses sels

Le fluorure de perfluorooctanesulfonyl (C₈F₁₇SO₂F) est un intermédiaire réactionnel dans la production de l'acide et des sels de PFOS.

Le procédé de fabrication le plus couramment utilisé pour la fabrication des composés fluorés est le procédé de fluoration électrochimique (ECF). Ce procédé permet de remplacer tous les atomes d'hydrogène par un atome de fluor (perfluoruration) et permet une fragmentation et une réorganisation du squelette carboné en conservant le groupe fonctionnel SO₂.

Ce procédé est constitué d'une cellule électrolytique contenant une solution de fluorure d'hydrogène anhydre au potentiel 5-6V dans laquelle une anode en nickel est insérée.

Les réactions de fluoration directe par fluoration électrochimique sont les suivantes :

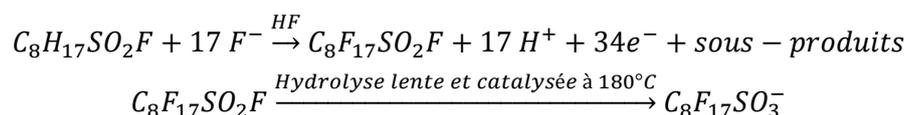


Figure 1 : Schéma de synthèse du PFOS

Le produit de la réaction, le fluorure de perfluorooctane sulfonyl (PFOSF) est le premier intermédiaire pour la synthèse de PFOS. La réaction de C₈H₁₇SO₂F en C₈F₁₇SO₂F a un rendement de 25 à 45% selon les sources.

Ce produit va ensuite subir une hydrolyse lente et catalysée à 180°C pour produire le PFOS et ses sels dérivés. Le nombre de réactions pouvant générer le PFOS est très important. (INERIS 2013)

2.1.4 Réglementation

Le PFOS, son acide et ses sels dérivés sont concernés par :

- La directive 67/584/CEE et le règlement (CE) n°1272/2008 (CLP),
- Le règlement REACH,
- Le règlement CE n°207/2011,
- Le règlement CE n°850/2004,
- Le règlement CE n°1223/2009,

- Le règlement UE n°10/2011,
 - Le règlement CE n°689/2008,
 - La directive 2008/105/CE modifiant la directive 2000/60/CE.
- La directive 67/548/CEE du 27 juin 1997 et le Règlement (CE) n° 1272/2008 ou CLP (Classification, Labelling, Packaging) du 16 décembre 2008 concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances dangereuses.

Dans le cadre de la mise en place du Système global harmonisé (SGH), le règlement (CE) n° 1272/2008 ou CLP définit au sein de l'Union Européenne les obligations concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges. Les substances dangereuses qui figuraient dans l'annexe I de la Directive 67/548/EEC figurent désormais dans l'annexe VI du règlement CLP.

L'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1), le sulfonate de perfluorooctane d'ammonium (n°CAS 29081-56-9) et le sulfonate de perfluorooctane de potassium (n°CAS 2795-39-3) sont inscrits dans la 1^{ère} ATP du règlement CLP et sont classés toxique pour la reproduction de catégorie 1B.

Tableau 7 : Classification, étiquetage de l'acide PFOS (n°CAS : 1763-23-1), du PFOS d'ammonium (n°CAS 29081-56-9) et du PFOS de potassium (n°CAS 2795-39-3) selon la directive 67/548/CEE et le règlement n°1272/2008

	Classification	Symboles de danger
Règlement (CE) n°1272/2008	Carc. Cat 2; H351 Repr. Cat 1B; H360D*** H372** H332 H302 H362 H411	   GHS08 GHS07 GHS09
Directive 67/548/CEE	Carc. Cat 3; R 40 Repr. Cat 2 ; R61 R48/25 R20/22 R64 R51-53	 

- Le règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) (CE) n°1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances.

Le sulfonate de perfluorooctane de potassium (n°CAS 2795-39-3), l'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1) et le sulfonate de perfluorooctane d'ammonium (n°CAS 29081-56-9) ont été pré-enregistrées auprès de l'Agence Européenne des produits Chimiques (ECHA). A ce jour, les substances n'ont pas été enregistrées.

La classification toxique pour la reproduction de catégorie 1B date de la 1^{ère} ATP du CLP (septembre 2009). A ce titre, et conformément à l'article 23 du règlement REACH, si la substance est produite ou importée à plus d'une tonne par un producteur ou un importateur en Europe, celle-ci aurait dû être enregistrée avant le 1er décembre 2010. En revanche, les producteurs ou importateurs qui produisent ou importent ces 3 substances à moins d'une tonne par an ne sont pas concernés par l'obligation d'enregistrement. **(ECHA* 2013)**

- Le règlement n°207/2011 de la commission du 2 mars 2011 modifiant le règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne l'annexe XVII (diphényléther, dérivé pentabromé et PFOS)

Depuis mai 2009, l'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1) et les sels dérivés du PFOS font partie des nouvelles substances rajoutées sur la liste des substances couvertes par la Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP). Ainsi, le règlement 207/2011/CE supprime les restrictions concernant les PFOS de l'annexe XVII du règlement REACH. Les dérogations applicables en vertu du règlement REACH à l'annexe XVII sont reprises et énumérées à l'annexe I du règlement (CE) n° 850/2004, moyennant certaines modifications destinées à rendre compte de la décision de la conférence des parties à la convention.

- Le règlement CE n°850/2004 du parlement européen et du conseil du 29 avril 2004 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE

Depuis mai 2009, l'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1) et les sels dérivés du PFOS font partie des nouvelles substances rajoutées sur la liste des substances couvertes par la Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP). Ils ont été inscrits à l'annexe B (restriction) de la convention. A ce titre, le PFOS et ses dérivés sont concernés par le règlement (CE) n°850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 avril 2004 modifié concernant les polluants organiques persistants (restrictions de mise sur le marché et d'emploi pour les substances) qui transpose dans le droit de l'Union les engagements contenus dans la convention de Stockholm.

L'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1) et les sels dérivés du PFOS sont inscrits à l'annexe 1 partie A du règlement (CE) n°850/2004. Leur production, mise sur le marché et leur utilisation soit en tant que telles, soit dans des préparations, soit sous forme de constituant d'articles sont interdites. Cependant, des dérogations existent lorsqu'il s'agit d'une substance présente non intentionnellement dans des substances, préparations ou articles sous forme de contaminant à l'état de trace. Ces dérogations s'appliquent :

1. aux PFOS en concentrations égales ou inférieures à 10 mg/kg (0,001 % en masse) dans des substances ou préparations,
2. aux concentrations en PFOS contenues dans des produits semi-finis, des articles, ou dans des parties de ces produits ou articles, si la concentration en PFOS est inférieure à 0,1 % en masse calculée à partir de la masse de parties structurellement ou microstructurellement distinctes qui contiennent des PFOS ou, pour les textiles ou les autres matériaux enduits, si la quantité de PFOS est inférieure à 1 µg/m² du matériau enduit.

L'utilisation d'articles qui contiennent des PFOS en tant que constituants et qui étaient déjà utilisés dans l'Union Européenne avant le 25 août 2010 est autorisée.

Les mousses anti-incendie mises sur le marché avant le 27 décembre 2006 pouvaient être utilisées jusqu'au 27 juin 2011.

Si la quantité rejetée dans l'environnement est minimisée, la production et la mise sur le marché sont autorisées pour les usages spécifiques ci-dessous, à condition que les États

membres présentent tous les 4 ans à la Commission un rapport sur les progrès réalisés en vue d'éliminer les PFOS :

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

Lorsque les dérogations visées aux points a) à e) ci-dessus concernent la production ou l'utilisation dans une installation relevant du champ d'application de la directive 2008/1/CE du Parlement européen et du Conseil, il y a lieu d'appliquer les meilleures techniques disponibles appropriées pour la prévention et la minimisation des émissions de PFOS décrites dans les informations publiées par la Commission conformément à l'article 17, paragraphe 2, deuxième alinéa, de la directive 2008/1/CE.

Dès que seront disponibles de nouvelles informations sur les modalités d'utilisation et sur des substances ou technologies de remplacement plus sûres pour les usages visés aux points b) à e), la Commission réexaminera chacune des dérogations visées au deuxième alinéa de sorte que:

- i) l'utilisation de PFOS soit supprimée progressivement dès que le recours à des solutions de remplacement plus sûres est réalisable sur les plans technique et économique;
- ii) une dérogation ne puisse être prolongée que pour des utilisations essentielles pour lesquelles il n'existe pas de solution de remplacement plus sûre et lorsque les actions entreprises pour trouver des solutions de remplacement plus sûres ont été communiquées;
- iii) les rejets de PFOS dans l'environnement soient minimisés par l'utilisation des meilleures techniques disponibles.

L'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1) et les sels dérivés du PFOS sont inscrits à l'annexe IV du règlement n°850/2004. Ils appartiennent à la liste des substances soumises aux dispositions en matière de gestion des déchets. Notamment, les producteurs et les détenteurs de déchets s'efforcent dans la mesure du possible, d'éviter la contamination de ces déchets par des substances.

Le code de l'environnement décrit les conditions de mise en œuvre pour la vente et l'utilisation des PFOS. Ce texte est présent dans la partie réglementaire, Livre V, Titre II, Chapitre 1er, Section 2 et sous-section 2, paragraphe 16 qui mentionne plusieurs articles (R521-42-1 à 6) sur les « sulfonates de perfluorooctane PFOS ». Ces articles sont en train d'être abrogés puisqu'ils sont dans le règlement européen n°850/2004/CE.

- Le règlement (UE) n°10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

L'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1), le sulfonate de perfluorooctane d'ammonium (n°CAS 29081-56-9) et le sulfonate de perfluorooctane de potassium (n°CAS 2795-39-3) ne figurent pas dans le règlement (UE) n°10/2011. Ils ne sont pas autorisés dans les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

- Le règlement CE n°689/2008 du 17 juin 2008 concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux dit « règlement PIC »

Les sulfonates de perfluorooctane entrent dans le champ du règlement (CE) n°689/2008 du 17 juin 2008 concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux dit « règlement PIC ». Ce règlement met en œuvre la Convention de Rotterdam sur la procédure de Consentement Informé Préalable (CIP ou PIC en anglais) applicable à certains produits chimiques et pesticides dangereux qui font l'objet d'un commerce international.

Les sulfonates de perfluorooctane figurent dans la partie 1 de l'annexe I du règlement qui liste les substances chimiques soumises à la procédure de notification d'exportation, et dans la partie 2 de la même annexe qui liste les produits chimiques répondant aux critères requis pour être soumis à la notification procédure internationale du consentement informé préalable (PIC).

En vertu de leur inscription à la partie 1 de l'annexe I, les PFOS font l'objet de la procédure de notification d'exportation. Lorsqu'un exportateur souhaite exporter de la Communauté un produit chimique pour la première fois depuis que ce produit est soumis aux dispositions du règlement n°689/2008, il en informe l'autorité nationale désignée de l'Etat membre dans lequel il est établi. Par la suite, l'exportateur notifie, chaque année civile la première exportation de ce produit chimique à l'autorité nationale désignée.

En vertu de leur inscription à la partie 2 de l'annexe I, les PFOS ne sont exportés que si l'exportateur a demandé et obtenu un consentement explicite en vue de l'importation, par l'intermédiaire de son autorité nationale désignée en concertation avec la Commission et l'autorité nationale désignée de la partie importatrice ou une autorité compétente d'un autre pays importateur.

En mai 2013, les PFOS ont été inscrits dans la convention de Rotterdam. Ceci implique que ces substances seront prochainement inscrites à la partie 3 de l'annexe I du règlement n°689/2008 qui liste les substances réglementées par la convention. Ces substances ne seront plus inscrites à la partie 2 de l'annexe I. Ceci ne modifiera pas les obligations pour les exportations depuis l'Europe. Les substances seront toujours soumises à la notification d'exportation et à l'obtention d'un consentement explicite avant l'export.

- La directive cadre sur l'eau (DCE) n° 2000/60/CE

L'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1) et ses dérivés (sulfonate de perfluorooctane PFOS) font parti des substances prioritaires de la DCE listées à l'annexe X.

Des normes de qualité environnementale (NQE) pour le PFOS et ses dérivés sont fixées par la directive 2013/39/UE.

	Eaux de surface intérieures (3)	Autres eaux de surface
NQE -MA (1)	$6,5 \times 10^{-4} \mu\text{g/L}$	$1,3 \times 10^{-4} \mu\text{g/L}$
NQE-CMA (2)	36 $\mu\text{g/L}$	7,2 $\mu\text{g/L}$

- (1) Norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle
- (2) Norme de qualité environnementale exprimée en concentration maximale admissible
- (3) Les eaux de surfaces intérieures comprennent les rivières et les lacs et les masses d'eau artificielles ou sérieusement modifiées qui y sont reliées.

La norme de qualité environnementale pour le biote se rapporte aux poissons et elle est fixée à 9,1 µg/kg de poids humide.

2.1.5 Résultats de l'enquête de filières

Cette partie synthétise l'ensemble des informations recueillies à la fois par les recherches bibliographiques (identification des secteurs d'activité potentiellement concernés par le PFOS, son acide et ses dérivés et les usages) et par l'enquête de filières réalisée à l'aide d'un questionnaire électronique adressé aux industriels présents sur le territoire français.

2.1.5.1 Production, distribution et importation du PFOS et ses dérivés

2.1.5.1.1 *Informations issues de la bibliographie*

Durant la période 1970-2002, la production mondiale de PFOS était, en se basant sur la production du leader mondial, de 470 tonnes. D'après celui-ci, un peu moins de 91 tonnes de PFOS et de ses sels étaient commercialisés sous la forme de produits finis pour l'année 2000 (INERIS 2013; OCDE 2002). Cette société a arrêté cette production en 2002. Suite à l'arrêt de cette production, la production totale de PFOS a diminué et son utilisation également. (INERIS 2013; OCDE 2002).

Selon un rapport de l'OCDE datant de 2005, la production de PFOS en 2003 était de 20 à 60 tonnes en Allemagne et aux alentours de 22 tonnes en Italie. (OCDE 2005)

Depuis 2003, dans l'Union Européenne, la production globale de PFOS a rapidement diminué. En 2004, le stock de PFOS restant au sein de l'UE était des AFFFs (Agents formant un film flottant) et représentait 122 tonnes. (INERIS 2013)

Selon l'Office régional de Chine, il n'y avait plus de production de PFOS en Allemagne en 2007. Le règlement n° 552-2009 de la commission du 22 juin 2009 restreignant l'utilisation de PFOS dans certaines activités et ses dérivés, devrait diminuer leurs utilisations en Europe et donc réduire encore leur production. (INERIS 2013)

Vingt fabricants, distributeurs et importateurs des 3 substances ont été identifiés en Europe. (Chemical book) A ce jour, il n'y a pas de production de PFOS en France. (INERIS 2013)

Deux importateurs/distributeurs de la substance ont été identifiés en France. Ces industriels ont été interrogés par téléphone mais n'ont pas fourni de précisions sur la distribution ou l'importation de PFOS. En revanche, pour chacune des 2 entreprises, l'adresse de messagerie d'une personne compétente pour répondre au questionnaire en ligne a été obtenue mais aucune d'entre elles n'a répondu au questionnaire en ligne.

Aucune autre société n'a déclaré fabriquer, distribuer ou importer du PFOS *via* le questionnaire en ligne.

2.1.5.1.2 *Tonnages de la substance : résultats issus de l'enquête de filières*

Aucune entreprise n'a répondu au questionnaire en ligne.

2.1.5.2 Identification des usages du PFOS et des secteurs d'activités

Vingt trois secteurs d'activité ont été recensés comme étant potentiellement concernés par l'acide perfluorooctane sulfonique (n°CAS 1763-23-1) et deux sels du PFOS : le sulfonate de perfluorooctane d'ammonium (n°CAS 29081-56-9) et le sulfonate de perfluorooctane de potassium (n°CAS 2795-39-3) en France. Le Tableau 8 liste ces secteurs d'activités identifiés dans la bibliographie.

Tableau 8 : Comparaison des secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie avec ceux de l'enquête de filières
Les secteurs d'activité ont été recensés à partir des codes NAF (Nomenclature des activités françaises) de l'Insee.

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par les substances	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autre
06.10Z : Extraction de pétrole brut	x							
07.29Z : Extraction de minerais de métaux non ferreux	x							
13.30Z : Ennoblement textile	x							
13.93Z : Fabrication de tapis et moquettes	x							
14.11Z : Fabrication de vêtements en cuir	x							
15.11Z : Apprêt et tannage des cuirs ; préparation et teinture des fourrures	x							
17.12Z : Fabrication de papier et de carton	x							
17.21C : Fabrication d'emballages en papier	x							
20.20Z : Fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques	x							
20.30Z : Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics	x							
20.41Z : Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien	x							
20.42Z : Fabrication de parfums et de produits pour la toilette	x							
20.52Z : Fabrication de colles	x							
20.59Z : Fabrication d'autres produits chimiques n.c.a.	x							
25.61Z : Traitement et revêtement des métaux	x							
26.11Z : Fabrication de composants électroniques	x							
26.12Z : Fabrication de cartes électroniques assemblées	x							
26.20Z : Fabrication d'ordinateurs et d'équipements périphériques	x							
26.60Z : Fabrication d'équipements d'irradiation médicale, d'équipements électromédicaux et électrothérapeutiques	x							

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par les substances	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autre
26.70Z : Fabrication de matériels optique et photographique	x							
41.20B : Constructions d'autres bâtiments	x							
46.12B : Autres intermédiaires du commerce en combustibles, métaux, minéraux et produits chimiques	x							
46.75Z : Commerce de gros (commerce interentreprises) de produits chimiques	x							

2.1.5.2.1 Usages identifiés dans la bibliographie

Le PFOS et ses sels dérivés sont utilisés dans de multiples applications en France ou à l'étranger. Dans les documents consultés, le PFOS et ses sels dérivés présentent parfois les mêmes utilisations. De plus, bien souvent les termes « substances apparentées (ou dérivées) du PFOS » sont employés sans mentionner la ou les substances réellement impliquées dans un usage. C'est la raison pour laquelle les utilisations ci-après sont souvent présentées sans distinction entre le PFOS et ses sels dérivés.

L'étude de l'INERIS « Données technico-économiques sur les substances chimiques en France - PFOS, acide, sels et dérivés » (INERIS 2013) ainsi que les rapports provenant du comité d'étude des polluants organiques persistants (POP) donnent des indications sur les utilisations du PFOS et de ses sels dérivés en France et en Europe. Des précisions complémentaires ont été apportées par le rapport publié en 2013 « per-and polyfluorinated substances in the Nordic Countries, Use, occurrence and toxicology » par le Conseil des ministres des pays nordiques.

Dans l'Union Européenne, en 2004, les principaux secteurs d'utilisation de ces substances sont les revêtements métalliques, la photographie et la photolithographie, la fabrication de semi-conducteurs et les fluides hydrauliques destinés à l'aviation. (INERIS 2013)

2.1.5.2.1.1 Industrie de la métallurgie et du traitement de surface

Les principales utilisations des substances apparentées au PFOS dans l'industrie du placage du métal concernent le chromage, l'anodisation et le décapage aux acides.

Les substances apparentées au PFOS diminuent la tension de surface de la solution de placage, de sorte que les brouillards contenant de l'acide chromique formés par l'activité de placage sont piégés sous forme de solution et ne sont pas rejetés dans l'air. (Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2011)

Auparavant, le PFOS était utilisé à la fois dans les processus de chromage dur et décoratif. Aujourd'hui, les nouvelles technologies permettent l'utilisation de composés de chrome (III) à la place composés de chrome (VI) dans le chromage décoratif. (Nordic Council of Ministers* 2013) Par contre, le PFOS est utilisé comme agent anti-buée, anti-mousse et inhibiteur de corrosion dans le processus de chromage dur non décoratif. (INERIS 2013)

Les sels de PFOS sont également utilisés comme agent tensio-actif dans les systèmes contrôlés de dépôts électrolytiques. (INERIS 2013)

En 2004, au sein de l'Union Européenne, le PFOS, ses sels et autres dérivés y compris les polymères étaient utilisés à 10t/an pour le placage de chrome et 20 à 30kg/an pour le décapage acide et l'anodisation. (INERIS 2013)

2.1.5.2.1.2 Industrie de la photographie

Divers composés apparentés au PFOS sont utilisés dans les procédés de fabrication des pellicules, du papier photographique et des clichés. Ils sont utilisés en tant qu'agents antistatiques, agents tensio-actifs, agents de contrôle de friction, agents anti-salissures et agents de contrôle d'adhérence. (INERIS 2013; OSPAR 2006)

L'utilisation accrue des appareils photo numériques a sensiblement réduit la demande de pellicules, de sorte qu'on ne saurait s'attendre à une augmentation de la consommation de PFOS pour cet usage. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009)

En 2004, au sein de l'Union Européenne, l'acide perfluorooctane sulfonamide a été utilisé à 1t/an dont moins de 0,05t/an pour les produits en papier, moins de 0,1t/an pour l'impression sur plaque et un peu plus de 0.85t/an pour les produits filmés. (INERIS 2013)

2.1.5.2.1.3 Industrie photolithographique

Les techniques de photolithographie sont au cœur de l'industrie électronique puisqu'elles ont permis la miniaturisation des composants et circuits. Aujourd'hui, une centaine de traitements différents sont nécessaires à la réalisation d'un circuit intégré. L'étape de photolithographie est une étape clé dans le processus de production des composants microélectroniques.

La technique consiste à créer des zones parfaitement délimités qui permettront par la suite de réaliser des opérations localisés (métallisation, oxydation...). Son principe repose sur le transfert vers la plaquette d'un motif défini sur un masque. Une résine photosensible est déposée sur la plaquette sous forme d'un film. Elle est ensuite exposée à un rayonnement ultraviolet. Lors de cette étape l'utilisation d'un masque, formé de zones opaques et transparentes, permet de définir le motif qui va être reproduit sur la plaquette. En effet, seule la partie de la résine exposée au rayonnement sera chimiquement modifiée. Les motifs de l'image ainsi transférés deviendront par la suite les différentes zones des composants électroniques. (CESI* 2009-2010)

Les résines photosensibles subissant un rayonnement ultraviolet ou dans des longueurs d'onde plus courtes nécessitent l'utilisation d'une amplification chimique pour accroître la sensibilité de la photorésine afin d'arriver à graver des motifs plus petits que la longueur d'onde de la lumière. Le PFOS est utilisé en tant que générateur photoacide dans ce mécanisme. (Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2011)

Le PFOS peut également être utilisé dans des revêtements anti-reflet comme agents de surface exceptionnellement efficaces. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009; INERIS 2013) Le processus suppose l'application d'une fine couche de revêtement supérieur sur la résine pour réduire la lumière réfléchissante. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009) Le PFOS est utilisé en microphotolithographie pour produire des semi-conducteurs ou composants similaires d'appareils électroniques ou d'autres appareils miniaturisés.

L'utilisation du PFOS et ses substances apparentées en tant qu'agent d'attaque pour la gravure de composés semi-conducteurs et de filtres céramiques est également mentionnée.

Les composés apparentés au PFOS qui sont utilisés dans ces applications étant des agents de transformation chimiques, les produits de consommation finaux ne contiennent pratiquement pas de PFOS. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009)

En 2004, au sein de l'union Européenne les sels de PFOS et autres dérivés y compris les polymères ont été utilisés à 0,47t/an pour les revêtements pour les semi-conducteurs, 45kg/an pour les photorésines, 86kg/an pour les solvants EBR (Edge Bead Removers), 144 kg/an pour les revêtements anti-reflets et 195kg/an pour les agents de surface. (INERIS 2013)

2.1.5.2.1.4 Industrie aéronautique

Le PFOS, ses sels et autres dérivés y compris les polymères peuvent être utilisés comme additifs dans les fluides hydrauliques pour l'aviation (INERIS 2013). Des huiles hydrauliques contenant environ 0,1% de sulfonate de perfluorooctane de potassium sont utilisées dans l'aviation civile et militaire depuis les années 1970 pour prévenir l'évaporation, les incendies et la corrosion. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009)

En 2004, au sein de l'Union Européenne, les sels de PFOS et autres dérivés y compris les polymères étaient utilisés à 0,73t/an. (INERIS 2013)

Les utilisations récentes au sein de l'Union Européenne se limitent aux applications pour lesquelles aucune alternative appropriée n'a été trouvée, à savoir l'industrie photographique, la photolithographie, les semi-conducteurs, les fluides hydrauliques et le traitement de surface des métaux. (INERIS 2013)

2.1.5.2.1.5 Autres utilisations

Dans l'Union Européenne, le PFOS n'est quasiment plus utilisé dans les produits suivants : tapis, cuirs, textiles, papiers et emballages, revêtements, produits de nettoyage, mousses extinctrices et pesticides/insecticides depuis 2005.

Avant l'an 2000 l'industrie du papier et du carton, l'industrie textile et les revêtements et adhésifs de revêtement concentraient l'essentiel de la consommation totale du PFOS dans les pays de l'Union européenne.

Une liste des utilisations à l'échelle mondiale est présentée dans les paragraphes suivants. Ces utilisations sont moindres dans l'Union Européenne en raison des restrictions d'utilisations existantes.

- Industrie du textile

Le PFOS et les sels dérivés sont utilisés en tant qu'agents imperméabilisants pour fournir une protection contre l'eau et l'huile. Ils entrent dans les compositions de formulations visant à protéger les textiles, les vêtements, les tissus de rembourrage, le cuir ainsi que les fibres des tapis et moquettes. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009; INERIS 2013)

Avant l'an 2000, environ 47 % du PFOS consommé au sein de l'Union européenne était utilisé dans l'industrie textile. Après la mesure d'interdiction adoptée dans nombre de pays, le PFOS a été remplacé principalement par des analogues à chaînes courtes et des fluorotélomères, ainsi que par des substances chimiques non fluorées. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009)

- Industrie du papier et carton

Le PFOS et les sels dérivés peuvent être utilisés en tant qu'agent répulsif de graisse, huile, solvant et eau, dans les plats et contenants alimentaires, sacs et emballages, cartons pliés, containers, papiers autocopiants sans carbone et papiers masques. (INERIS 2013)

Le PFOS et les sels dérivés peuvent également aussi bien être utilisés pour des applications en contact avec des denrées alimentaires dans les plats, les vaisselles, les récipients alimentaires, les sacs et papiers d'emballage... que pour des applications non alimentaires dans les boîtes pliantes en carton, les conteneurs ; les formulaires autocopiants et papier-cache. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009; Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2011)

Avant l'an 2000, environ 32 % de la consommation totale du PFOS dans les pays de l'Union Européenne entrait dans la fabrication du papier. Il est désormais interdit d'utiliser le PFOS dans la production du papier au sein de l'Union. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009)

- Revêtements et additifs de revêtements

Les dérivés du PFOS ont été utilisés par le passé dans les revêtements, les peintures et les vernis pour réduire la tension superficielle, notamment pour le mouillage des subjectiles, l'étalement, la dispersion, ainsi que pour améliorer les propriétés réfléchissantes et antistatiques (soit, avant l'an 2000, environ 18 % de la consommation totale de PFOS dans les pays de l'Union Européenne). Ils peuvent également servir d'adjuvants dans les colorants et les encres, comme agents moussants,

par exemple. Ils peuvent aussi faciliter le broyage pigmentaire ou prévenir la flottation des pigments. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009)

Les utilisations suivantes sont également mentionnées (Nordic Council of Ministers* 2013):

- les produits de nettoyage et produits lustrants
- Les produits d'imprégnations
- Les farts (corps gras servant à enduire les semelles des skis pour que la neige n'adhère pas)
- Les peintures et laques
- Le fil dentaire

- Industrie phytopharmaceutique

Le PFOS et ses dérivés sont aussi utilisés de longue date dans les produits insecticides. Ils peuvent être utilisés en tant qu'appât pour la lutte contre les fourmis coupeuses de feuilles ou insecticide pour la lutte contre les fourmis de feu et les termites. Cette utilisation est devenue obsolète dans les pays de l'Union Européenne et dans les zones relevant de l'Agence des Etats-Unis pour la protection de l'environnement (US EPA), mais elle se poursuit dans certains pays (Chine et Brésil). (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009) Cette utilisation a été arrêtée en 2005 dans l'Union Européenne. (INERIS 2013)

Le PFOS ainsi que d'autres substances fluorées ont été utilisées en tant qu'ingrédient inerte dans les pesticides. (Nordic Council of Ministers* 2013)

- Industrie électronique

Le PFOS peut être utilisé comme agent d'étanchéité et adhésif dans des composants électriques et électroniques. Les utilisations habituelles du PFOS dans ce domaine concernent notamment les courroies de transfert intermédiaire des imprimantes et photocopieurs couleurs et multifonctions. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009)

Diverses substances chimiques à base de PFOS entrent dans la fabrication de nombreux appareils électriques et électroniques tels que téléphones cellulaires, appareils photo numériques, imprimantes, scanners, dispositifs de communication par satellite et systèmes radar. Les composés étant utilisés dans ces applications comme agents de transformation chimiques, les produits de consommation finaux ne contiennent pratiquement pas de PFOS. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009; Nordic Council of Ministers* 2013)

- Industrie chimique

Les dérivés du PFOS ont été utilisés dans le passé comme agents de surface pour améliorer l'aptitude au mouillage et au rinçage de divers produits d'entretien industriel et ménager tels que les cires pour voitures, les détergents alcalins, les nettoyeurs pour dentiers et les shampoings, les encaustiques pour plancher, les détergents lave-vaisselle et les produits de lavage auto. Ils ont été utilisés également dans les produits détachants pour tapis ou dans les produits contre les moisissures (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009; INERIS 2013)

Le PFOS peut être utilisé comme agent tensio-actif dans la fabrication de mousses extinctrices du type AFFF (Agent Formant un Film Flottant) (INERIS 2013). Ces mousses peuvent être contenues dans des extincteurs portatifs notamment. Actuellement, la plupart des mousses anti-incendie sont fabriquées sans utilisation de PFOS, mais elles contiennent des fluorotélomères et/ou d'autres substances chimiques fluorées. De nombreux pays abritent encore d'importants stocks de mousses extinctrices contenant du PFOS. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009).

En 2004, au sein de l'Union Européenne, les stocks restants des substances utilisées s'élevaient à 122t/an. (INERIS 2013)

Dans l'étude menée dans les pays nordiques, les entreprises ont confirmés l'utilisation de tensioactifs fluorés dans les mousses à incendie (l'utilisation de PFOS a été arrêtée). Le rapport souligne la très longue durée de vie de ces mousses (10-20 ans ou plus) qui pourraient être encore utilisées dans le monde entier. (Nordic Council of Ministers* 2013)

- Industrie du bâtiment

Les mêmes composés fluorés utilisés dans les mousses anti-incendie peuvent entrer dans la composition d'une variété de produits de la construction comme les bétons légers, les panneaux sandwich en béton et les blocs légers. Ces utilisations ont été recensées en Australie sans d'autres informations sur d'éventuelles utilisations dans les pays nordiques. (Nordic Council of Ministers* 2013)

- Industrie pétrolière

Les dérivés du PFOS peuvent être utilisés comme agents de surface dans l'industrie pétrolière et minière pour accroître les taux de récupération du pétrole ou du gaz dans les puits, comme inhibiteurs d'évaporation pour l'essence, le carburéacteur et les solvants d'hydrocarbures, ainsi que pour augmenter les récupérations dans les mines de cuivre et d'or. (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009)

D'après les connaissances actuelles cet usage représente une partie minime des applications connues du PFOS (Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2011) et se localise en dehors de l'Union Européenne. (INERIS 2013)

- Les produits médicaux et de santé

Environ 70 % des vidéo-endoscopes disponibles dans le monde sont munis d'un filtre couleur photosensible contenant une faible quantité de PFOS, cette substance étant utilisée comme dispersant lorsqu'on incorpore des agents de contraste à une couche de copolymère éthylène-tétrafluoroéthylène (ETFE). Le PFOS joue un rôle prépondérant dans la production d'ETFE radio-opaque, en assurant le degré de précision requis dans l'instrumentation médicale (par exemple, les cathéters opaques aux rayons X, notamment les sondes pour angiographie et les modèles à aiguille interne). (Comité d'étude des polluants organiques persistants 2009)

- Autres utilisations

Le PFOS est mentionné dans les adhésifs, les produits d'étanchéité ou comme retardateur de flamme. D'après les connaissances actuelles cet usage représente une partie minime des applications connues du PFOS. (Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2011)

Certains dérivés du PFOS ont été utilisés en tant qu'agent fluidifiant dans la plomberie mais ceci n'est plus autorisé depuis la restriction d'utilisation en 2006 dans l'Union européenne. (INERIS 2013)

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

2.1.5.2.2 Usages identifiés via les industriels

Suite à l'enquête de filières, les secteurs d'activité identifiés ci-dessus ont été interrogés selon la méthodologie décrite en annexe 6 (excepté celui lié à l'aéronautique car les fluides hydrauliques ne sont pas susceptibles de rentrer en contact avec le grand public). Aucune entreprise s'est déclarée, via l'enquête en ligne comme étant concernée par le PFOS ou l'un de ses sels.

2.1.5.3 Contact auprès des fédérations

Par ailleurs, des fédérations professionnelles ont également été contactées, la liste complète est disponible en annexe 5.

Le Centre Technique de la Teinture et du Nettoyage (CTTN) indique que les composés perfluorés n'entrent pas dans la formulation des lessives grand public.

L'Emballage Ondulé de France (ONDEF) indique que les composés perfluorés peuvent concerner les applications de papiers traités avec ces substances (ce qui est rare pour le carton ondulé).

Le Centre Technique Industriel de la Construction Métallique (CTICM) indique que les composés fluorés sont interdits sauf dérogations particulières ou pour des usages spécifiques dans l'armée (ils peuvent être utilisés dans les engins blindés).

Le Pôle Ameublement du FCBA (Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement) n'a pu se prononcer quant à l'utilisation de composés polybromés ou perfluorés dans l'ameublement.

2.1.6 Résultats de l'extraction des bases de données

L'identification des produits de consommation a été complétée par l'extraction de bases de données.

2.1.6.1 Extraction de la Base nationale des produits et compositions (BNPC)

La base nationale des produits et compositions a été consultée en mai 2013. Elle liste les préparations chimiques pour lesquelles une déclaration a été faite auprès des centres antipoison entre 2000 et 2013 : sur cette période les préparations contenant de l'acide perfluorooctane sulfonique (n° CAS : 1763-23-1) ont été recensées. Elles sont synthétisées dans le Tableau 9 . Les autres sels de PFOS n'ont pas fait l'objet d'une recherche dans la BNPC.

Tableau 9 : Synthèse des produits contenant de l'acide perfluorooctane sulfonique à destination du grand public et/ou de la population professionnelle

Insecticide	2
TOTAL	2

L'annexe 2 et l'annexe 3 détaillent les caractéristiques des produits recensés en fonction des populations (professionnelles, grand public) auxquelles ils sont destinés à l'exception des produits qui n'entrent pas dans le champ de la saisine.

2.1.6.2 Extraction de la base de données Sepia

La base de données Sepia de l'INRS concerne les préparations chimiques mises sur le marché français. Elle est alimentée par les déclarations obligatoires des préparations classées très toxiques, toxiques, corrosives ou biocides, par les informations fournies suite à une demande de l'INRS, et dans une moindre mesure, par des renseignements envoyés spontanément par les industriels.

L'extraction de la base de données Sepia (INRS) a été réalisée en août 2010. Elle intègre les données disponibles entre le 01/01/2000 et le 28/02/2010.

Seul le perfluorooctane de potassium (n°CAS 2795-39-3) répond aux critères d'interrogation.

Tableau 10 : Synthèse des produits contenant du sulfonate de perfluorooctane de potassium à destination de la population générale et/ou professionnelle

Catégorie de préparations ou articles	Nombre de références
Produits à usage métallurgique et mécanique	4
Utilisation non renseignée	1
Total	5

Les intervalles de concentration sont précisés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Pourcentages et nombre de préparations de la base Sepia contenant du de perfluorooctane de potassium par intervalles de concentration

Intervalles de concentration	<1%	[1-5%]]5-20%]]20-50%]]50-100%]	% non précisé
Nombre de préparations contenant du perfluorooctane de potassium N = 5 (100%)	5 (100%)	-	-	-	-	-

2.1.7 Synthèse des préparations et articles identifiés

Les articles et préparations recensés et leurs sources ont été regroupés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Synthèse des usages répertoriés

Catégorie de préparations ou articles	Présence dans la BNPC	Présence dans Sépia	Informations extraites de l'enquête de filière	Informations issues de la bibliographie
Produit à usages métallurgiques et de traitement de surface				
- Agent anti-buée, anti-mousse et inhibiteur de corrosion dans le processus de chromage dur non décoratif				X
- Tensio-actif dans les systèmes contrôlés de dépôts électrolytiques				X
- Décapant sauf décapant peintures notamment décalaminants, dégriffants, déroulants, désoxydants, détartrants		X		
- Dégraissant sauf alcalin		X		
Industrie de la photographie				

- Agent anti-salissures, anti-statitique, agent tensio-actif, agent de contrôle d'adhérence et agent de contrôle de friction dans les procédés de fabrication des pellicules, de papier photographique et des clichés				X
Industrie de la photolithographie				
- Générateur photoacide dans le mécanisme de l'amplification chimique				X
- Agent tensio-actif et agent anti – reflet pour les configurations ultrafines et les traitements anti-reflet dans l'industrie des semi-conducteurs				X
- Agent d'attaque pour la gravure de composés semi-conducteurs et de filtres céramiques				X
Additif dans les fluides hydrauliques pour l'aviation				
- Agent utilisé pour prévenir l'évaporation, les incendies et la corrosion				X
Industrie du textile				
- Agent imperméabilisant dans les textiles, les vêtements, les tissus de rembourrage, le cuir, les textiles, les fibres de tapis et de moquettes				X
Industrie du papier et du carton				
- Agent répulsif de graisse, solvant et eau dans des applications en contact avec les denrées alimentaires dans les plats, les vaisselles, les récipients alimentaires, les sacs et papiers d'emballage				X
- Agent répulsif de graisse, solvant et eau dans des applications sans contact alimentaire dans les boîtes pliantes en carton, les conteneurs, les formulaires autocopiant et papier cache				X
Revêtement et additifs de revêtement				
- Agent tensioactif, agent antireflet et antistatique dans les revêtements, les peintures et les vernis				X
- Adjuvants dans les colorants et les encres				X
Industries phytopharmaceutique				
- Fabrication d'appâts et d'insecticides contre les fourmis et les blattes	X			X
- Insecticide contre les cafards	X			
Industrie électronique				
- Agent d'étanchéité et adhésif dans les courroies de transfert				X
- Agent de transformations chimiques dans la fabrication de téléphone cellulaire, appareils photos, imprimantes, scanners, dispositifs de communication par satellites et systèmes radar				X
Produits d'entretien ménager domestiques et industriels				

- Agent de surface pour améliorer l'aptitude au mouillage et au rinçage dans les cires pour voitures, les détergents alcalins, les nettoyants pour dentier, les shampoings, les encaustiques pour plancher, les détergents lave-vaisselle, les produits de lavage auto				X
- Agent utilisés dans les détachants pour tapis ou dans les produits anti-moisissures				X
Mousse extinctrice du type AFFF				
- Agent tensio-actif dans la fabrication de mousse extinctrice				X
Industrie pétrolière				
- Agent de surface pour accroître les taux de récupération du pétrole ou du gaz dans les puits				X
- Inhibiteurs d'évaporation pour l'essence, le carburéacteur et les solvants d'hydrocarbures				X
Industrie minière				
- Agent utilisé pour accroître les récupérations dans les mines de cuivre et d'or				X
Produits médicaux				
- Filtre couleur photosensible des vidéos-endoscopes				X

2.1.8 Références Bibliographiques

Annika Jahnke, Urs Berger. (2009) Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices—How do current methods perform? *Journal of Chromatography A* Volume 1216, Issue 3 2009 410 – 421.

Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., and van Leeuwen, S.P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated environmental assessment and management* 7, 513-541.

CESI* (2009-2010) Photolithographie. In. ')

Comité d'étude des polluants organiques persistants (2009) Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants. Annexe I, Résumé du plan annoté d'un document d'orientation relatif aux solutions de remplacement du sulfonate de perfluorooctane (SPFO) et de ses dérivés.

Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE

ECHA* (2013) Site internet de l'ECHA. In. ')

Giesy, J.P., Naile, J.E., Khim, J.S., Jones, P.D., and Newsted, J.L. (2010). Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. *Reviews of environmental contamination and toxicology* 202, 1-52.

INERIS (2013) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France - PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES. Institut National de l'Environnement industriel et des RISques, No. 87 p.

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

Nordic Council of Ministers* (2013) Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Use, occurrence and toxicology. pp. 230.

OCDE (2002) Co-operation on existing chemicals, Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. Organisation de Coopération et de Développement Economiques

OCDE (2005) Results of survey on production and use of PFOS, PFAS and PFOA, related substances and products/mixtures containing these substances. Organisation de Coopération et de Développement Economiques.

OSPAR (2006) Perfluorooctane Sulphonate (PFOS). OSPAR Commission, protecting and conserving the North-East Atlantic and its resources - Commission pour la protection et la conservation du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est et ses ressources.

Règlement (UE) No 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

Règlement (CE) N° 1223/2009 du parlement européen et du conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques. In. ')

Règlement (CE) N° 1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006. In. ')

Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission. In. ')

Règlement n°207/2011 de la commission du 2 mars 2011 modifiant le règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne l'annexe XVII (diphényléther, dérivé pentabromé et SPFO). In. ')

Règlement (CE) No 689/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 17 juin 2008 concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux

Règlement (CE) No 850/2004 du Parlement Européen et du Conseil du 29 avril 2004 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE

Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2011) Informations sur les bromodiphényléthers et l'acide perfluorooctane sulfonique (SPFO), ses sels et le fluorure de perfluorooctane sulfonyle (FSPFO) extraites de l'évaluation de la gestion des risques et d'un document technique sur les bromodiphényléthers.

2.2 L'acide perfluorooctanoïque (PFOA)

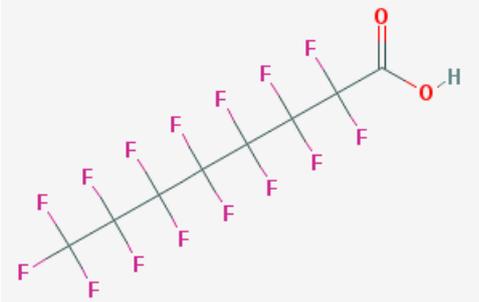
L'acide perfluorooctanoïque entre dans le champ de la saisine du fait de sa présence potentielle dans la composition d'articles à usage du grand public.

L'acide perfluorooctanoïque (CAS 335-67-1) est un acide perfluoroalkylé (PFAA) constitué d'une chaîne de 8 carbones et d'un groupement carboxyle. La substance appartient à la famille des acides carboxyliques perfluorés (PFCA) dans laquelle tous les atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée ont été remplacés par des atomes de fluor. (Buck* R 2011)

La substance possède plusieurs sels associés : le perfluorooctanoate d'ammonium (n° CAS 3825-26-1), le perfluorooctanoate de potassium (n° CAS 2395-00-08), le perfluorooctanoate de sodium (n° CAS 335-95-5) et le perfluorooctanoate d'argent (n° CAS 335-93-3). Seul le perfluorooctanoate d'ammonium (ou APFO) est vendu commercialement en grande quantité. (RPS Advies B.V. 2010) En effet, le PFOA est principalement utilisé sous la forme de son sel d'ammonium ($(F(CF_2)_7COONH_4)$). (Afssa 2009; RPS Advies B.V. 2010)

2.2.1 Identité de la substance

Tableau 13 : Identité de la substance

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE	
Numéro CAS	335-67-1
Numéro CE (EINECS)	206-397-9
Nom	Acide perfluorooctanoïque
Synonymes ⁶	Acide pentadécafluorooctanoïque Acide pentadécafluoro-n-octanoïque Acide perfluoroocaprylique PFOA
Famille chimique	Acides carboxyliques perfluorés (ACPF ou PFCA en anglais)
Formule brute	$C_8HF_{15}O_2$
Formule (semi) développée	

2.2.2 Propriétés physico-chimiques de la substance

Tableau 14 : Propriétés physico-chimiques de l'acide perfluorooctanoïque (n° CAS : 335-67-1)

⁶ Les terminologies françaises et anglaises ont été utilisées.

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Sources ⁷
Forme physique (à T° ambiante)	Poudre blanche	Non précisé	[2] [5] [6]
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	414,1	Non précisé	[1] [2] [3] [4] [6]
Point d'ébullition (°C)	De 188 à 192,4°C	Non précisé	[1] [2] [5] [6]
Point de fusion (°C)	De 44 à 56,5°C	Non précisé	[1] [2] [4] [5] [6]
Point éclair coupelle ouverte (°C)	Non précisé	-	-
Point éclair coupelle fermée (°C)	Non précisé	-	-
Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) (%)	Non précisé	-	-
Limite Supérieure d'Explosivité (LSE) (%)	Non précisé	-	-
Pression de vapeur saturante (Pa)	De 4,2 à 69,9 à 25°C	Non précisé	[1] [2] [3] [4] [5]
	2,3 à 20°C	Non précisé	[4] [5]
	128 à 59,3°C	Valeur expérimentale	[5]
Densité vapeur	Non précisé	-	-
Densité liquide	1,79 à 20°C	Non précisé	[2] [3] [5] [6]
Facteur de conversion	1 ppm = 17,21 mg/m ³	Non précisé	[5]
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	9,5 à 25°C	Valeur estimée	[1] [2] [4] [5]
	4,1 à 22°C	Non précisé	[1]
Log Kow	6,3	Valeur modélisée	[2] [6]
Koc (L.kg ⁻¹)	14 – 114,8	Non précisé	[1] [4]

Il est à noter également que lorsqu'il est mélangé en présence d'eau et d'hydrocarbure, le PFOA forme 3 phases non miscibles indiquant qu'il est à la fois hydrophobe et oléophobe. (Afssa 2009)

2.2.3 Synthèse de l'acide perfluorooctanoïque

Le PFOA et ses sels peuvent être synthétisés selon deux types de procédés : la fluoration électrochimique (ECF) et la télomérisation. (HSDB 2012)

Dans le cas de l'ECF, il s'agit d'une électrolyse d'une solution d'un composé organique (l'acide octanoïque ou un dérivé) dans une solution de fluorure d'hydrogène anhydre. Ce process

⁷ [1] European Food Safety Authority (EFSA). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. 21 Février 2008; [2] Hazardous Substance Data Bank - Perfluorooctanoic Acid – CASRN 335-67-1. 20/01/2011; <http://townet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>; [3] Health Protection Agency. PFOS + PFOA Incident management. 2008 http://www.hpa.org.uk/web/HPAwebFile/HPAweb_C/1246260032374; [4] Institut National de l'Environnement industriel et des Risques INERIS Acide pentadécafluorooctanoïque. Mis à jour 14/01/2011 <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2556>; [5] OECD SIDS Ammonium perfluorooctanoïque & Perfluorooctanoic Acid – SIDS Initial Assessment Report. 18-21 Avril 2006; [6] Perfluorooctanoic Acid - ISSC 1613. 2012 <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1613.htm> ;

remplace les liaisons C-H de la molécule organique introduite par des liaisons C-F. La réaction se poursuit tant que l'ensemble des liaisons C-H n'a pas été remplacé. On obtient alors du fluorure de pentadécafluorooctyle (PFOF) (n° CAS 335-66-0) (rendement 30-45%) ainsi qu'un grand nombre de sous-produits et d'impuretés. Le produit est ensuite hydrolysé dans des réacteurs batch pour former le PFOA. Les sels sont synthétisés par la neutralisation de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) dans des réacteurs séparés. (HSDB 2012; RPS Advies B.V. 2010)

Dans le cas de la télomérisation, le tétrafluoroéthylène réagit avec d'autres produits chimiques portant du fluor afin de transformer celui-ci en intermédiaires fluorés qui seront ensuite facilement convertis en PFOA (les réactions en jeu ne sont pas documentées dans les sources consultées). La distillation peut être utilisée pour obtenir des composés purs. (HSDB 2012; RPS Advies B.V. 2010)

Les deux procédés permettent d'obtenir, après purification, du perfluorooctanoate d'ammonium avec une grande pureté (>99%). La fluoration électrochimique produit des mélanges complexes de composés linéaires et ramifiés. Le taux de composés branchés peut atteindre les 30% alors que la télomérisation ne produit que des composés linéaires après distillation. (Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy* 2011; RPS Advies B.V. 2010)

L'abandon progressif de l'ECF au profit de la télomérisation aurait entraîné une forte augmentation du recours aux iodures de perfluorés. (Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy* 2011)

Notons que l'acide perfluorooctanoïque peut également être produit de façon fortuite lors de la dégradation de la plupart des composés perfluorés. Il est donc présent en tant qu'impureté. (Site internet du gouvernement du Canada 2010)

2.2.4 Réglementation

L'acide perfluorooctanoïque (n°CAS 335-67-1) est concerné par :

- La directive 67/548/CEE et le règlement (CE) n°1272/2008 (CLP),
- Le règlement REACH,
- Le règlement (CE) n° 1223/2009,
- Le règlement (UE) n°10/2011,
- La directive 2000/60/CE.

- La directive 67/548/CEE du 27 juin 1997 et le Règlement (CE) n° 1272/2008 ou CLP (Classification, Labelling, Packaging) du 16 décembre 2008 concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances dangereuses.

Dans le cadre de la mise en place du Système global harmonisé (SGH), le règlement (CE) n° 1272/2008 ou CLP définit au sein de l'Union Européenne les obligations concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges. Les substances dangereuses qui figuraient dans l'annexe I de la Directive 67/548/EEC figurent désormais dans l'annexe VI du règlement CLP.

L'acide perfluorooctanoïque (n°CAS 335-67-1) est inscrit dans la 5^{ème} ATP du règlement CLP et est classé cancérigène de catégorie 2 et toxique pour la reproduction de catégorie 1B.

Tableau 15 : Classification, et étiquetage l'acide perfluorooctanoïque (n°CAS : 335-67-1) selon la directive 67/548/CEE et le règlement n°1272/2008

	Classification	Symboles de danger

Règlement (CE) n°1272/2008	Carc. 2 ; H351 Repr. 1B; H360D H362 H332 H302 H372 (foie) H318	   GHS08 GHS07 GHS05
Directive 67/548/CEE	Carc. Cat 3 ; R40 Repr. Cat.2 ; R61 R64 T ; R48/23 Xn, R20/22 - 48/21/22 Xi ; R41	

- Le règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) (CE) n°1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances.

L'acide perfluorooctanoïque (n° CAS 335-67-1) a été pré-enregistrée auprès de l'Agence Européenne des produits Chimiques (ECHA). A ce jour, la substance n'a pas fait l'objet d'un enregistrement. La classification toxique pour la reproduction de catégorie 1B date de la 5ème ATP du règlement CLP (octobre 2013). Ceci peut expliquer pourquoi la substance n'a pas été enregistrée avant le 1er décembre 2010. Conformément à l'article 23 du règlement REACH, si la substance est produite ou importée à plus de 100 tonnes par un producteur ou un importateur en Europe, celle-ci aurait dû être enregistrée avant le 31 mai 2013. Si la substance est produite ou importée à plus de 1 tonne par un producteur ou un importateur en Europe, celle-ci devra être enregistrée avant le 31 mai 2018. L'acide perfluorooctanoïque pourra être enregistrée au cours de la dernière phase d'enregistrement. (ECHA* 2013)

Le 20 juin 2013, l'ECHA a ajouté l'acide perfluorooctanoïque et le perfluorooctanoate d'ammonium à la liste candidate à l'autorisation en tant que substances répondant aux critères de classification comme substances toxiques pour la reproduction (article 57c) et substances persistantes, bioaccumulables et toxiques conformément aux critères énoncés à l'annexe XIII du règlement REACH (article 57 d). Ces substances ne font pas l'objet d'une interdiction d'utilisation. Elles peuvent donc continuer à être mises sur le marché mais sont soumises à l'obligation de communication par les fournisseurs conformément aux articles 31, 32 et 33 de REACH. Les producteurs et importateurs d'articles contenant ces substances doivent le notifier à l'ECHA avant le 20 décembre 2013, si les deux conditions suivantes s'appliquent : la quantité totale de substance présente dans ces articles est supérieure à une tonne par producteur ou importateur par an et la substance est présente dans les articles à une concentration supérieure à 0,1% en masse.

Le perfluorooctanoate d'ammonium (n°CAS 3825-26-1) est inscrit à l'annexe XVII de REACH relative aux restrictions d'usage de certaines substances. Le document indique que « la Commission examine les activités d'évaluation des risques en cours et l'existence de substances ou de technologies de remplacement plus sûres ayant trait à l'utilisation d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et de ses substances connexes et propose toutes les mesures nécessaires pour réduire les risques connus, y compris des mesures de restriction à la commercialisation, notamment lorsqu'il existe des substances ou des technologies de remplacement plus sûres, réalisables sur les plans technique et économique ».

- Le règlement CE n° 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques.

L'acide perfluorooctanoïque ne figure pas dans l'annexe II du règlement (CE) n°1223/2009 qui liste les substances interdites dans les produits cosmétiques.

- Le règlement (UE) n°10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

L'acide perfluorooctanoïque ne figure pas dans le règlement (UE) n°10/2011, il n'est pas autorisé dans les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Le perfluorooctanoate d'ammonium (n°CAS 3825-26-1) est autorisé dans le règlement (UE) n°10/2011 en tant qu'additif pouvant être utilisé dans les matériaux destinés à être en contact avec les denrées alimentaires (MCDA). Toutefois il est interdit en tant que monomère dans les MCDA. Selon ce règlement l'utilisation de la substance est restreinte à l'utilisation dans des objets réutilisables, frittés à haute température.

- La directive cadre sur l'eau (DCE) n°2000/60/CE

L'acide perfluorooctanoïque (n°CAS 335-67-1) ne fait pas partie des substances prioritaires de la DCE (2000/60/CE) listées à l'annexe X.

2.2.5 Résultats de l'enquête de filières

Cette partie synthétise l'ensemble des informations recueillies à la fois par les recherches bibliographiques (identification des secteurs d'activité potentiellement concernés par PFOA et les usages) et par l'enquête de filières réalisée à l'aide d'un questionnaire électronique adressé aux industriels présents sur le territoire français.

2.2.5.1 Production, distribution et importation du PFOA

2.2.5.1.1 *Informations issues de la bibliographie*

La synthèse des acides carboxyliques perfluorés 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. 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. 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. 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. En 2005, il y avait encore quatre producteurs de PFOA dont un producteur chinois. (Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy* 2011)

La production de PFOA a démarré en 1947 au sein d'une société qui est devenue le plus gros fabricant et transformateur mondial du PFOA. Le procédé utilisé pour sa synthèse était l'ECF (DuPont Engineering 2007; HSDB 2012; RPS Advies B.V. 2010).

Entre 1995 et 2002, la production du PFOA et de ses sels associés est estimée à 200-300 tonnes par an dans le monde (Europe, Etats-Unis et Japon combinés). En 2001, la consommation de sels d'ammonium dans l'Europe de l'Ouest est estimée à 50-80 tonnes par an. (RPS Advies B.V. 2010)

Entre 2000 et 2002, sous la pression de l'US Environmental Protection Agency (EPA), la compagnie a arrêté sa production (HSDB 2012; RPS Advies B.V. 2010). En effet, la substance

avait régulièrement été retrouvée dans l'environnement et dans le sang humain (Site internet de l'EPA 2013).

D'autres fabricants américains continuent cependant de produire cette molécule, mais exclusivement selon le procédé de télomérisation (pour rappel, ce procédé permet d'obtenir un produit contenant 100% de composés linéaires) (HSDB 2012).

En 2006, l'EPA et les huit principales industries mondiales des fluoropolymères et fluorotélomères produisant ou manipulant du PFOA ou des substances similaires ont lancé le « 2010/15 PFOA Stewardship Program ». Les sociétés se sont ainsi engagées à réduire de 95% les quantités utilisées et les émissions globales de PFOA et des substances similaires avant 2010, ceci afin d'atteindre leur élimination complète en 2015. (ERMA New Zeland 2007; HSDB 2012; RPS Advies B.V. 2010; Site internet de l'EPA 2013)

Aucun fabricant de PFOA n'a été identifié en France au cours des recherches réalisées.

Trois importateurs/distributeurs de PFOA ont été identifiés sur le sol français. Ces industriels ont été interrogés par téléphone afin de confirmer ou non, leur importation/production ou distribution du PFOA. Pour chacune des 3 entreprises, l'adresse de messagerie d'une personne compétente pour répondre au questionnaire en ligne a été obtenue. Une société a répondu au questionnaire en ligne. Elle s'est déclarée concernée par le PFOA (explication dans le paragraphe ci après). Les 2 autres entreprises n'ont pas répondu au questionnaire en ligne mais d'après le site internet de la société de l'une d'entre elles, celle-ci distribue bien du PFOA en France.

2.2.5.1.2 Tonnages de la substance : résultats issus de l'enquête de filières

L'enquête de filière, menée auprès des industriels, a permis d'obtenir une liste non exhaustive d'entreprises concernées par l'acide perfluorooctanoïque.

Aucune entreprise n'a déclaré via l'enquête en ligne fabriquer, distribuer ou importer du PFOA.

Une seule entreprise a répondu, via le questionnaire en ligne, mais aucune donnée sur les quantités annuelles utilisées de la substance n'a été renseignée.

La société a indiqué en commentaire qu'elle synthétise des matières premières fluorées pouvant contenir des quantités infimes de PFOA (de l'ordre du ppm ou ppb). Ces matières premières sont utilisées par certains de leurs clients pour manufacturer ou traiter des articles susceptibles d'être vendus en France. C'est pourquoi il est impossible pour eux d'évaluer le volume annuel de PFOA mis sur le marché français, bien qu'il semble être faible. De surcroît, cette société a développé au cours de ces dernières années des processus de fabrication ne nécessitant plus l'utilisation ou ne générant plus de PFOA. En conséquence, le faible volume actuel de PFOA va encore décroître de manière substantielle au cours de ces prochaines années.

2.2.5.2 Identification des usages et des secteurs d'activités

Quarante et un secteurs d'activité ont été recensés comme étant potentiellement concernés par le PFOA en France. Le Tableau 16 liste ces secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie et dans l'enquête réalisée auprès des industriels.

Tableau 16 : Comparaison des secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie avec ceux de l'enquête de filières
 Les secteurs d'activité ont été recensés à partir des codes NAF (Nomenclature des activités françaises) de l'Insee.

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par l'acide perfluorooctanoïque	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autre
13.30Z : Ennoblement textile	x							
13.92Z : Fabrication d'articles textiles, sauf habillement	x							
13.93Z : Fabrication de tapis et moquettes	x							
14.13Z : Fabrication de vêtements de dessus	x							
14.19Z : Fabrication d'autres vêtements et accessoires	x							
15.20Z : Fabrication de chaussures	x							
17.12Z : Fabrication de papier et de carton	x							
17.21B : Fabrication de cartonnages	x							
17.21C : Fabrication d'emballages en papier	x							
17.22Z : Fabrication d'articles en papier à usage sanitaire ou domestique	x							
17.24Z : Fabrication de papiers peints	x							
20.30Z : Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics	x							
20.41Z : Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien	x							
20.42Z : Fabrication de parfums et de produits pour la toilette	x							
20.59Z : Fabrication d'huiles essentielles	x	x						1
22.21Z : Fabrication de plaques, feuilles, tubes et profilés en matières plastiques	x							
22.22Z : Fabrication d'emballages en matières plastiques	x							
22.23Z : Fabrication d'éléments en matières plastiques pour la construction	x							

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par l'acide perfluorooctanoïque	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autre
22.29B : Fabrication de produits de consommation courante en matières plastiques	x							
26.11Z : Fabrication de composants électroniques	x							
26.12Z : Fabrication de cartes électroniques assemblées	x							
26.20Z : Fabrication d'ordinateurs et d'équipements périphériques	x							
26.30Z : Fabrication d'équipements de communication	x							
26.70Z : Fabrication de matériels optique et photographique	x							
27.32Z : Fabrication d'autres fils et câbles électroniques ou électriques	x							
27.51Z : Fabrication d'appareils électroménagers	x							
27.52Z : Fabrication d'appareils ménagers non électriques	x							
27.90Z : Fabrication d'autres matériels électriques	x							
28.29B : Fabrication d'autres machines d'usage général	x							
29.10Z : Construction de véhicules automobiles	x							
29.31Z : Fabrication d'équipements électriques et électroniques automobiles	x							
29.32Z : Fabrication d'autres équipements automobiles	x							
31.01Z : Fabrication de meubles de bureau et de magasin	x							
31.02Z : Fabrication de meubles de cuisine	x							
31.09A : Fabrication de sièges d'ameublement d'intérieur	x							

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par l'acide perfluorooctanoïque	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autre
31.09B : Fabrication d'autres meubles et industries connexes de l'ameublement	x							
32.20Z : Fabrication d'instrument de musique	x							
32.50A : Fabrication de matériel médico-chirurgical et dentaire	x							
32.50B : Fabrication de lunettes	x							
46.12B : Autres intermédiaires du commerce en combustibles, métaux, minéraux et produits chimiques	x							
46.75Z : Commerce de gros (commerce interentreprises) de produits chimiques	x							

2.2.5.2.1 Usages identifiés dans la bibliographie

Le PFOA est utilisé principalement pour produire son sel d'ammonium, qui est utilisé pour faciliter la polymérisation de fluoropolymères et de fluoroélastomères, en raison de ses propriétés surfactantes. (ERMA New Zeland 2007)

Les fluoropolymères sont des polymères contenant des atomes de fluor. Ils ont de nombreuses qualités spécifiques telles qu'une grande résistance mécanique, une grande adaptabilité, une grande durabilité et une résistance particulièrement élevée aux produits chimiques (solvants, acides et bases) et à la chaleur. Ces qualités rendent les fluoropolymères très adaptables à un grand nombre d'utilisations. (Plastics Europe*)

Notons cependant que, sous la pression du ministère de l'environnement américain, le leader mondial a reformulé de nombreux produits de traitement de protection de « nouvelle génération ». Ces produits offrent des capacités répulsives sur les salissures et les taches (tapis, moquettes, textiles...) (Société 3M).

2.2.5.2.1.1 Utilisation dans la production de fluoropolymères

Le PFOA (ou plutôt son sel d'ammonium, APFO) est une aide essentielle dans le procédé de fabrication de nombreux fluoropolymères. Les quantités utilisées varient suivant la source bibliographique : De <0,5% (Afssa 2009) à <1% (RPS Advies B.V. 2010)

Toutefois, bien que leur production fasse intervenir de l'APFO, les produits finis ne contiennent généralement pas de PFOA (RPS Advies B.V. 2010), ou seulement à l'état de traces, comme sous-produit fortuit. (Dupont).

Il est généralement considéré que les fluoropolymères sont stables et ne sont pas des précurseurs de PFCA. En revanche, il peut subsister de très faibles teneurs de PFCA dans les produits finis. (Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy* 2011)

Les fluoropolymères sont utilisés dans des environnements difficiles notamment en terme chimique et à haute température, principalement dans des applications critiques dans des domaines relatifs à la défense, l'automobile, l'aérospatiale, l'électronique et les télécommunications. Environ 95% des fluoropolymères sont utilisés dans ces types d'applications industrielles. Les 5% restants sont utilisés pour faire des produits de consommation comme des ustensiles de cuisine anti-adhérents ou des tissus spéciaux. (RPS Advies B.V. 2010)

Les principaux fluoropolymères faisant intervenir du perfluorooctane d'ammonium (APFO) dans leur production sont le polytétrafluoroéthylène (PTFE) (n°CAS 9002-84-0) (CDC 2009; RPS Advies B.V. 2010) et le fluorure de polyvinylidène (PVDF) (n° CAS 24937-79-9) (RPS Advies B.V. 2010).

- **Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) (n°CAS 9002-84-0)**

Le polytétrafluoroéthylène (ou PTFE) est le fluoropolymère le plus connu. C'est un composé entièrement fluoré, ce qui signifie que tous les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor. (Plastics Europe*)

Comme tous les composés perfluorés, le PTFE possède des propriétés uniques. Son faible coefficient de frottement lui confère une excellente résistance à l'abrasion. Stable à basse température, il peut être utilisé jusqu'à 260°C. Il possède également une excellente résistance chimique. Il est donc utilisé dans un grand nombre d'applications, présentées ci-après. (ISOFLON)

Le PTFE est utilisé dans les milieux industriels comme revêtement intérieur des tuyauteries (épaisseur de 3 à 6 mm), permettant alors de véhiculer des fluides très corrosifs, adhérents, sous pression et à des températures élevées. Il a en effet l'avantage d'améliorer la durée de vie des

tuyauteries et de réduire très nettement la maintenance. Ce type de tuyauterie est idéal pour les industries chimique, alimentaire ou pharmaceutique. (ISOFLON)

Il est également utilisé comme revêtement anti-adhésif et dans de nombreux secteurs industriels tels que l'agro-alimentaire, la chimie, la mécanique, l'automobile, l'industrie de moulage des caoutchoucs et plastiques, la papeterie, l'emballage, le textile, l'aéronautique... Les applications sont très nombreuses : moules, trémies, lames et outils de coupe, boulonnerie, rotors de compresseurs d'air, pièces de moteurs, joints, plaques de cuisson, cuves de stockage, vis sans fin...(ISOFLON)

Le PTFE est également utilisé dans des produits de consommation à destination du grand public :

- Industrie des appareils ménagers non électriques

Le PTFE est utilisé comme revêtement anti adhésif des ustensiles de cuisine. Les principaux ustensiles antiadhésifs possédant un revêtement PTFE sont des poêles et casseroles, ou des moules à gâteaux. (Afssa 2009)

Un groupe industriel, qui produit une des marques d'ustensiles de cuisine les plus connus s'est engagé à garantir l'absence de PFOA dans ses produits finis. (Site internet de Tefal)

Notons également qu'un grand nombre de poêles et casseroles estampillées « sans PFOA » apparaissent sur le marché.

- Industries des textiles et du cuir

Une mince membrane de PTFE peut être collée sur une variété de tissus afin d'obtenir un tissu léger et respirable, utilisé pour les activités de plein air et les vêtements de pluie. Le produit fini est en effet imperméable tout en laissant s'échapper la transpiration. Ces membranes à base de PTFE peuvent être utilisées pour créer un produit en entier (une botte, un gant, ...) ou être placées en guise de renforts sur des zones fortement exposées aux risques d'usure et d'abrasion. Cette technologie est utilisée dans les équipements pour les tenues (gants, chaussures, vestes) des marcheurs, skieurs, cyclistes... (Site internet de Gore-Tex 2013)

Le PTFE est également utilisé dans les produits de traitements anti-taches des tissus d'ameublement, tapis ou moquettes ainsi que dans les traitements d'imperméabilisation aux graisses ou à l'eau pour les textiles. (RPS Advies B.V. 2010)

- Industrie de l'optique

Un traitement au PTFE peut être appliqué aux verres de contact. Ces verres sont :

- Anti-reflets : les verres traités au PTFE ne réfléchissent que 0,7% de la lumière,
- Anti-pluie : l'eau et les particules de graisses n'adhèrent plus à la surface du verre,
- Anti-poussières : le PTFE dissipe l'électricité statique.
- Anti-rayures : le PTFE agit comme un vernis qui protège des rayures (Carl Zeiss Vision 2009)

- Industrie de la photographie

L'industrie photographique utilise de l'APFO. Ce composé joue un rôle essentiel dans la fabrication et la performance de certains produits d'imagerie parce qu'il fournit des propriétés antistatiques et qu'il empêche la saleté de se déposer. Il est important de noter que cette substance présente également des caractéristiques importantes en termes de sécurité en contrôlant l'accumulation et la décharge d'électricité statique (réduit le risque de blessure, de dégâts, de feu ou d'explosion). (RPS Advies B.V. 2010)

Une société française commercialise depuis 2006 une lentille liquide homologuée. Il s'agit d'un autofocus pour téléphones mobiles, webcams et lecteurs de code-barres. Exempt de toute pièce

mécanique mobile, il possède un joint en PTFE qui joue un rôle clé dans cette lentille, assurant son indispensable étanchéité à l'air et aux liquides. (Dupont 2007)

- Industrie électrique et électronique

En électronique, particulièrement dans le domaine micro-ondes, le PTFE peut être utilisé en raison de ses propriétés isolantes. Il peut donc être utilisé en tant que composant d'une fenêtre de micro-ondes (permet de transférer l'énergie micro-onde entre deux médias sans induire de puissance réfléchie). (Sairem 2010)

Le PTFE est un isolant de choix dans les câbles haute-performance. Pour obtenir une constante diélectrique plus faible (1.35) et des câbles très flexibles, une société a breveté un matériau à base de PTFE poreux pour cette application. (Axon* 2008)

- Industrie du plastique

Le PTFE est utilisé comme patin glissant sous des équipements encombrants (machine à laver, lit, armoire, ...) afin de faciliter leur déplacement. (Site internet de Castorama)⁸

Il est également utilisé comme base des souris d'ordinateurs (patins) car il améliore la glisse et offre un mouvement régulier. (Bacata 2009)

- Secteur médical

Il existe des prothèses vasculaires en PTFE. (Cavillon* A 1996)

- Industrie de la musique

Une société fabriquant des guitares, a choisi d'utiliser du PTFE pour les sillons (guide cordes) du fait de ses propriétés anti-adhésives. Il permet de minimiser les frottements et d'éviter les problèmes de tenue d'accord. (Site internet de Vigier* 2013)

- **Le fluorure de polyvinylidène (n°CAS 24937-79-9)**

Le fluorure de polyvinylidène (PVDF) est un polymère avec un fort poids moléculaire qui possède des propriétés uniques, notamment une forte stabilité thermique et une résistance aux intempéries, à la chaleur et à la plupart des produits chimiques et solvants. En conséquence, le PVDF est utilisé dans des applications industrielles critiques comme des systèmes de transport chimique, l'isolation de câbles électriques, des finitions architecturales (revêtements), la haute tuyauterie de pureté, la tuyauterie de semi-conducteur et des films à haute performance, comme le film photovoltaïque. (RPS Advies B.V. 2010) Le PVDF est donc utilisé dans l'industrie électrique et électronique ainsi que dans le secteur de la construction.

Le leader des résines PVDF haute performance destinées aux marchés architecturaux a annoncé qu'il avait mis au point un nouveau procédé qui permettra d'éliminer les surfactants fluorés de ses produits. (Arkéma 2008)

2.2.5.2.1.2 Autres utilisations

La présence de PFOA est souvent citée dans de nombreux produits. Mais dans les sources consultées, aucune précision n'est apportée ni sur l'origine et ni sur le rôle de la substance.

- Industrie de la chimie

⁸ Source non scientifique mais étant la seule fournissant ce type d'informations.

La présence de PFOA a été mentionnée dans les peintures, (HSDB 2012; Site internet EWG), les graisses et les lubrifiants (HSDB 2012). La substance peut se retrouver dans les cires et les produits pour cirage de sols ou dans les nettoyants ménagers. (Site internet EWG). Il est également mentionné dans les mousses anti-incendie. (RES 2009)

- Industrie du papier et du carton

Des traces de PFOA peuvent être retrouvées dans les emballages en papier, le papier peint, les nappes jetables en papier et les assiettes en carton (RPS Advies B.V. 2010).

- Industrie cosmétique et d'hygiène corporelle

La présence de PFOA est également mentionnée dans les cosmétiques (HSDB 2012) et les shampoings (Site internet EWG).

L'APFO peut être utilisé dans les fils dentaires. (RPS Advies B.V. 2010)

- Industrie de l'emballage alimentaire

La présence de PFOA est mentionnée dans certains emballages alimentaires comme les emballages de pop corn. (RPS Advies B.V. 2010)

L'utilisation sous forme de nanomatériaux est signalée (RES 2009) sans plus d'informations sur les produits ou les secteurs concernés.

2.2.5.2.2 *Autres utilisations (à l'étranger ou sans localisation identifiée)*

Une étude réalisée par l'US-EPA visant à documenter les tendances du marché américain sur la présence de composés perfluorés dans des articles du commerce a été publiée en 2012. Cette campagne de mesure a été réalisée sur 35 articles du commerce prélevés entre mars 2007 et septembre 2011 et faisait suite à une première phase d'analyses conduites sur 131 articles correspondant à 13 catégories de produits prélevés en mars 2007. Des articles contenant potentiellement des perfluorés ont été sélectionnés. Ces articles se répartissaient entre tapis, détergents liquides commerciaux pour tapis, détergents liquides d'entretien de tapis/tissus domestiques, vêtements traités, textiles domestiques et tissus d'ameublement traités, vêtements à usage médical non-tissés traités, cires/produits d'étanchéité pour les planchers, papier à contact alimentaire, membranes de vêtements traités, rubans ou pâtes d'étanchéité de raccords de tuyaux.

Une diminution importante de la concentration en PFOA a été observée dans toutes les catégories d'articles sauf pour un produit de la catégorie « textiles domestiques » et « tissus d'ameublement » et 2 « rubans d'étanchéité pour tuyaux » pour lesquels une augmentation de la concentration de PFOA a été rapportée. (Liu X.* 2012)

2.2.5.2.3 *Usages identifiés via les industriels*

Suite à l'enquête de filières, les secteurs d'activité identifiés ci-dessus ont été interrogés selon la méthodologie décrite en annexe 6. Une seule entreprise s'est déclarée, *via* l'enquête en ligne, comme étant concernée par l'acide perfluorooctanoïque. Son usage est décrit dans ce chapitre.

2.2.5.2.4 *Fabrication d'autres produits chimiques*

L'entreprise a indiqué synthétiser des matières premières fluorées pouvant contenir des quantités infimes de PFOA (niveaux de ppm ou ppb). Ces matières premières sont utilisées par certains de leurs clients pour manufacturer ou traiter des articles susceptibles d'être vendus en France. De surcroît, l'entreprise a développé au cours de ces dernières années des processus de fabrication ne nécessitant plus l'utilisation ou ne générant plus de PFOA.

2.2.5.3 Contact auprès des fédérations

Par ailleurs, des fédérations professionnelles ont également été contactées, la liste complète est disponible en annexe 5.

Le Centre Technique de la Teinture et du Nettoyage (CTTN) indique que les composés perfluorés n'entrent pas dans la formulation des lessives grand public.

L'Emballage Ondulé de France (ONDEF) indique que les composés perfluorés peuvent concerner les applications de papiers traités avec ces substances (ce qui est rare pour le carton ondulé).

Le Centre Technique Industriel de la Construction Métallique (CTICM) indique que les composés fluorés sont interdits sauf dérogations particulières ou pour des usages spécifiques dans l'armée (ils peuvent être utilisés dans les engins blindés).

Le Pôle Ameublement du FCBA (Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement) n'a pu se prononcer sur l'utilisation de composés polybromés ou perfluorés dans l'ameublement.

2.2.6 Résultats de l'extraction des bases de données

L'identification des produits de consommation a été complétée par l'extraction de bases de données.

2.2.6.1 Extraction de la Base nationale des produits et compositions (BNPC)

La base nationale des produits et compositions a été consultée en mai 2013. Elle liste les préparations chimiques pour lesquelles une déclaration a été faite auprès des centres antipoison entre 2000 et 2013 : aucune préparation contenant du PFOA n'a été recensée au cours de cette période.

2.2.6.2 Extraction de la base de données Sepia

La base de données Sepia de l'INRS concerne les préparations chimiques mises sur le marché français. Elle est alimentée par les déclarations obligatoires des préparations classées très toxiques, toxiques, corrosives ou biocides, par les informations fournies suite à une demande de l'INRS, et dans une moindre mesure, par des renseignements envoyés spontanément par les industriels.

L'extraction de la base de données Sepia (INRS) a été réalisée en août 2010. Elle intègre les données disponibles entre le 01/01/2000 et le 28/02/2010.

Aucune préparation ne répond aux critères de l'interrogation.

2.2.7 Synthèse des préparations et articles identifiés

Les articles et préparations recensés et leurs sources ont été regroupés dans le Tableau 17 .

Tableau 17 : Synthèse des usages répertoriés

Catégorie de préparations ou articles	Présence dans la BNPC	Présence dans Sepia	Informations extraites de l'enquête de filière	Informations issues de la bibliographie
tensoactif dans la fabrication de fluoropolymères (PTFE/PVDF)			X	X
Revêtement intérieur des tuyauteries				

- Transport de fluides corrosifs, adhérents, sous pression et à des températures élevés				X
- Tuyauterie de pureté				X
Ustensiles de cuisine				
- Revêtement anti adhésif de poêles, casseroles et moules à gâteaux				X
Industrie du textile et du cuir				
- Tissus léger et respirable permettant de laisser échapper la transpiration				X
- Tissus imperméable à l'eau (vestes, chaussures, gants)				X
- Traitement anti-taches et imperméabilisant aux graisses ou à l'eau des tissus d'ameublement, tapis ou moquette				X
Industrie de l'optique				
- Agent anti-reflets, anti-pluie, anti-poussières et anti-rayures des verres de contact				X
Industrie de la photographie				
- Agent antistatique et imperméabilisant dans certains produits d'imagerie				X
- Autofocus de téléphone mobile, webcams et lecteurs de code-barres				X
Industrie électrique et électronique				
- Composant de fenêtre de four à micro-ondes				X
- Isolant de câbles haute-performance				X
- Isolant de câbles électriques				
Industrie du plastique				
- Patin glissant facilitant le déplacement d'équipements encombrants				X
- Base de souris d'ordinateur				X
Industrie de l'automobile et de l'aéronautique				
- Produits d'amélioration de performance et de sécurité				X
Prothèses vasculaires				X
Anti adhésif dans les sillons de guitare				X
Finitions architecturales (revêtement)				X
Semi conducteur				X
Film haute performance (film photovoltaïque)				X
Peintures				X
Graisses et lubrifiants				X
Cires et produits de cirage de sols				X
Nettoyants ménagers				X

Mousses anti-incendie				X
Industrie du papier et du carton				
- Les emballages				X
- Le papier peint				X
- Les nappes jetables en papier				X
- Les assiettes en carton				X
- Les emballages de pop corn (emballage alimentaire)				X
Cosmétique et hygiène corporelle				
- Les cosmétiques				X
- Les shampoings				X
- Le fil dentaire				X

2.2.8 Références bibliographique

Afssa (2009) AVIS de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif aux risques potentiels pour la santé humaine liés à la présence résiduelle d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) dans les revêtements antiadhésifs des ustensiles de cuisson des aliments. 13 p.

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

Arkéma (2008) Arkema élimine les surfactants fluorés de son PVDF Kynar 500® In. ' Communiqué de presse edn.)

Axon* (2008) Fils et câbles isolés PTFE. In. ' pp. 2 p.)

Bacata (2009) Fiche technique GLIDZ.

Buck* R (2011) Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment : Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7(4), 513-541.

Carl Zeiss Vision (2009) Communiqué de presse, les verres de lunettes traités TEFLON comme solution. In. ' pp. 1 p.: France)

Cavillon* A (1996) Nouveaux matériaux prothétiques en chirurgie vasculaire. 8(2), 96-100.

CDC (2009) Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals.

Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE

Dupont (2007) La lentille liquide autofocus de Varioptic remporte le 1er prix des DuPont Plunkett Awards 2006 pour l'innovation avec le Téflon. 1 p.

DuPont Engineering (2007) Spruance PFOA Phase II water sampling report Charlotte, North Carolina 28210.

Dupont About PFOA. In. Vol. 2013'.)

ECHA* (2013) Site internet de l'ECHA. In. ')

ERMA New Zeland (2007) Evaluation sheet - candidates for reassessment priority listing - Perfluorocarboxylic acids (PFCAs), Perfluoroalkyl sulphonates (PFASs).

HSDB (2012) Perfluorooctanoic acid. In. ' 3 mai 2012 edn.)

ISOFLON Si Les tissus techniques TISOFLON® enduits PTFE ou silicone In. Vol. 2013'.)

Liu X.* GZ, Krebs A (2012) Trends of Perfluoroalkyl Acid Content in Articles of Commerce - Market Monitoring from 2007 through 2011. In. ' pp. 76 pp.)

Plastics Europe* Fluoropolymères. In. Vol. 2013'.)

Règlement (UE) No 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

Règlement (CE) N° 1223/2009 du parlement européen et du conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques. In. ')

Règlement (CE) N° 1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006. In. ')

Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission. In. ')

RES (2009) Analyse critique de l'avis de l'AFSSA sur le PFOA. In. ' pp. 6 p.: France)

RPS Advies B.V. (2010) Analysis of the risks arising from the industrial use of Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Ammonium Perfluorooctanoate (APFO) and from their use in consumer articles. Evaluation of the risk reduction measures for potential restrictions on the manufacture, placing on the market and use of PFOA and APFO. European Commission, Enterprise and Industry Directorate-General, The Netherlands.

Sairem (2010) Fenêtre micro-onde réf. FTA WR340R AL. SAIREM. Fiche technique.

Site internet de Castorama 4 patins Téflon GLISDOME à clouer In. ')

Site internet de l'EPA (2013) Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Fluorinated Telomers. In. Vol. 2013'. pp. Site internet de l'US Environmental protection Agency)

Site internet EWG PFCs: Global Contaminants - PFOA and other PFCs come from common products in every home. In. Vol. 2013'. pp. Site internet de l'Environmental Working Group)

Site internet de Gore-Tex (2013) Technologies tissu GORE-TEX. In. Vol. 2013'.)

Site internet du gouvernement du Canada (2010) Public Summary on Perfluorooactanoic Acid (PFOA), Its Salts, and Its Precursors. In. Vol. 23 avril'. Canada)

Site internet de Téfal Produits sûrs et fiables. Notre engagement sécurité. In. Vol. 2013'.)

Site internet de Vigier* (2013) la gamme Vigier G.V. In. Vol. 2013'.)

Société 3M Nous travaillons à protéger votre environnement. In. Vol. 2013'.)

3 Discussion – Perspectives

Les PFAS citées dans la saisine de la DGS sont :

LES PFOS

- L'acide perfluorooctane sulfonique ou acide de PFOS (n° CAS 1763-23-1)
- Le sulfonate de perfluorooctane d'ammonium ou PFOS d'ammonium (n° CAS 29081-56-9)
- Le sulfonate de perfluorooctane de potassium ou PFOS de potassium (n° CAS 2795-39-3)

Depuis mai 2009, ces 3 substances ont été rajoutées sur la liste des substances couvertes par la convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP). Leur production, mise sur le marché et leur utilisation soit en tant que telles, soit dans des préparations, soit sous forme de constituants d'articles **sont interdites** (règlement 850/2004), sauf dérogations.

LE PFOA - L'acide perfluorooctanoïque (n°CAS 335-67-1)

Classification harmonisée depuis le 02 octobre 2013 : R1B

Le PFOA est principalement utilisé pour produire son sel d'ammonium (APFO), utilisé comme tensio-actif dans la fabrication des deux principaux fluoropolymères : le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et polyvinylidène fluorure (PVDF). Le PFOA peut être un sous-produit fortuit de fabrication de ces fluoropolymères. L'enquête de filière a été orientée vers les utilisations de ces 2 substances.

Les fluorotélomères (non cités dans la saisine de la DGS), sont des composés également perfluorés, mais qui ont conservé une chaîne hydrocarbonée, généralement de petite taille (2 atomes de carbone le plus souvent). Il est distingué plusieurs sous-catégories de fluorotélomères dont les alcools (FTOH), les oléfines (FTO)... C'est à partir de fluorotélomères que sont élaborées la majorité des substances hydrofuges, oléofuges, anti-salissantes et imperméables aux graisses. Les substances de type fluorotélomère peuvent se dégrader en acides carboxyliques perfluorés ou en acides sulfoniques perfluorés. Les fluorotélomères peuvent se dégrader en PFOA. Les enquêtes de filières présentées dans ce rapport n'ont pas porté sur ces composés.

De façon plus générale, la majeure partie des articles contenant des composés perfluorés sont fabriqués en dehors du marché européen et il est difficile d'obtenir des informations spécifiques sur les perfluorés présents dans les articles importés.

Les données les plus récentes suggèrent que parmi les 10 catégories d'articles étudiés sur le marché américain (US-EPA, 2011), les produits liquides d'entretien de tapis, cires et produits d'étanchéité de sols traités, les papiers traités pour le contact alimentaire ainsi que les pâtes et rubans d'étanchéité constituent les sources les plus importantes de composés perfluorés, dont le PFOA.

Des données récentes montrent également une diminution importante des perfluorés dans les produits au cours de ces dernières années. Le PFOS est cependant toujours présent dans certains produits. Les composés perfluorés à chaîne courte (C4 à C7) semblent constituer une alternative aux composés à chaîne longue (C8 à C12) mais cette tendance devra être confirmée par des études de marché.

ANNEXES

Annexe 1 : Récapitulatif des usages et des articles et préparations susceptibles de contenir du PFOS, son acide et ses sels

Les catégories d'article et de préparation, citées ci-dessous, sont établies selon des nomenclatures existantes. Elles peuvent couvrir une liste de produits plus large que ceux concernés par le PFOS, son acide et ses sels.

Utilisation	Catégorie d'article ou de préparation susceptible de contenir les substances
Utilisation du PFOS dans les revêtements photographiques en tant qu'additifs à appliquer sur les photos	Pellicules, papier photographique et clichés
Utilisation du PFOS dans le traitement anti-reflet pour les semi-conducteurs	Circuits imprimés Composants électroniques
Utilisation du PFOS dans la composition de solutions imperméabilisantes	Textiles imperméabilisés Cuirs imperméabilisés
Additifs contenant du PFOS utilisés pour la fabrication de papier et carton ondulés et d'emballages en papier ou en carton	Papiers et emballages avec ou sans contact alimentaire
Utilisation du PFOS comme agent tensioactif, antireflet et antistatique dans la formulation de peinture et vernis	Peinture et vernis
Utilisation du PFOS comme adjuvant dans les colorants et les encres	Colorant et encre
Fabrication d'appâts et d'insecticides	Pesticides / appâts
Utilisation du PFOS comme agent d'étanchéité et adhésif	Imprimantes et photocopieurs couleurs et multifonctions (courroies de transfert intermédiaire et les rouleaux)
Utilisation du PFOS dans la Fabrication d'appareils électroniques	Téléphone cellulaire, appareils photos, imprimantes, scanners
Utilisation du PFOS dans la composition de solutions antitaches	Tapis traités anti-tâches Moquettes traitées anti-tâches
Utilisation du PFOS dans la composition des détergents pour augmenter la capacité de mouillage	Nettoyant de surface ménager
Utilisation du PFOS dans la composition de certains shampoings	Shampoings
Utilisation du PFOS dans la composition de certains produits nettoyants pour dentiers	Produits nettoyants pour dentiers
Utilisation du PFOS dans la composition de mousses extinctrices du type AFFF (Agent Formant un Film Flottant)	Extincteurs

Utilisation	Catégorie d'article ou de préparation susceptible de contenir les substances
Utilisation du PFOS dans les produits médicaux	Filtre couleur photosensible des vidéos-endoscopes

Annexe 2 : Résultats de l'extraction de la BNPC (mai 2013) – préparations utilisées par la population générale contenant du PFOS

Date composition	Nombre de produits	concentration (% massique)	Type de produit	Forme	Remarques ⁹
Produit phytosanitaire >> pesticide contre les animaux >> Insecticide					
1998 à 2004	2	0,87 à 1,00	Insecticide	Non précisé	(2) N=1 (3) N= 1

Annexe 3 : Résultats de l'extraction de la BNPC (mai 2013) – préparations utilisées par les professionnels contenant du PFOS

Date composition	Nombre de produits	concentration (% massique)	Type de produit	Forme	Remarques ¹⁰
Produit phytosanitaire >> pesticide contre les animaux >> Insecticide					
1998 à 2004	2	0,87 à 1,00	Insecticide	Non précisé	(2) N=1 (3) N= 1

Sur les deux produits enregistrés dans la BNPC en mai 2013, aucune FDS n'a pu être retrouvée. L'utilisation par la population générale et/ou professionnelle n'a pas pu être confirmée.

⁹ (1) : Produit faisant l'objet d'une FDS (1a : la FDS mentionne l'acide perfluorooctane sulfonique ; 1b : la FDS ne liste pas l'acide perfluorooctane sulfonique)

(2) : FDS indisponible pour ce produit

(3) : Produit non retrouvé

(4) : Produit décommercialisé

¹⁰ (1) : Produit faisant l'objet d'une FDS (1a : la FDS mentionne l'acide perfluorooctane sulfonique ; 1b : la FDS ne liste pas l'acide perfluorooctane sulfonique)

(2) : FDS indisponible pour ce produit

(3) : Produit non retrouvé

(4) : Produit décommercialisé

Annexe 4 : Récapitulatif des usages et des articles et préparations susceptibles de contenir PFOA

Aucun produit fini commercial mentionnant explicitement la présence de PFOA dans sa composition n'a pu être identifié au cours des recherches.

Les catégories d'article et de préparation, citées ci-dessous, sont établies selon des nomenclatures existantes. Elles peuvent couvrir une liste de produits plus large que ceux concernés par le PFOA.

Utilisation	Catégorie d'article ou de préparation susceptible de contenir du PFOA
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé lors de la fabrication d'ustensiles de cuisine (poêles, casseroles, ...)	Equipement ménager non électrique
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé lors de la fabrication d'équipements de camping (tente, duvet, ...)	Textile
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé lors de la fabrication de tenues pour le sport (cyclisme, marche, ski ...)	Textile
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé pour le traitement des moquettes ou tapis traités anti-taches	Textile
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé lors des traitements d'imprégnation ou d'imperméabilisation des textiles	Textile
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé lors de la fabrication de chaussures et de bottes	Chaussures
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé lors des traitements d'imprégnation ou d'imperméabilisation du cuir	Cuir
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé dans la fabrication de produits d'imperméabilisation des vêtements et chaussures	Produit imperméabilisant
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé lors des traitements d'imprégnation ou d'imperméabilisation des meubles	Meuble
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé comme traitement des verres de contact	Lunettes ophtalmologiques
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé dans la fabrication des autofocus pour appareils mobiles possédant une fonction appareil photo	Téléphone mobile possédant un autofocus uniquement
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé dans la fabrication des lubrifiants	Lubrifiant

Utilisation	Catégorie d'article ou de préparation susceptible de contenir du PFOA
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé dans plusieurs pièces automobiles	Automobile
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé dans la fabrication de fours à micro-ondes	Micro-ondes
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé comme patin pour les souris d'ordinateurs	Souris d'ordinateurs
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé comme patin glissant sous des équipements encombrants afin de faciliter leurs déplacements	Patins
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé dans la fabrication de prothèses vasculaires	Prothèse vasculaire
PTFE fabriqué à partir de APFO utilisé dans la fabrication de sillet	Sillet
PVDF fabriqués à partir de APFO utilisés pour l'isolation des fils électriques	Fils électriques
PVDF fabriqué à partir de APFO utilisé dans la fabrication des semi-conducteurs	Semi-conducteurs
PVDF fabriqué à partir de APFO utilisé dans les films photovoltaïques	Panneau photovoltaïque
Présence de PFOA dans les cires pour le sol	Cirant/Lustrant pour sol
Présence de PFOA dans les mousses anti-incendie	Agent anti incendie
Présence de PFOA dans les peintures	Peinture
Présence de PFOA dans certains papiers	Pâtes et papiers
Présence de PFOA dans des emballages alimentaires	Emballages alimentaires
Présence de PFOA dans des fournitures jetables	Assiette en carton Nappe en papier
Présence de PFOA dans le papier peint	Papier peint
Présence de PFOA dans la fabrication de nettoyants ménagers	Nettoyant ménager
Présence de PFOA dans les cosmétiques	Cosmétiques

Annexe 5 : Liste des fédérations contactées pour l'enquête sur les perturbateurs endocriniens

AIMCC : Association des industries de produits de construction
ALUTEC : Association lunetière technologique
APST-BTP-RP Santé au travail
Association syndicale professionnelle minéraux industriels
ATILH : Association technique de l'industrie les liants hydrauliques
Centre technique du cuir
Chambre syndicale des fabricants de sacs en papier
CICF : Confédération des industries céramiques et France
Cimbéton
COMIDENT : Comité de coordination des activités dentaires
COPACEL : Confédération française de fabricants de papiers, cartons
CTICM : Centre technique industriel de la construction
CTIF : Centre technique des industries de la fonderie
CTP : Centre technique du papier
CTTN-IREN : Centre technique de la teinture et du nettoyage – Institut de recherche sur l'entretien et le nettoyage
Elipso : Les entreprises de l'emballage plastique et souple
FCBA : Institut technologique bois
Fédération de l'horlogerie
Fédération de la plasturgie
Fédération des chambres syndicales de l'industrie du verre
Fédération française des industries du jouet et de la puériculture
Fédération française du bâtiment
Fédération française du cartonnage
FFC : Fédération française de la chaussure
FICG : Fédération de l'imprimerie et de la communication graphique
FIEEC : Fédération des industries électriques, électroniques et communication
FIEV : Fédération des industries des équipements pour véhicules
FIF : Fédération des industries ferroviaires
FIPEC : Fédération des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs
GESIM : Groupement des entreprises sidérurgiques et métallurgiques
GIFAS : Groupement des industries françaises aéronautiques et spatiales
GIFO : Groupement des industriels et fabricants de l'optique
IFTH : Institut français du textile et de l'habillement
Institut du verre
ONDEF : L'emballage ondulé de France

PlasticsEurope

PROCELPAC - Association club MCAS « Matériaux pour contact alimentaire et santé » :
Filière papier- carton

SCMF : Syndicat de la construction métallique de France

SFIC : Syndicat français de l'industrie cimentière

SFP : Société française des parfumeurs

SFTAS : Syndicat français des textiles artificiels et synthétiques

SNFBM : Syndicat national des fabricants de boîtes, emballages et bouchages métalliques

SNFORES : Syndicat national des formulateurs de résines synthétiques

SNITEM : Syndicat national de l'industrie des technologies médicales

Syndicat national du caoutchouc et des polymères

UCAPLAST : Union des syndicats des PME du caoutchouc et de la plasturgie

UFIP : Union française des industries pétrolières

UIB : Union des industries du bois

UIC : Union des industries chimiques

UIMM : Union des industries et métiers de la métallurgie

UIPP : Union des industries des panneaux de process

UIT : Union des industries textiles

UNFEA : Union nationale des fabricants d'étiquettes adhésives

UNIFA : Union nationale des industries françaises de l'ameublement

UNIPAS : Union des industries papetières pour les affaires sociales

Annexe 6 : Méthodologie d'enquête de filières

Afin de réaliser l'identification des produits et articles contenant une ou plusieurs des substances d'intérêt, une enquête de filières a été réalisée. Cette enquête consiste à :

- identifier l'ensemble des catégories de préparations¹¹ et articles, utilisés par la population générale et dans certaines situations professionnelles, susceptibles de contenir les substances d'intérêt,
- renseigner, pour chaque catégorie de préparations et articles, les informations liées à leur filière d'utilisation et aux préconisations d'emploi.

Cette étude de filières a été réalisée par un prestataire extérieur (Société Néodyme) choisi par voie d'appel d'offres public (Marché Anses (ex-Afsset) n°10_03 : Etude de la filière des substances reprotoxiques et perturbatrices endocriniennes (France et Europe). Cette étude s'est déroulée selon trois étapes successives :

- Réalisation d'une étude bibliographique (couvrant une période de 10 ans, i.e. de 2000 à 2010) par substance, afin d'identifier les différentes utilisations potentielles des substances et en déduire ainsi les secteurs d'activité concernés.
- Etablissement de la liste des entreprises établies en France, faisant partie des secteurs d'activité identifiés au préalable grâce aux annuaires professionnels.
- Envoi d'un questionnaire regroupant l'ensemble des informations nécessaires pour la suite de l'étude. Ce questionnaire a été administré par voie électronique. Chaque destinataire a été identifié grâce aux annuaires professionnels.

I. Etude bibliographique

La revue bibliographique a pour objectif, pour chacune des substances étudiées, de récolter de la manière la plus exhaustive possible des informations sur :

- Les propriétés physico-chimiques de la substance,
- Les fabricants, importateurs et distributeurs de la substance et les quantités produites en France ou à défaut en Europe,
- Les diverses utilisations de la substance en France pour la fabrication d'articles ou mélanges à destination du grand public,
- Les secteurs d'activité concernés par ces utilisations.

Sources consultées

Le but de l'étude de filière étant d'identifier les mélanges ou articles à usage du grand public dans lesquels les substances étudiées sont utilisées en France, les recherches bibliographiques sont réalisées préférentiellement auprès de sources françaises ou fournissant des informations sur l'utilisation de la substance en France.

Néanmoins, dans le cas où ces sources ne fournissent pas de précision sur les utilisations de la substance dans le secteur d'activité identifié (propriétés, concentration, consommateurs

¹¹ Dans la suite du document, le terme préparation sera remplacé par le terme mélange, puisque c'est celui-ci qui est utilisé dans le cadre de la réglementation européenne.

visés etc...), des recherches sont effectuées auprès de sources étrangères (en Europe et hors Europe).

Compte tenu des données disponibles dans la bibliographie, les différentes utilisations de la substance pour la fabrication d'articles ou de mélanges à destination du grand public sont détaillées. Les informations sont présentées par secteur d'activité (industrie textile, industrie des cosmétiques, industrie du bois etc....).

Les utilisations de la substance en tant qu'intermédiaire de synthèse pour un composé servant ensuite à la fabrication d'un article ou mélange grand public sont également recensées. En effet, la substance peut être présente dans le produit final à l'état de traces.

Il n'est pas déterminé de seuil de concentration de la substance en dessous duquel l'article ou la préparation n'est pas retenu.

Pour certaines substances, des informations jugées pertinentes ont été identifiées sur certaines utilisations à l'étranger ou dont le lieu d'utilisation n'était pas précisé et où il existait un doute sur le fait que cette utilisation ait lieu en France. Ces informations sont citées à titre informatif dans un paragraphe dédié.

Pour les substances faisant l'objet d'évaluations de risques européennes pour l'environnement et la santé (<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>), dans le cadre de la réglementation en vigueur avant l'implémentation du règlement REACH (substances agrémentées d'une astérisque dans le tableau 1), il est indiqué dans la fiche filière la date du rapport d'évaluation de risques, la date de la dernière étude bibliographique recensée dans ce rapport et le pays rapporteur.

II. Etablissement de la liste des entreprises à interroger

Liste des secteurs d'activité identifiés

Les secteurs d'activité dans lesquels la substance reprotoxique et/ou perturbatrice endocrinienne est utilisée en France ont été identifiés par le biais des codes NAF¹² (rév. 2) (groupes, classes ou sous-classes).

Sur la base des informations récoltées dans la littérature sur les utilisations de la substance en France ou sans localisation identifiée, les secteurs d'activité susceptibles d'utiliser ladite substance sont listés.

Les secteurs d'activité secondaires, définis comme les secteurs d'activité susceptibles d'utiliser une substance ou un composé fabriqué à partir de la substance étudiée, sont également pris en compte. Ainsi, dans le cas où la substance est un intermédiaire de synthèse, les secteurs d'activité retenus sont les suivants :

- Secteur utilisant la substance pour la synthèse d'un composé,
- Secteur utilisant ce composé pour la fabrication d'un article ou mélange à destination du grand public.

Identification par le biais des produits fabriqués :

La classification des produits française (révision 2) constitue la nomenclature statistique, nationale et centrale de produits. Pour chaque classification des produits française un lien avec la NAF permet de visualiser les codes et intitulés des activités associées à chaque produit et d'accéder au code NAF (rév. 2).

¹² La nomenclature des activités économiques en vigueur en France depuis le 1^{er} janvier 2008 est la nomenclature d'activités française (NAF rév. 2).

Ainsi, lorsque les recherches bibliographiques permettent d'identifier un article ou un mélange fabriqué à partir de la substance étudiée, ceux-ci sont recherchés dans la classification des produits française, et les codes NAF associés sont retenus.

Identification via la description des sous-classes des codes NAF :

La NAF (révision 2) est la nomenclature statistique nationale d'activités. Pour chaque sous-classe, sont décrites les activités comprises et celles qui ne sont pas comprises.

Ainsi, lorsque le secteur d'activité n'a pu être identifié par le biais des produits fabriqués, ou lorsque l'utilisation identifiée est « générique », le secteur d'activité a été identifié grâce à la description des sous-classes fournie par l'Insee.

Les secteurs d'activité ainsi sélectionnés sont transmis à l'Anses au fur et à mesure pour validation.

Secteurs d'activités non concernés par l'étude

Les secteurs d'activités liés aux préparations pharmaceutiques sont exclus de l'étude de filière et ne sont donc pas mentionnés dans la fiche filière, ni dans les secteurs d'activité sélectionnés.

Les produits agro-alimentaires et phytopharmaceutiques ne sont pas concernés par la présente étude ; toutefois, l'Anses souhaite voir apparaître les informations relatives à ces produits données par la littérature. Ces secteurs ne sont toutefois pas retenus dans le « fichier entreprises » constitué pour l'enquête en ligne.

Population ciblée par l'enquête

Il existe plusieurs types d'entreprises concernées par la présente étude :

1. **Les importateurs et distributeurs** de la substance, identifiés via la revue bibliographique,
2. **Les fabricants** de la substance, identifiés via la revue bibliographique,
3. **Les transformateurs** de la substance, comprenant :
 - a. Les entreprises transformant directement la substance pour la fabrication d'un article ou d'un mélange,
 - b. Les entreprises fabriquant un article ou un mélange à partir d'un composant intermédiaire¹³ contenant la substance.

Les importateurs, distributeurs et fabricants de la substance, identifiés via la revue bibliographique, sont contactés directement par téléphone.

Les autres entreprises font l'objet d'une enquête par mailing via un questionnaire en ligne dont le protocole est décrit ci-après.

Entreprises non concernées

Les entreprises importatrices ou distributrices des articles et mélanges fabriqués à partir des substances étudiées ne sont pas concernées par l'étude car les articles et mélanges qu'elles mettent sur le marché ont été pris en compte au niveau des entreprises qui les fabriquent. A

¹³ Exemple : un composant électronique contenant la substance, utilisé pour la fabrication de téléviseurs.

titre d'exemple, les enseignes de la grande distribution ne sont pas concernées par la présente étude.

Les entreprises utilisant des produits à destination du grand public dans le cadre de leur activité professionnelle (exemple : coiffeurs, garagistes, cordonniers...) ne font pas partie de la population ciblée par l'enquête. En effet, le questionnaire en ligne ne s'adresse pas à ce type d'entreprises.

Population source

L'enquête étant effectuée par mailing, les entreprises contactées sont les entreprises pour lesquelles une adresse mail est disponible.

Entreprises contactées

A la suite de la constitution du fichier d'entreprises par la méthode décrite ci-dessus, environ 37000 entreprises ont été contactées dans le cadre de l'étude sur un délai de 5 mois. Le taux de réponse global (c'est-à-dire, toute substance confondue) est de 10,0%.

III. Enquête auprès des entreprises

A la suite des recherches bibliographiques et en parallèle des contacts auprès des organisations professionnelles, une enquête est menée auprès d'entreprises françaises afin de déterminer les catégories de mélanges et articles à usage du grand public mis sur le marché, contenant une ou plusieurs des substances reprotoxiques de catégorie 3 et/ou potentiellement perturbatrices endocriniennes étudiées.

Le protocole élaboré pour la réalisation de cette enquête est présenté ci-après.

Les entreprises sont sollicitées sous la forme d'un questionnaire à remplir « en ligne » à l'adresse suivante : www.enquete-reprotoxiques-anses.com.

Le choix s'est porté sur un questionnaire en ligne pour les raisons suivantes :

- Possibilité de solliciter un très grand nombre d'entreprises dans un délai très court,
- Convivialité et praticité du remplissage,
- Possibilité de remplir le questionnaire en plusieurs fois,
- Possibilité d'avoir un récapitulatif et une sauvegarde des réponses, qui peuvent donc être vérifiées par le répondant, et si besoin être validées par une tierce personne de l'entreprise,
- Réponses envoyées directement vers une base de données, ce qui représente un gain de temps et de fiabilité indéniable en s'affranchissant de toute saisie papier,
- Contrôle automatisé des réponses, avec possibilité d'interagir avec le répondant en l'alertant sur des champs non remplis par exemple.

Déclaration à la CNIL – Confidentialité

L'enquête comportant un recueil d'informations nominatives, une déclaration à la Commission Nationale de l'Informatique et des Libertés (CNIL) a été effectuée. Lors du récapitulatif de l'ensemble des réponses à la fin du questionnaire, une case à cocher permet au répondant de spécifier pour chaque réponse s'il veut que celle-ci reste confidentielle ou non.

L'engagement de confidentialité de l'Anses et de Neodyme vis-à-vis des données que l'entreprise enquêtée considère comme soumises au secret médical, industriel et/ou commercial est déclaré en page d'accueil du site internet (un lien vers l'engagement signé par Neodyme est disponible en page d'accueil).



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail

14 rue Pierre et Marie Curie
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr

www.anses.fr / [@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)