



Distr.: Générale
21 novembre 2006

Français
Original : Anglais



**Programme des
Nations Unies
pour l'environnement**

Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants
Comité d'étude des polluants organiques persistants
Deuxième réunion
Genève, 6–10 novembre 2006

**Rapport du Comité d'étude des polluants organiques persistants sur
les travaux de sa deuxième réunion**

Additif

Descriptif des risques : sulfonate de perfluorooctane (SPFO)

A sa deuxième réunion, le Comité d'étude des polluants organiques persistants a adopté le descriptif des risques sur le sulfonate de perfluorooctane (SPFO), sur la base du projet contenu dans le document UNEP/POPS/POPRC.2/11. Le texte du descriptif des risques, tel que modifié, est reproduit ci-après. Il n'a pas fait l'objet d'une édition formelle.

SULFONATE DE PERFLUOROOCANE

DESCRIPTIF DES RISQUES

Adopté par le Comité d'étude des polluants organiques persistants
à sa deuxième réunion

Novembre 2006

TABLE DES MATIERES

1 INTRODUCTION	4
1.1 Identité chimique de la substance visée	4
1.2 Conclusion du Comité d'étude des polluants organiques persistants concernant les informations requises à l'annexe D	6
1.3 Sources des informations	6
1.4 Résumé des évaluations et initiatives de gestion relevant d'autres programmes.....	7
1.5 Situation de la substance chimique considérée au regard des conventions internationales	8
2 RESUME DES INFORMATIONS PERTINENTES POUR LE DESCRIPTIF DE RISQUES.....	8
2.1 Sources	8
2.1.1 Production et commerce.....	8
2.1.2 Utilisations	9
2.1.3 Rejets dans l'environnement.....	13
2.2 Devenir écologique	14
2.2.1 Persistance	14
2.2.2 Bioaccumulation	14
2.2.3 Propagation à longue distance dans l'environnement	17
2.3 Exposition	19
2.3.1 Niveaux mesurés dans l'environnement	
2.3.2 Biodisponibilité.....	24
2.4 Evaluation du danger au regard des préoccupations.....	25
2.4.1 Toxicité chez les mammifères	25
2.4.2 Ecotoxicité.....	26
3 SYNTHESE DES INFORMATIONS.....	27
4 CONCLUSION.....	29
Références:	30

RESUME

1 INTRODUCTION

1.1 Identité chimique de la substance visée

Le 14 juillet 2005, le Gouvernement suédois a proposé d'inscrire le sulfonate de perfluorooctane (SPFO) et 96 de ses précurseurs potentiels à l'annexe A de la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP).

Nom chimique : Sulfonate de perfluorooctane (SPFO)

Formule moléculaire : $C_8F_{17}SO_3^-$

L'anion du sulfonate de perfluorooctane n'a pas de numéro CAS spécifique. La substance apparentée, l'acide sulfonique a un numéro CAS reconnu (CAS No. 1763-23-1). Certains exemples de ses sels importants commercialement sont énumérés ci-après :

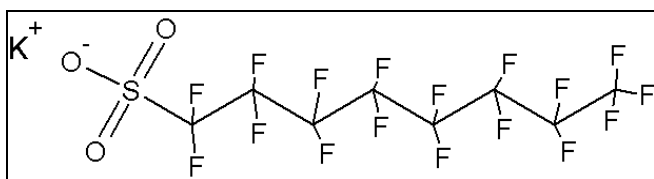
Sel de potassium (No. CAS 2795-39-3)

Sel de diéthanolamine (No. CAS 70225-14-8)

Sel d'ammonium (No. CAS 29081-56-9)

Sel de lithium (No. CAS 29457-72-5)

Structure :



Graphique 1. Structure du sel de potassium de SPFO

Le SPFO est un anion entièrement fluoré, qui est généralement utilisé sous forme de sel ou incorporé dans des polymères plus larges. Le SPFO et les substances étroitement apparentées, qui contiennent des impuretés de SPFO ou des précurseurs potentiels du SPFO, font partie du large groupe des substances perfluoroalkylsulfonates. Dans ses mesures réglementaires sur le SPFO, l'UE a couvert toutes les molécules ayant la formule moléculaire ci-après : $C_8F_{17}SO_2Y$, où $Y = OH$, métal ou autre sel, halogénure, amide et autres dérivés, y compris les polymères (Union européenne 2006).

Les propriétés physiques et chimiques du sel de potassium de SPFO sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1. Propriétés physiques et chimiques du sel de potassium de SPFO.

(Données de OCDE, 2002, sauf indication contraire).

Propriété	Valeur
Apparence à température et pression normales	Poudre blanche
Poids moléculaire	538 g/mol
Pression de vapeur	$3,31 \times 10^{-4}$ Pa
Solubilité dans l'eau pure	519 mg/L ($20 \pm 0,5^\circ\text{C}$) 680 mg/L (24 - 25°C)
Point de fusion	> 400°C
Point d'ébullition	Non mesurable
Log K_{ow}	Non mesurable
Coefficient de partage air/eau	$< 2 \times 10^{-6}$ (3M, 2003)
Constante de la loi d'Henry	$3,09 \times 10^{-9}$ atm m ³ /mol eau pure

Le SPFO peut être formé (par dégradation microbienne dans l'environnement ou par métabolisme dans les plus grands organismes) à partir de substances apparentées, c'est-à-dire des molécules contenant les groupements fonctionnels du SPFO décrits au graphique 1. Bien que la contribution nette finale des différentes substances apparentées aux concentrations environnementales de SPFO ne soit pas facile à prévoir, toute molécule contenant les groupes fonctionnels du SPFO pourrait être un précurseur.

La majorité des substances apparentées au SPFO sont des polymères de fort poids moléculaire dans lesquels le SPFO ne représente qu'une fraction du polymère et du produit final (OCDE, 2002). Les substances apparentées au SPFO ont été définies un peu différemment suivant les contextes et il en existe actuellement plusieurs listes (tableau 2). Ces listes contiennent des nombres variables de substances apparentées qui sont censées être des précurseurs potentiels du SPFO. Elles se chevauchent dans une plus ou moins grande mesure en fonction des substances considérées et des recouvrements entre les listes nationales des substances chimiques existantes.

Tableau 2. Nombre de substances apparentées au SPFO selon le DEFRA (Royaume-Uni), l'EPA des Etats-Unis, l'OCDE, l'OSPAR et le Canada

Source	Nombre de substances apparentées
RPA et BRE (2004)	96
Etats-Unis – EPA (2002, 2006)	88 ¹ + 183 ¹
OCDE (2002)	172 ¹ (22 classes de substances perfluoroalkaly-sulfonatéés)
OSPAR (2002)	48
Environnement Canada (2006)	57

¹ Des substances perfluorées avec des chaînes de carbone de longueurs différentes sont prises en compte dans la liste.

Un grand nombre de substances peuvent être des précurseurs du SPFO et contribuer ainsi au problème de la contamination. Le DEFRA du Royaume-Uni (RPA et BRE2004) a proposé récemment une liste de 96 précurseurs, mais généralement sans déterminer les propriétés de ces substances. D'après 3M (présentation au secrétariat de la Convention de Stockholm, 2006), leurs caractéristiques environnementales, comme la solubilité, la stabilité et la capacité d'absorption ou de métabolisation, peuvent être très différentes. Néanmoins, le document du Royaume-Uni arrive à la conclusion que le SPFO est le produit de dégradation final de toutes ces substances (RPA et BRE, 2004).

L'évaluation des risques pour l'environnement menée par Environnement Canada définit les précurseurs du SPFO comme des substances qui contiennent le groupement perfluorooctanesulfonyle ($C_8F_{17}SO_2$ ou $C_8F_{17}SO_3$, $C_8F_{17}SO_2N$) et qui peuvent se transformer ou se dégrader pour former du SPFO (Environnement Canada, 2006). Le terme "précurseur" s'applique également, mais pas exclusivement, à quelque 51 substances identifiées dans l'évaluation préalable des effets sur l'environnement. Cependant, cette liste n'est pas considérée comme exhaustive, car d'autres composés perfluoroalkyliques peuvent aussi être des précurseurs du SPFO. Ces informations ont été rassemblées dans le cadre d'une enquête auprès du secteur ainsi que sur la base d'avis d'experts et d'une modélisation CATABOL, dans laquelle 256 composés perfluoroalkyliques ont été examinés pour déterminer si des éléments non fluorés de chacune de ces substances pouvaient vraisemblablement se dégrader chimiquement et/ou biochimiquement et si le produit de dégradation perfluoré final prévu était le SPFO. Si l'évaluation n'a pas pris en compte les effets additifs du SPFO et de ses précurseurs, il est reconnu que les précurseurs du SPFO contribuent aux charges environnementales finales du SPFO et qu'ils jouent peut-être aussi un rôle déterminant dans la propagation à grande distance du SPFO dans des régions reculées, comme l'Arctique canadien, à cause de leur dégradation subséquente en ce composé.

1.2 Conclusion du Comité d'étude des polluants organiques persistants concernant les informations requises à l'annexe D

Le Comité d'étude des polluants organiques persistants a évalué les informations requises à l'annexe D lors de sa première réunion, tenue à Genève du 7 au 11 novembre 2005, et a conclu que ces informations satisfont aux critères de sélection précisés dans l'annexe D (décision POPRC-1/7: sulfonate de perfluorooctane).

1.3 Sources des informations

Le présent document sur le SPFO s'appuie essentiellement sur des informations qui ont été rassemblées dans le rapport d'évaluation des dangers établi par le Royaume-Uni et les Etats-Unis pour l'OCDE ainsi que dans la stratégie de réduction des risques du Royaume-Uni :

OCDE (2002) *Coopération sur les produits chimiques existants – Evaluation des dangers du sulfonate de perfluorooctane et de ses sels*, Direction de l'environnement, Réunion conjointe du Comité sur les produits chimiques et du Groupe de travail sur les produits chimiques, les pesticides et la biotechnologie, Organisation de coopération et de développement économiques, Paris, 21 novembre 2002.

RPA et BRE (2004) *Perfluorooctane Sulfonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks*, Rapport final établi pour le Department for Environment, Food and Rural Affairs et la Environment Agency for England and Wales.

Des informations pertinentes relevées récemment dans les ouvrages scientifiques publiés (jusqu'en mai 2006) sont aussi prises en compte. Les données soumises par les Parties et les observateurs ont aussi été incluses, après examen, dans le présent rapport lorsqu'il s'agit d'informations nouvelles.

1.4 Résumé des évaluations et initiatives de gestion relevant d'autres programmes

L'évaluation des dangers du SPFO, établie par l'OCDE en 2002, a conclu que la présence et la persistance du SPFO dans l'environnement, ainsi que la toxicité et le potentiel de bioaccumulation de cette substance, sont autant de causes de préoccupation pour l'environnement et la santé humaine.

Il ressort aussi d'une évaluation des risques pour l'environnement, élaborée par l'Environment Agency du Royaume-Uni et examinée par les Etats membres de l'UE dans le cadre du règlement relatif aux substances existantes (ESR DIR 793/93), qu'il faut s'inquiéter des effets du SPFO.

Les évaluations finales d'Environnement Canada et de Santé Canada pour le SPFO, ses sels et ses précurseurs ont été publiées en juillet 2006. L'évaluation des risques écologiques a conclu que le SPFO et ses sels sont persistants, bio-accumulables et pourraient avoir des effets nocifs immédiats ou à long terme sur l'environnement (Environnement Canada, 2006).

L'UE a récemment décidé de restrictions touchant la commercialisation et l'utilisation du SPFO (Union européenne, 2006). Les mesures couvrent l'acide perfluoro-octanoïque, les sels de SPFO et ses dérivés, y compris les polymères de SPFO. Aux termes de cette décision, il est interdit de mettre sur le marché ou d'utiliser ces composés en tant que substance ou constituante de préparations dans une concentration égale ou supérieure à 0,005 % en masse. En outre, les produits et les articles semi-finis contenant plus de 0,1 % de SPFO en masse sont interdits. Des dérogations sont, toutefois, accordées dans la décision. Elles concernent certaines utilisations dans les processus photolithographiques, les revêtements photographiques et les placages métalliques, les fluides hydrauliques pour l'aviation et les mousses anti-incendie qui sont déjà sur le marché.

Le Royaume-Uni et la Suède ont proposé la classification ci-après pour le SPFO dans l'Union européenne (2005) :

T Toxique

R40 Carcinogène de catégorie 3; preuve limitée de l'effet carcinogène

R48/25 Toxique; Risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion

R61 peut entraîner des malformations chez le fœtus

R51/53 Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets négatifs à long terme pour l'environnement aquatique

La Norvège étudie actuellement une proposition visant à interdire l'utilisation de mousses anti-incendie contenant du SPFO et des composés apparentés au SPFO, qui représentent la principale utilisation de ces composés à l'heure actuelle en Norvège.

L'Agence de protection de l'environnement (EPA) des Etats-Unis a finalisé en 2002 deux règles fédérales quant à une nouvelle utilisation importante (SNUR), qui exigent des sociétés qu'elles informent l'EPA avant de fabriquer ou d'importer 88 substances apparentées au SPFO figurant sur des listes établies. En mars 2006, l'EPA a proposé une autre SNUR en vertu de la section 5(a)(2) de la Toxic Substances Control Act (TSCA) afin de couvrir environ 183 autres sulfonates perfluoroalkyliques dont les chaînes carbonées contiennent 5 carbones ou plus. L'EPA a en outre proposé à la même date de modifier la règle exemptant les polymères, l'objectif étant de ne plus accorder d'exemption aux polymères formés de certains groupes

de composants perfluoroalkyliques contenant du CF₃- ou des chaînes plus longues, et d'exiger que les notifications prévues pour les nouveaux produits chimiques soient présentées pour ces polymères.

1.5 Situation de la substance chimique considérée au regard des conventions internationales

OSPAR : En juin, le SPFO a été ajouté à la liste des produits chimiques devant faire l'objet d'une action prioritaire.

Protocole relatif aux polluants organiques persistants à la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance : l'organe exécutif de la Convention est convenu de considérer le SPFO comme un POP, tel que défini dans le Protocole correspondant, et a demandé que le groupe de travail de la CEE-ONU sur les POP continue d'examiner la substance et d'étudier des stratégies de gestion.

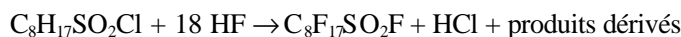
2 RESUME DES INFORMATIONS PERTINENTES POUR LE DESCRIPTIF DE RISQUES

2.1 Sources

2.1.1 Production et commerce

Le principal processus de production du SPFO et de substances apparentées est la fluoration électrochimique et c'est celui qu'utilisait 3M, le principal producteur au niveau mondial de SPFO et de substances apparentées avant 2000.

- *Fluoration directe, fluoration électrochimique :*



Le produit de réaction, le fluorure de perfluorooctanesulfonyl (PFOS)¹, est l'intermédiaire primaire de la synthèse du SPFO et des substances apparentées. Les composés issus du processus de fluoration électrochimique sont des mélanges d'isomères et d'homologues, composés pour environ 30-40 % de PFOS ayant une chaîne linéaire de 8 atomes de carbone. Cependant, les produits commercialisés du PFOS étaient des mélanges d'impuretés dérivées, composés pour environ 70 % de PFOS à chaîne linéaire et de 30 % de PFOS à chaîne ramifiée. La production mondiale de PFOS de 3M, jusqu'à la cessation de la production, se chiffrait, selon les estimations, à 13 670 tonnes métriques (1985 à 2002), le plus gros volume de production annuelle (3 700 tonnes métriques de SPFO et de substances apparentées) étant enregistré en 2000 (3M, présentation au secrétariat de la Convention de Stockholm, 2006). En outre, le PFOS peut, en réaction avec du méthyle- ou de l'éthylamine, former du *N*-Ethyle- et du *N*-Méthyle fluorooctane sulfamide, puis en réaction avec du carbonate d'éthylène, produire du *N*-EtFOSE et du *N*-MeFOSE. Les alcools *N*-EtFOSE et *N*-MeFOSE occupaient une large place dans les lignes de produits de 3M. Le SPFO est le résultat de l'hydrolyse enzymatique ou chimique du PFOS (3M, 1999).

Les autres méthodes de production de substances perfluoroalkyliques sont la télomérisation et l'oligomérisation. Cependant, il est difficile de déterminer dans quelle mesure ces méthodes interviennent dans la production de SPFO et de substances apparentées.

Le 16 mai 2000, l'entreprise 3M a annoncé une cessation volontaire de la production de SPFO et de substances apparentées, qui serait réduite progressivement à compter de 2001. 3M avait réduit de 90 % environ sa production de ces substances à la fin de 2000 et l'avait totalement arrêtée au début de 2003.

L'arrêt volontaire par 3M de la production de SPFO a conduit à une réduction de l'utilisation de substances apparentées. Cette évolution ne s'explique pas uniquement par l'offre limitée de ces substances (3M avait à l'époque la plus forte capacité de production de substances apparentées au SPFO dans le monde), car des mesures ont aussi été prises dans les secteurs industriels visés pour diminuer la dépendance des entreprises à l'égard de ces substances.

¹ Dans le rapport de l'OCDE de 2002, l'abréviation utilisée pour le fluorure de perfluorooctanesulfonyl est POSF.

L'agence de protection de l'environnement (EPA) des Etats-Unis a établi une liste des entreprises non américaines qui sont supposées alimenter le marché mondial en substances apparentées au SPFO. Parmi celles-ci (et à l'exclusion de l'installation de 3M en Belgique), six usines sont situées en Europe, six en Asie (dont quatre au Japon) et une en Amérique latine (OCDE, 2002). Cependant, cette liste pourrait ne pas être exhaustive ou actualisée.

D'après le rapport présenté récemment par le Japon au secrétariat de la Convention de Stockholm (2006), une entreprise produit encore du SPFO au Japon, avec une production s'élevant à 1-10 tonnes (2005). Le rapport présenté par le Brésil indique que du sel de lithium de SPFO est produit mais qu'aucune donnée quantitative n'est disponible.

2.1.2 Utilisations

Les substances perfluorées avec de longues chaînes carbonées, y compris le SPFO, sont à la fois oléofuges et hydrofuges. Les précurseurs du SPFO sont donc utilisés comme agents tensioactifs dans différentes applications. L'extrême persistance de ces substances permet des applications à très forte température ainsi que des applications en contact avec des acides ou des bases très puissants. C'est la grande énergie de liaison du fluor et du carbone qui explique la persistance des substances perfluorées.

L'utilisation de longue date des substances apparentées au SPFO dans les applications suivantes a été confirmée dans les rapports des Etats-Unis et de l'Union européenne.

- Mousses anti-incendie
- Tapis
- Cuir/vêtements
- Tissus/capitonnages
- Papier et emballages
- Revêtements et additifs de revêtements
- Détergents industriels et ménagers
- Pesticides et insecticides

Dans l'étude du Royaume-Uni (RPA et BRE, 2004), des informations détaillées ont été fournies par les secteurs suivants qui utilisent actuellement des précurseurs du SPFO :

- Utilisation du stock existant de mousses anti-incendie
- Industrie photographique
- Photolithographie et semi-conducteurs
- Fluides hydrauliques
- Placage métallique

Les secteurs visés ci-dessus ont été mentionnés dans l'étude du Royaume-Uni mais sont aussi représentatifs au niveau de l'Union européenne. Cependant, on ne saurait exclure des différences dans les modes actuels d'utilisation par les pays de l'Union.

Le SPFO et ses précurseurs ne sont pas fabriqués au Canada mais sont importés en tant que substances chimiques ou produits pour utilisation dans le pays. Il est également possible que ces substances se retrouvent parmi les constituants de produits fabriqués importés. On estime que la majeure partie du SPFO a servi à la fabrication de substances hydrofuges, oléofuges, antisalissures et imperméables aux graisses (appliquées, par exemple, sur les tissus, le cuir, le papier, les emballages, les moquettes et les tapis) et d'agents tensioactifs (par exemple dans les mousses extinctrices et les additifs de revêtements) (Environnement Canada, 2006).

Le SPFO et ses précurseurs ne sont pas fabriqués aux Etats-Unis mais peuvent être importés soit sous la forme de produits chimiques soit en tant que constituants de produits ayant des utilisations spécifiques limitées qui n'ont pas été couvertes par la réglementation. On peut citer notamment l'utilisation comme additif anti-érosion dans les liquides hydrauliques pour l'aviation; l'utilisation comme composant d'une substance photorésine, y compris un générateur photoacide ou un surfactant, ou comme composant d'un revêtement antireflet utilisé en microphotolithographie pour produire des semi-conducteurs ou composants similaires dans des appareils électroniques ou d'autres appareils miniaturisés; l'utilisation dans les revêtements pour la tension superficielle, les décharges d'électricité statique et le contrôle de l'adhérence pour les films analogiques, les papiers et les plaques, ou comme agent tensioactif dans les mélanges utilisés pour traiter les films; et l'utilisation comme intermédiaire pour fabriquer d'autres substances chimiques qui serviront uniquement pour les utilisations susmentionnées. Le SPFO et ses précurseurs sont aussi utilisés de longue date comme agent tensioactif dans les mousses anti-incendie ou dans les détergents industriels ou ménagers; comme composants des revêtements pour les tapis, les tissus, le cuir et le papier; ainsi que dans les produits insecticides pour les termites et les fourmis. Les stocks de SPFO et de substances contenant du SPFO qui étaient déjà constitués au moment des réglementations adoptées par les Etats-Unis en 2002 pouvaient continuer d'être utilisés dans toutes applications jusqu'à leur élimination sans que cela constitue une violation, sauf pour ce qui est des produits insecticides apparentés au SPFO qui sont assujettis à un accord d'élimination interdisant leur utilisation après 2015.

Le tableau ci-dessous décrit la demande estimée actuelle de substances apparentées au SPFO pour les applications visées dans l'Union européenne (RPA & BRE, 2004).

Demande estimée actuelle (2004) de substances apparentées au SPFO dans l'UE	
Secteur industriel	Quantité (kg/an)
Industrie photographique	1 000
Photolithographie et semi-conducteurs	470
Fluides hydrauliques	730
Placage métallique	10 000

Dans l'étude sur la production et l'utilisation du SPFO et des substances apparentées réalisée par l'OCDE en 2004 (publiée en 2005), il était difficile de séparer les données concernant le SPFO de celles concernant d'autres sulfonates perfluoroalkyliques.

Mousses anti-incendie

Les mousses anti-incendie peuvent être regroupées en deux catégories principales :

- Mousses contenant du fluor (dont certaines contiennent des substances apparentées au SPFO)
- Mousses ne contenant pas de fluor

Depuis l'annonce par 3M de l'arrêt volontaire de la production de substances apparentées au SPFO, la présence de SPFO dans les mousses extinctrices a progressivement diminué (RPA et BRE, 2004). Historiquement, au Canada, les importations les plus importantes de SPFO, lui-même, ont revêtu la forme de sel de potassium, utilisé pour les mousses extinctrices (Environnement Canada, 2006). Le Canada a aussi déterminé que les stocks existants de mousses anti-incendie contenant du SPFO pouvaient constituer une importante source persistante de rejets.

Une étude industrielle réalisée en 2004 aux Etats-Unis par la Fire Fighting Foam Coalition a indiqué que le stock total de mousses à formation de pellicule aqueuse aux Etats-Unis était d'environ 9,9 millions de gallons, dont 45 % environ étaient des stocks à base de SPFO produits avant 2003, les autres 55 % comprenant des mousses à base de télomères.

Protection des tissus, des tapis et du cuir

Les substances apparentées au SPFO sont utilisées pour améliorer la résistance des tissus, vêtements, meubles, tapis et produits en cuir aux salissures, à l'huile et à l'eau. Depuis que la société 3M s'est retirée du marché, les substances apparentées au SPFO sont utilisées dans une bien moindre mesure pour ces applications (RPA et BRE, 2004).

Protection du papier et des emballages

Les substances apparentées au SPFO ont été utilisées dans les industries de l'emballage et du papier aussi bien pour les emballages alimentaires que pour des applications commerciales visant à assurer la résistance du papier, du carton et des éléments d'emballage aux graisses, à l'huile et à l'eau. D'après 3M, les produits chimiques fluorés ont été utilisés aussi bien pour des applications en contact avec des denrées alimentaires (plats, récipients à aliments, sacs et papiers d'emballage) que pour des applications non alimentaires (boîtes pliantes, conteneurs, formulaires autocopiants et papier-cache). Depuis le retrait de 3M du marché, les substances apparentées au SPFO sont utilisées dans une moins grande mesure pour ces applications (RPA et BRE, 2004).

Revêtements et additifs de revêtements

3M indique qu'avant son retrait volontaire de la production de SPFO, la société vendait des revêtements et additifs de revêtements en polymères fluorochimiques qui étaient utilisés non dilués ou dilués avec de l'eau ou de l'acétate de butyle pour assurer la résistance aux salissures ou à l'eau de surfaces (y compris les planches de circuits imprimés et les films photographiques) (RPA et BRE, 2004). Ces polymères contenaient des résidus de fluorocarbonate à une concentration de 4 % ou moins. Les autres applications des revêtements aqueux sont destinées à protéger les tuiles, le marbre et le béton. On ne peut pas dire avec précision si ces produits étaient effectivement fabriqués à partir de substances apparentées au SPFO. Une étude réalisée au Royaume-Uni auprès des membres de la British Coatings Federation (BCF) a montré que l'utilisation des substances apparentées au SPFO dans ces domaines est très limitée (RPA et BRE, 2004).

Détergents industriels et domestiques (agents tensioactifs)

Les produits de 3M contenant du SPFO étaient vendus par le passé à diverses entreprises de préparation de produits chimiques pour améliorer l'humidification des produits à base d'eau commercialisés en tant que détergents alcalins, encaustiques (pour améliorer notamment le surfacage), nettoyeurs de dentiers et shampoings. Plusieurs de ces produits (détergents alcalins, encaustiques, shampoings) étaient commercialisés au détail; certains étaient vendus aussi à des services de nettoyage et d'entretien et des services commerciaux. Plusieurs des détergents alcalins étaient appliqués sous forme de sprays.

Pour ce qui est de l'industrie des détergents au Royaume-Uni, les réponses reçues n'indiquent pas que des substances apparentées au SPFO sont utilisées dans les produits nettoyeurs industriels et ménagers. Sur la base des informations fournies dans les registres de produits, l'Inspection nationale suédoise des produits chimiques (KemI) a indiqué que les substances apparentées au SPFO sont encore utilisées en Suède pour des utilisations industrielles et domestiques (RPA et BRE, 2004).

Industrie de la photographie

Des produits chimiques à base de SPFO sont utilisés pour les applications suivantes dans des mélanges, dans des revêtements appliqués aux films photographiques, aux papiers et aux plaques d'impression (RPA et BRE, 2004):

- Agents tensioactifs;
- Agents de contrôle de la charge électrostatique;
- Agents de réglage des frictions;
- Agents anti-saletés; et
- Agents de contrôle de l'adhérence

Photolithographie et semi-conducteurs

Photorésistance

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

- Implant
- Dépôt
- Gravure
- Photolithographie

La photolithographie est l'étape la plus importante pour le déroulement en bonne et due forme de chacune des autres étapes et, de fait, du processus global. Elle forme et isole les jonctions et les transistors; définit les interconnexions métalliques; délimite les chemins électriques correspondant aux transistors; et assure la jonction de ces différents chemins. La photolithographie représenterait 150 des 500 étapes mentionnées ci-dessus. La photolithographie fait aussi partie intégrante de la miniaturisation des semi-conducteurs. (RPA et BRE, 2004).

Le SPFO est utilisé en tant que générateur photoacide dans un mécanisme appelé amplification chimique qui accroît la sensibilité de la photorésine afin d'arriver à graver des motifs plus petits que la longueur d'onde de la lumière.

Revêtements anti-reflet

Plusieurs fournisseurs de produits de réserve vendent des revêtements anti-reflet, qui sont subdivisés en revêtements supérieurs et revêtements inférieurs et utilisés en association avec une photorésine dans l'ultraviolet lointain. Le processus suppose l'application d'une fine couche de revêtement supérieur sur la résine pour réduire la lumière réfléchissante, un peu comme on le fait dans le même but pour les lunettes et les lentilles des appareils photos.

Fluides hydrauliques pour l'industrie de l'aviation

Les fluides hydrauliques étaient initialement utilisés dans l'aéronautique pour exercer une pression de freinage. A mesure que la taille et la vitesse des avions ont augmenté, il a fallu utiliser une plus grande quantité de ces fluides. Face à la recrudescence des incendies dus aux fluides hydrauliques dans les années 40, des travaux ont été engagés pour mettre au point des fluides résistants au feu. Le premier de ces fluides a été élaboré vers 1948, avec l'apparition de fluides hydrauliques ignifuges à base d'esterphosphorique.

Les anions perfluorés modifient le potentiel électrique à la surface du métal, empêchant ainsi l'oxydation électrochimique de cette surface dans des conditions de fort débit de liquide (RPA et BRE, 2004). Ainsi, des fluides hydrauliques à base d'esterphosphorique et incorporant des additifs intégrant des anions perfluorés sont utilisés dans toute l'aviation commerciale et dans nombre d'aéronefs utilisés à des fins militaires ou autres partout dans le monde, ainsi que par chaque monteur de cellules d'avion (RPA et BRE, 2004).

Placage métallique

Les principales utilisations des substances apparentées au SPFO dans l'industrie du placage du métal concernent le chromage, l'anodisation et le décapage aux acides. Les substances apparentées au SPFO 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 (RPA et BRE, 2004).

Autres

On dispose d'informations sur d'autres applications anciennes ou actuelles de SPFO, entre autres les applications dans les pesticides, les applications médicales, l'extraction minière et pétrolière, les retardateurs de flammes et les adhésifs. D'après les connaissances actuelles, ces usages représentent une partie minime des applications connues du SPFO et ne sont donc pas étudiés de façon plus approfondie dans ce descriptif.

2.1.3 Rejets dans l'environnement

On dispose aujourd'hui d'informations très limitées concernant les émissions et les parcours du SPFO dans l'environnement. La présence de SPFO dans l'environnement est le résultat d'activités de fabrication et d'utilisations anthropiques car le SPFO n'est pas un produit existant à l'état naturel.

Les rejets de SPFO et de substances apparentées peuvent intervenir durant la totalité de leur cycle de vie. Ils peuvent se produire au moment de la production, de l'assemblage dans un produit commercial, de la distribution et de l'utilisation industrielle ou par le consommateur et provenir également des décharges et des stations d'épuration une fois que les produits ont été utilisés (3M, 2000).

Les processus de fabrication constituent une source majeure de SPFO dans l'environnement local. Durant ces processus, des composés volatils apparentés au SPFO peuvent être rejetés dans l'atmosphère. Le SPFO et des substances apparentées pourraient aussi être rejetés par la voie des effluents d'eaux usées (3M, 2000). L'existence d'émissions locales d'un niveau élevé est corroborée par une étude qui a mis en évidence des concentrations extrêmement fortes de SPFO dans une souris sylvestre recueillie au voisinage immédiat de l'usine de produits chimiques fluorés de 3M à Anvers (Belgique) (Hoff et al., 2004). On a aussi trouvé de fortes concentrations de SPFO dans le foie et le sang de poissons pêchés dans le fleuve Mississippi, au voisinage d'une autre usine de 3M, à Cottage Grove dans le Minnesota (MPCA, 2006).

Il est aussi apparu que les zones d'entraînement à la lutte contre les incendies pouvaient constituer une source importante d'émissions de SPFO en raison de la présence de cette substance dans les mousses extinctrices. De fortes concentrations de SPFO ont été décelées dans des terres humides voisines d'une zone de formation à la lutte contre les incendies en Suède (Agence suédoise de protection de l'environnement, 2004) ainsi qu'aux Etats-Unis dans les eaux souterraines proches d'une zone de ce type (Moody et al., 2003).

Une enquête sur les utilisations du SPFO et des composés apparentés menée en Norvège en 2005 montre qu'environ 90 % de l'utilisation totale concernent les extincteurs (présentation au secrétariat de la Convention de Stockholm 2006). Les rejets estimés de SPFO liés aux extincteurs représentaient au moins 57 tonnes entre 1980 et 2003 (2002; 13-15 tonnes). Les quantités restantes de mousse à extincteur en Norvège se chiffrent, selon les estimations, à au moins 1,4 million de litres, ce qui correspond à environ 22 tonnes de SPFO. Dans ce même pays, les rejets du secteur urbain en 2002 se seraient chiffrés, selon les estimations, à 5-7 tonnes (présentation au secrétariat de la Convention de Stockholm, 2006).

L'utilisation de SPFO dans les semi-conducteurs aurait abouti, selon une estimation, au rejet de 43 kg par an dans l'UE, d'après l'Association de l'industrie des semi-conducteurs (SIA) (SIA, présentation au secrétariat de la Convention de Stockholm, 2006), ce qui correspond à 12 % de l'utilisation totale de SPFO dans le secteur. Aux Etats-Unis, les rejets de SPFO en provenance du secteur des semi-conducteurs seraient à peu près du même ordre (SIA, 2006).

On a estimé les rejets de sulfonates perfluorés, y compris de SPFO ou de substances apparentées, pouvant être associés à différentes utilisations des produits (3M Speciality Materials, 2002). Par exemple, les vêtements traités avec des produits appliqués à la maison perdent en général 73 % de leur traitement durant le nettoyage sur une période de deux années. Lors de l'utilisation de bombes d'aérosol, il se produit habituellement une perte de 34 % du produit dans l'air, alors que 12,5 % du contenu original peuvent rester dans la bombe quand elle est jetée.

Les stations d'épuration des eaux usées et les décharges, où des concentrations élevées ont été observées par rapport aux concentrations de base, pourraient être l'un des modes d'acheminement du SPFO dans l'environnement. Une fois qu'il est libéré à partir des stations d'épuration, le SPFO est partiellement absorbé dans les sédiments et les matières organiques. Une partie importante du SPFO peut aussi finir dans le sol agricole, en raison de l'application de boues d'épuration. Les premiers compartiments du SPFO seraient donc l'eau, les sédiments et le sol (RIKZ, 2002).

On estime que la dispersion du SPFO dans l'environnement peut également intervenir par le biais du transport dans les eaux de surface ou les courants océaniques (Yamashita et al., 2005, Caliebe et al., 2004), du transport par air (composés volatils apparentés au SPFO) ou de l'absorption dans les particules (dans l'eau, les sédiments ou l'air), ainsi que par le biais d'organismes vivants (3M, 2003a).

Un obstacle majeur rencontré lorsqu'on essaie d'estimer les rejets de SPFO dans l'environnement tient au fait que cette substance peut être constituée par la dégradation de substances apparentées. Le rythme et l'ampleur de cette formation sont actuellement inconnus. Dans une étude sur les stations d'épuration des eaux usées en Suède, de fortes concentrations de SPFO ont été décelées dans les effluents par rapport aux eaux usées de départ, ce qui pourrait indiquer que le SPFO a été constitué à partir de substances apparentées (Posner et Järnberg, 2004).

2.2 Devenir écologique

2.2.1 Persistance

Le SPFO est extrêmement persistant. Il n'y a pas d'hydrolyse, de photolyse ou de biodégradation de cette substance dans toutes les conditions environnementales testées (OCDE 2002).

Une étude sur l'hydrolyse du SPFO dans l'eau a été réalisée en suivant le protocole 835.2210 de l'Office of Prevention, Pesticized Toxic Substances (OPPTS) de l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis. L'étude a été réalisée pour un pH variant entre 1,5 et 11,0 et une température de 50 degrés centigrades, afin de faciliter l'hydrolyse, mais elle n'a fait ressortir aucune dégradation du SPFO. Il a été déterminé que la demi-vie environnementale du SPFO dépassait 41 ans.

Une étude sur la photolyse du SPFO dans l'eau sur la base du protocole 835.5270 de l'OPPTS a été réalisée. Aucune preuve d'une photolyse directe ou indirecte n'a été observée dans l'une ou l'autre des conditions testées. Il a été calculé que la demi-vie photolytique indirecte du SPFO à 25°C dépassait 3,7 années.

La biodégradation du SPFO a été évaluée dans une variété de tests. La biodégradation aérobie du SPFO a été testée dans des boues d'épuration activées, des cultures de sédiments et des cultures de sols dans plusieurs études. La biodégradation anaérobie a été testée dans les boues d'épuration. Aucune des études n'a mis en évidence un signe de biodégradation quel qu'il soit.

Sur la base de la modélisation de la biodégradation à l'aide d'un logiciel de simulation CATABOL, et des avis d'experts, il a été estimé que, sur les 171 substances fluorées étudiées, plus de 99 % se biodégraderaient en acides perfluorés extrêmement persistants. Sur ces 171 substances, 109 devraient finir sous la forme d'acides sulfoniques perfluorés, y compris du SPFO, et 61 sous la forme d'acides carboxyliques (Dimitrov et al., 2004).

La seule condition connue dans laquelle le SPFO se dégrade est l'incinération à haute température dans certaines conditions (3M, 2003a). La dégradation potentielle lors d'une incinération à faible température n'est pas connue.

2.2.2 Bioaccumulation

Il convient de noter que le SPFO affiche des propriétés de partage octanol-eau différentes de celles d'un grand nombre de polluants organiques persistants, qui pour la plupart s'accumulent dans les lipides. En effet, le SPFO est à la fois hydrophobique et lipophobique. De fait, le SPFO se lie de préférence avec les protéines présentes dans le plasma, comme l'albumine et les β -lipoprotéines (Kerstner-Wood et al., 2003), et dans le foie, notamment les protéines liant les acides gras du foie (L-FABP; Luebker et al., 2002). Les caractéristiques physiques et chimiques du SPFO étant inhabituelles, le mécanisme de bioaccumulation diffère probablement de celui observé pour les autres POP.

Dans une étude réalisée sur la base du protocole 305 de l'OCDE, la bioaccumulation du SPFO dans le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) a été testée. Il a été déterminé que le facteur de bioconcentration cinétique était de 2 796 pour le poisson entier (3M, 2002).

Une autre étude, pratiquée sur la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*), a établi un facteur de bioconcentration dans le foie et le plasma sanguin de 2 900 et 3 100, respectivement (Martin et al., 2003).

Lorsqu'on examine de près les valeurs des facteurs de bioconcentration, il apparaît à l'évidence que ces valeurs sont inférieures aux critères numériques énoncés dans l'annexe D de la Convention de Stockholm pour ce qui est des facteurs de bioconcentration (les valeurs notifiées sont inférieures à 5 000) mais, dans ces cas particuliers, comme on l'a noté plus haut, les critères numériques des facteurs de bioconcentration pourraient ne pas adéquatement représenter le potentiel de bioaccumulation de la substance. Les données de surveillance des prédateurs des niveaux tropiques supérieurs recueillies en divers lieux font apparaître des concentrations beaucoup plus élevées de sulfonate de perfluorooctane et mettent en évidence les propriétés importantes de bioaccumulation et de bioamplification de cette substance. On peut noter que les concentrations de SPFO que l'on trouve dans le foie des ours blancs arctiques dépassent les concentrations de tous les autres composés organohalogénés connus (Martin et al., 2004a). A partir de la concentration du SPFO dans les prédateurs (par exemple l'ours blanc) par rapport à la concentration dans leur source essentielle d'alimentation (par exemple les phoques), on peut calculer les valeurs hypothétiques de la bioaccumulation et de la bioamplification. Ces données sont notées dans le tableau 3. Il convient de noter que ces comparaisons donnent lieu à des incertitudes. Même si l'on compare les concentrations dans le foie ou du sang de deux espèces, les différences entre les espèces pour ce qui est de la liaison protéinique spécifique dans ce compartiment particulier peuvent influencer sur la concentration dans l'organe sans affecter la concentration de la substance dans l'ensemble du corps.

Tableau 3. Concentrations mesurées du SPFO dans les biotes en divers endroits. Le facteur de bioaccumulation calculé est indiqué le cas échéant.

Espèces et lieu	Concentrations de SPFO	Référence
• Ours polaire, Arctique canadien	<ul style="list-style-type: none"> - Concentrations de SPFO dans le foie (1 700 – > 4 000 ng/g) supérieures à celles de tous les autres composés organohalogénés. - Facteur de bioamplification > 160 sur la base des concentrations dans les phoques arctiques. 	Martin et al., 2004a.
• Renard arctique, Arctique canadien	<ul style="list-style-type: none"> - Très fortes concentrations de SPFO dans le foie (6,1 - 1400 ng/g) 	Martin et al., 2004a.
• Vison, Etats-Unis	<ul style="list-style-type: none"> - Très fortes concentrations de SPFO dans le foie (40 - 4 870 ng/g). - Facteur de bioaccumulation = 22 sur la base des données recueillies sur les poissons dans la même zone. - Une autre étude sur les visons montre aussi une très forte concentration de SPFO dans le foie (1 280 - 59 500 ng/g, moyenne 18 000 ng/g.) - Facteur de bioaccumulation ~145 à ~4000 sur la base des données recueillies sur des proies comme l'écrevisse (ensemble du corps), la carpe (muscle) et les tortues (foie) 	Giesy et Kannan, 2001 Kannan et al., 2005
• Aigle chauve, Etats-Unis	<ul style="list-style-type: none"> - Très fortes concentrations de SPFO dans le plasma (1 – 2 570 ng/g). 	Giesy et Kannan 2001.
• Dauphin, Etats-Unis	<ul style="list-style-type: none"> - Très fortes concentrations de SPFO dans le foie (10 – 1 520 ng/g). 	3M, 2003a.

<ul style="list-style-type: none"> • Phoque dans la mer de Bothnian, Finlande 	<ul style="list-style-type: none"> - Très fortes concentrations de SPFO dans le foie (130 – 1 100 ng/g). - Facteur de bioaccumulation > 60 sur la base des données recueillies sur des saumons recueillis dans la même zone. 	<p>Kannan et al., 2002</p>
--	---	----------------------------

Dans une étude de Kannan et al. (2005), il a été calculé que le facteur de bioconcentration dans l'ensemble du corps était d'environ 2 400 pour les gobies à tâches noires (*Neogobius melanostomus*), ce qui est comparable aux données de laboratoire. Les concentrations de SPFO dans le poisson (ensemble du corps des gobies à tâches noires) comparées aux concentrations dans le foie des saumons montrent des facteurs de bioamplification d'environ 10-20. Dans les aigles chauves, la concentration moyenne de SPFO dans le foie, 400 ng/g ww, donne un facteur de bioamplification de quatre à cinq, par rapport aux poissons des niveaux trophiques supérieurs couverts dans l'étude. Pour les visons, des facteurs de bioaccumulation de 145 à 4 000 peuvent être calculés sur la base de la concentration moyenne dans le foie, 18 000 ng/g ww, par rapport aux concentrations dans des proies comme l'écrevisse (ensemble du corps), la carpe (muscles) et les tortues (foie).

En général, les données montrent que les animaux des niveaux trophiques supérieurs ont de plus fortes concentrations de SPFO que ceux des niveaux trophiques inférieurs, ce qui témoigne d'une bioamplification. Par exemple, un facteur d'amplification trophique de 5.9 a été calculé pour le SPFO sur la base d'un réseau alimentaire pélagique comprenant : une espèce invertébrée, le Mysis; deux espèces de poisson fourrage, l'éperlan arc-en-ciel et le gaspareau; et une espèce de poisson prédateur des niveaux trophiques supérieurs, la truite de lac. Un facteur de bioaccumulation pondéré par le régime alimentaire d'environ 3 a été déterminé pour la truite (Martin et al., 2004b).

Morikawa et al. (2005) ont montré une forte bioaccumulation dans les tortues. Il ressort des résultats d'une étude réalisée par Tomy et al. (2004a) que le SPFO subit une bioamplification dans le réseau alimentaire marin de l'Est de l'Arctique (des concentrations de SPFO ont été observées dans le foie des oiseaux et des mammifères marins). Houde et al. (2006) ont montré une bioamplification du SPFO dans le réseau alimentaire du dauphin à nez de bouteille de l'océan Atlantique.

Une étude de Bossi et al. (2005a) corrobore également l'existence d'une bioamplification. Dans cette étude, un repérage préliminaire du SPFO et des composés apparentés a été réalisé dans des échantillons de foie de poisson, d'oiseaux et de mammifères marins du Groenland aux îles Féroé. Le SPFO était la substance chimique fluorée prédominante dans le biote analysé, suivi du perfluorooctane sulfonamide (PFOSA). Les résultats pour le Groenland ont montré l'existence d'une bioamplification du SPFO dans la chaîne alimentaire marine (chabousseau à épines courtes < phoque annelé < ours blancs).

On suppose que la voie d'exposition essentielle et la plus pertinente au SPFO pour les oiseaux est le régime alimentaire car la bioamplification dans le tissu des oiseaux peut intervenir par ingestion. Des facteurs de bioamplification supérieurs à un sont signalés pour plusieurs espèces d'oiseau venant du golfe de Gdansk (Gulkowska et al. 2005). Kannan et al. (2005) ont signalé un facteur de bioaccumulation de 10 à 20 dans les aigles chauves (par rapport à leurs proies). Tomy et al. (2004a) ont calculé un facteur de bioaccumulation de 5,1 au niveau trophique pour la mouette tridactyle/morue et un facteur de bioaccumulation de 9,0 pour le goéland bourgmestre/morue. Newsted et al. (2005) indiquent que le SPFO a une demi-vie relativement plus courte dans le sang et le tissu du foie chez les oiseaux que chez les mammifères. Par exemple, on estime que la demi-vie d'élimination du SPFO présent dans le sérum est de 13,6 jours pour les canards colverts mâles, alors que pour le rat elle est supérieure à 90 jours. Une étude récente a donné à penser que les oiseaux éliminent relativement rapidement le SPFO dans leurs fèces (Kannan et al., 2005). Toutefois, si les oiseaux sont exposés chroniquement au SPFO dans leur alimentation, la bioamplification peut encore intervenir. La surveillance écologique des oiseaux dans les parties septentrionales de leur parcours naturel indique en fait une accumulation du SPFO.

Le fait que le SPFO se lie aux protéines amène à se poser la question suivante -- à *quelles concentrations de SPFO les sites de fixation sur ces protéines seront-ils saturés ?* Le sérum-albumine est vraisemblablement le bassin de fixation du SPFO (Jones et al., 2003) et plusieurs études ont été réalisées concernant la bioconcentration dans le plasma. Dans Ankley et al. (2005), la bioconcentration dans le poisson a été étudiée pour des concentrations de SPFO dans l'eau pouvant aller jusqu'à 1 mg/l; la concentration du SPFO dans l'eau et le plasma suivait une relation quasiment linéaire dans les doses testées jusqu'à 0,3 mg/l sans aucun signe de saturation (1 mg/l n'a pas été testé en raison de la mortalité à cette dose). Ces chiffres sont bien supérieurs aux concentrations pertinentes du point de vue environnemental.

Dans une étude de 3M (2003a), il a été déterminé que le facteur de bioconcentration dans le poisson entier était d'environ 2 800 pour une concentration de SPFO de 86 µg/l, sur la base des calculs de l'absorption et de la désorption du SPFO. Les niveaux en régime permanent ont été atteints après une exposition de 49 jours. La désorption est intervenue lentement et on a estimé qu'il fallait environ 152 jours pour que 50 % de la substance aient disparus de l'ensemble des tissus du poisson. En raison de la mortalité, le facteur de concentration n'a pu être calculé pour l'autre concentration utilisée, 870 µg/l. Ainsi, il est peu probable que la saturation des sites de fixation des protéines dans le sérum limite la bioconcentration de SPFO dans les poissons. Dans les singes *Cynomolgus*, des doses cumulées de SPFO (0,03, 0,15, or 0,75 mg/kg/jour, administrées par voie orale pendant 182 jours) ont fait apparaître une augmentation linéaire dans le plasma pour les groupes recevant des doses faibles ou moyennes, alors qu'une augmentation non linéaire a été observée dans le groupe recevant de fortes doses (Covance Laboratories, Inc. 2002a). Nous ne disposons pas de données similaires pour d'autres mammifères, mais, compte tenu du fait que la bioaccumulation observé chez les mammifères est marquée et que le sérum mammaire contient une forte concentration de protéines, les sites de fixation ne devraient pas limiter la bioaccumulation de SPFO chez les mammifères écologiquement exposés.

2.2.3 Propagation à longue distance dans l'environnement

Le sel de potassium de SPFO a une pression de vapeur mesurée de $3,31 \times 10^{-4}$ Pa (OCDE, 2002). Du fait de cette pression de vapeur et d'un faible coefficient de partage air-eau ($< 2 \times 10^{-6}$), le SPFO lui-même ne devrait pas se volatiliser dans une large mesure. Il est donc censé être transporté dans l'atmosphère essentiellement en liaison avec d'autres particules, en raison de ses propriétés tensio actives, et non dans un état gazeux.

Certains des composés dérivés du SPFO ont une pression de vapeur considérablement plus élevée que le SPFO lui-même et sont en conséquence vraisemblablement plus volatils. La pression de vapeur des précurseurs, comme le N-EtFOSEA et le N-MeFOSEA, peut dépasser 0,5 Pa (ce qui est 1 000 fois supérieur au niveau du SPFO) (Giesy et Kannan, 2002). Plusieurs autres précurseurs du SPFO sont considérés comme volatils, notamment les alcools N-EtFOSE et N-MeFOSE, le N-MeFOSA et le N-EtFOSA (3M, 2000). Ces précurseurs du SPFO pourraient s'évaporer dans l'atmosphère et être plus largement transportés dans l'air que cela n'est possible pour le SPFO lui-même. Une fois dans l'atmosphère, ils peuvent rester en phase gazeuse, se condensant sur les particules présentes dans l'atmosphère et être transportés avec elles ou être lavés par la pluie (3M, 2000). Martin et al. (2002) ont mesuré l'air à Toronto et à Long Point (Ontario) pour déterminer l'existence de certains précurseurs du SPFO. Ils ont constaté une concentration moyenne de l'alcool N-MeFOSE de 101 pg/m³ à Toronto et de 35 pg/m³ à Long Point. Les concentrations moyennes de l'alcool N-EtFOSE étaient de 205 pg/m³ à Toronto et de 76 pg/m³ à Long Point.

Dans le cas des précurseurs libérés en milieu aquatique, la pression de vapeur pourrait être suffisamment élevée pour que la substance pénètre dans l'atmosphère, une hypothèse qui, dans le cas de l'alcool N-EtFOSE, est corroborée par la valeur relativement élevée de la constante de la loi d'Henry ($1,9 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) (Hekster et al., 2002). Il a été signalé que lorsque ces précurseurs du SPFO sont présents en quantités résiduelles dans des produits, ils peuvent s'évaporer dans l'atmosphère lorsque les produits qui les contiennent sont pulvérisés et séchés (3M, 2000).

Du SPFO a été détecté dans de l'eau de pluie venant d'un centre urbain au Canada, avec une concentration de 0,59 ng/L. Il est difficile de déterminer si le SPFO a pour origine des précurseurs qui sont transportés puis déposés avant de se dégrader en SPFO, ou des précurseurs qui sont dégradés dans l'atmosphère puis déposés par la voie humide. Il n'a pas été établi de mesures des précurseurs potentiels des SPFO dans cette étude (Loewen et al., 2005)

On suppose que la demi-vie atmosphérique du SPFO est supérieure à deux jours. Cette hypothèse, bien qu'elle n'ait pas été expressément testée, est fondée sur le fait que le SPFO a fait preuve d'une extrême résistance à la dégradation dans tous les tests réalisés. Cependant, une demi-vie atmosphérique de 114 jours a été calculée pour le SPFO en utilisant un programme de modélisation informatique AOP v1.91 (Agence de l'environnement, 2004). La demi-vie photolytique indirecte du SPFO à 25°C serait de plus de 3,7 années, selon les estimations (OCDE, 2002).

La principale question que l'on peut se poser est celle de savoir comment les acides perfluoroalkylés ont pu se diffuser dans l'environnement au niveau mondial, alors que, par exemple, la pression de vapeur et la constante de la loi d'Henry du SPFO indiquent que celui-ci est trop peu volatil et que, par conséquent, il est très peu probable qu'il entre directement dans l'atmosphère (Stock et al. 2004). L'hypothèse a été émise que le SPFO doit se propager mondialement par le biais de contaminants atmosphériques neutres plus volatils, qui sont transportés sur de longues distances avant de se dégrader en acides libres.

A l'appui de cette hypothèse, Stock et al. ont récemment signalé que les sulfonamides polyfluorés sont largement distribués dans l'ensemble de la troposphère nord-américaine. Les concentrations moyennes variaient entre 22 et 403 pg/m³, le contaminant polyfluoré dominant étant dépendant du lieu d'échantillonnage.

De fortes concentrations de N-méthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol (NMeFOSE), de 359 pg/m³, ont été mesurées dans l'air de Griffin (Georgie). De l'avis des auteurs, Griffin étant située au centre de la principale zone de fabrication et de traitement de tapis des Etats-Unis, le NMeFOSE entre probablement dans l'environnement par le biais des produits de traitement des tapis, dont beaucoup consistent en des molécules fluorées liées aux matériaux polymères. Il est possible, par exemple, que du produit chimique libre reste dans les fibres des tapis, les informations publiées sur les produits de 3M indiquant que la concentration de sulfonamides polyfluorés libres est généralement de 1 à 2% ou moins. Il est avancé que du NMeFOSE chimiquement lié pourrait aussi être rejeté par les tapis sous l'effet de processus de dégradation chimique, physique ou biologique.

Cette hypothèse est corroborée par Shoeib et al. (2004), qui ont mesuré à la fois le NMeFOSE et le N-éthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol (NEtFOSE) correspondant présents dans l'air intérieur et extérieur. Les concentrations moyennes de ces substances dans l'air intérieur étaient, respectivement, de 2590 et de 770 pg/m³ et les ratios entre air intérieur et air extérieur étaient, respectivement, de 110 et de 85. Là encore, les tapis ont été considérés comme une source possible de NMeFOSE, alors que l'utilisation importante de papier dans le bâtiment a été citée parmi les sources possibles de NEtFOSE. Les produits en papier ont aussi été incriminés par Stock et al (2004), en tant que cause possible des niveaux élevés de NEtFOSE dans l'atmosphère de Reno (Nevada).

Récemment, Dinglasan-Panlilio et Maybury (2006) ont démontré que les résidus de substances fluorées détectés dans les matériaux, y compris 0,39 % d'un alcool perfluoroalkyl sulfonamide présent dans un produit de protection des tapis commercialisé, sont les sources probables de ces précurseurs volatils. En outre, il a été démontré en laboratoire qu le N-méthyl perfluorobutane sulfonamidoéthanol (NMeFBSE) se dégrade en sulfonate de perfluorobutane (PFBS), mais en petites quantités (Déon et al. 2006).

Le SPFO a été mesuré dans un large éventail d'organismes de l'hémisphère Nord, comme l'Arctique canadien, la Suède, les Etats-Unis et les Pays-Bas. Dans une étude de Martin et al. (2004a), la présence de SPFO a été recherchée dans le foie d'organismes échantillonnés dans l'Arctique canadien et a été décelée dans la vaste majorité des espèces examinées. La présence du SPFO dans les biotes arctiques, loin des sources d'origine anthropique, témoigne du potentiel de propagation du SPFO sur de longues distances. Les mécanismes de ce transport sont inconnus, mais des composés volatils apparentés au SPFO pourraient se propager et finir par se dégrader en SPFO.

Si les précurseurs se dégradent une fois libérés dans l'environnement, les taux de transformation peuvent varier dans une large mesure. Les précurseurs qui sont transportés vers une région reculée, soit dans l'atmosphère, soit dans d'autres milieux, peuvent être soumis à des mécanismes de dégradation abiotique ou biotique en SPFO (Giesy et Kannan, 2002a; Hekster et al., 2002). Ces mécanismes ne sont pas bien connus. Chez le rat, plusieurs métabolites des composés à base de N-MeFOSE ont été décelés dans des échantillons de tissus, y compris le SPFO et l'alcool N-MeFOSE (3M Environmental Laboratory, 2001a, 2001b). Il semble donc que le SPFO soit le produit final du métabolisme des substances à base de POSF chez le rat et probablement aussi d'autres vertébrés.

Une étude récente réalisée sur des microsomes du foie de la truite arc-en-ciel (*Onchorhynchus mykiss*) a montré que le *N*-éthyle perfluorooctane sulfonamide (*N*-EtPFOSA) est un précurseur du SPFO dans le poisson (Tomy et al., 2004b). Ces conclusions, associées aux mesures récentes de concentrations pouvant aller jusqu'à $92,8 \pm 41,9$ ng/g poids net de *N*-EtPFOSA dans les organismes aquatiques des régions arctiques (Tomy et al., 2004a), renforce l'hypothèse selon laquelle les sulfonamides perfluorés sont l'un des précurseurs volatils du SPFO transportés sur de longues distances jusqu'en Arctique. Toutefois, l'hypothèse selon laquelle ces précurseurs volatils atteignent les latitudes arctiques par le transport atmosphérique doit encore être confirmée par des mesures atmosphériques (Bossi et al., 2005b)

2.3 Exposition

2.3.1 Niveaux mesurés dans l'environnement

L'Agence suédoise de protection de l'environnement a chargé l'Institut de recherche environnementale appliquée (ITM) de détecter les niveaux de SPFO dans l'environnement suédois (Agence suédoise de protection de l'environnement, 2004). Les résultats ont fait apparaître des niveaux très élevés de SPFO dans des terres humides situées au voisinage d'une zone d'exercice de lutte contre l'incendie descendant en pente vers la baie adjacente ($2,2 - 0,2 \mu\text{g/L}$). Des niveaux élevés ont aussi été détectés à l'extérieur des stations d'épuration et des décharges. Les effluents des stations d'épuration contenaient des niveaux de SPFO pouvant aller jusqu'à $0,020 \mu\text{g/L}$, alors que les niveaux de lixiviat de décharge se situaient entre $0,038$ et $0,152 \mu\text{g/L}$.

La présence de SPFO et d'autres sulfonates perfluoroalkyliques dans les eaux océaniques profondes, notamment de l'océan Atlantique et de l'océan Pacifique, a été étudiée. La détection de SPFO dans les eaux océaniques donne à penser à un autre mécanisme potentiel de transport à longue distance vers des emplacements éloignés comme l'Arctique. Les résultats ont montré que le SPFO est présent dans les régions du centre à l'ouest de l'océan Pacifique, avec des concentrations allant de 15 à 56 pg/L , soit les mêmes concentrations que dans le milieu de l'océan Atlantique. Ces valeurs semblent être les valeurs de référence pour les eaux marines éloignées, loin des sources locales (Taniyasu et al., 2004). Du SPFO a aussi été détecté dans plusieurs eaux océaniques côtières de pays d'Asie (Japon, Hong Kong, Chine et Corée), avec des concentrations allant de $1,1$ à $57\,700 \text{ pg.L}^{-1}$ (Yamashita et al., 2005). Sa présence a aussi été observée dans la mer du Nord (estuaire de l'Elbe, German Bight, parties sud et est de la mer du Nord) (Caliebe et al., 2004).

Dans une étude réalisée dans plusieurs villes chinoises, on a détecté du SPFO dans tous les échantillons d'eau (eau de surface, eau de mer et eau souterraine, effluents urbains et industriels et eau du robinet), montrant que la pollution par le SPFO touche de manière générale les milieux aquatiques en Chine. Les concentrations se situaient généralement à des niveaux d'environ 1 ng/L (Jin et al., 2004)

Des études réalisées aux Etats-Unis ont mis en évidence la présence de SPFO dans les eaux de surface et les sédiments en aval d'une installation de production ainsi que dans les effluents et les boues des stations d'épuration et le lixiviat de décharge de plusieurs centres urbains des Etats-Unis (3M Multi City study, examinée dans OCDE (2002) et 3M (2003a). Quatre de ces villes (Decatur (AL), Mobile, Columbus (GA), Pensacola) étaient dotées d'installations fabriquant des composés fluorés ou faisant un usage industriel de ces composés; dans deux d'entre elles (Cleveland (TN), Port St. Lucie), on ne rapportait aucune activité importante utilisant des composés fluorés. On trouvera dans le tableau 4 l'éventail des niveaux de SPFO mesurés dans les villes en question.

Tableau 4. Niveaux de SPFO mesurés dans l'environnement de six centres urbains aux Etats-Unis (à partir de OCDE, 2002)

Milieu	Fourchette des niveaux de SPFO ($\mu\text{g/L}$ or $\mu\text{g/kg}$)
Effluents des stations d'épuration municipales	0,041 - 5,29
Boues des stations d'épuration municipales	0,2 - 3,120 (poids sec)
Eau de boisson	ND - 0,063
Sédiments	ND - 53,1 (poids sec)
Eaux de surface	ND - 0,138
Eaux 'calmes'	ND - 2,93

Note : ND: non détecté

Les valeurs mesurées dans les échantillons prélevés dans les villes visées se situaient généralement à l'extrémité inférieure des fourchettes ci-dessus, sauf pour les effluents et les boues des stations d'épuration d'une des villes en question (Cleveland), pour lesquels elles se situaient au niveau intermédiaire, et les échantillons des eaux 'calmes' dans une autre ville (Port St. Lucie), pour lesquels elles se situaient au niveau supérieur de la fourchette. Au Canada, des échantillons de sédiments en suspension ont été prélevés tous les ans à Niagara-on-the-Lake sur le fleuve Niagara sur une période de 22 années (1980-2002). Les concentrations de SPFO allaient de 5 à 1100 pg.g^{-1} (Furdui et al., 2005). Les résultats préliminaires donnent à penser que les concentrations de SPFO se sont accrues durant la période considérée pour passer de < 400 pg.g^{-1} au début des années 80 à > 1000 pg.g^{-1} en 2002.

Des échantillons d'effluents de quinze secteurs industriels représentatifs ont été analysés pour rechercher la présence de SPFO (Hohenblum et al., 2003). Ces secteurs industriels étaient l'imprimerie (1 site), l'électronique (3), le cuir, les métaux et le papier (6), la photographie et les textiles (2). Les niveaux de SPFO variaient entre 0 et 2,5 $\mu\text{g/L}$ (2,5 $\mu\text{g/L}$ pour le cuir, 0,120 $\mu\text{g/l}$ pour les métaux, de 0,140 à 1,2 $\mu\text{g/l}$ pour quatre usines de papier, 1,2 $\mu\text{g/l}$ pour la photographie, et pas de présence dans les textiles ou l'électronique).

Les eaux souterraines situées au-dessous d'une base de l'armée de l'air au Michigan (Etats-Unis) ont été échantillonnées (Moody et al., 2003). Cinq mousses extinctrices contenant du SPFO avaient été utilisées dans les exercices de formation menés sur cette base des années 50 à 1993, lorsque la base a été déclassée. On a constaté que les eaux souterraines contenaient du SPFO à des niveaux allant de 4 à 110 $\mu\text{g/l}$.

Seize échantillons prélevés dans l'eau des Grands Lacs (huit emplacements) ont été analysés pour déterminer la présence de surfactants au perfluorooctane. Le SPFO était présent dans tous les échantillons, avec une fourchette de concentration de 21-70 ng/L . Trois précurseurs du SPFO ont aussi été trouvés dans les échantillons d'eau. Le N-EtFOSAA (4,2-11 ng/L) et le PFOSA (0,6 -1,3 ng/L) étaient présents dans presque tous les échantillons, alors que du PFOSulfinate a été identifié à six des huit emplacements (2,2-17 ng/L) (Boulanger et al. 2004). Du SPFO a été décelé dans des eaux de surface à la suite du déversement, dans le ruisseau Etobicoke, de mousse extinctrice provenant de l'Aéroport international de Toronto situé à proximité. Des concentrations de SPFO variant allant de <0,017 à 2210 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ont été mesurés dans des échantillons d'eau provenant du ruisseau sur une période d'échantillonnage de 153 jours; en revanche, le SPFO n'a pas été décelé au site d'échantillonnage situé en amont (Moody et al., 2003).

Du SPFO et des composés fluorés apparentés ont été décelés dans des animaux dans le cadre de plusieurs études réalisées en plusieurs endroits partout dans le monde. Généralement, les plus fortes concentrations se trouvent dans les prédateurs se nourrissant de poisson à un niveau trophique plus élevé. La plus forte concentration nord-américaine ou circumpolaire de SPFO dans le tissu des mammifères jamais signalée dans les ouvrages publiés est de 59 500 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ww; elle a été mesurée dans le foie de visons originaires des Etats-Unis (Kannan et al., 2005a).

Martin et al. (2004a) ont mesuré les niveaux de SPFO dans des échantillons de foie de biotes provenant de l'Arctique canadien. On a trouvé du SPFO dans la majorité des échantillons et les plus fortes concentrations ont été constatées chez les animaux au sommet de la chaîne alimentaire. Les niveaux le plus élevés ont été trouvés dans l'ours blancs, avec un niveau médian de 3100 ng/g pour sept animaux (valeur maximale > 4 000 ng/g). Les concentrations de SPFO dans l'ours blancs sont cinq à dix fois plus élevées que les concentrations de toutes les autres substances perfluoroalkyliques et que toutes les concentrations préalablement mesurées pour des composés organochlorés persistants (par exemple, BPC, chlordane, hexachlorocyclohexane) dans les graisses d'ours blancs (Martin et al., 2004a). Du PFOSA, précurseur du SPFO, a aussi été trouvé dans la plupart des échantillons. La concentration de PFOSA était plus forte que celle du SPFO dans les poissons, mais pas dans les mammifères. Cela pourrait indiquer que le PFOSA a été métabolisé en SPFO dans les mammifères, les plus fortes concentrations étant sans doute imputables à une exposition directe au SPFO et au métabolisme du PFOSA.

On trouve du SPFO dans les oiseaux partout dans le monde. En Amérique du Nord, on a décelé cette substance dans les aigles des grands lacs, dans les colverts du fleuve Niagara, dans les huards du Nord Québec, dans les mouettes de l'Arctique et dans les espèces migratoires canadiennes aux Etats-Unis (par exemple, le huard commun en Caroline du Nord). Dans les espèces migratoires du Canada/Etats-Unis, les concentrations dans le foie allaient d'un niveau non détectable à 1780 ng/g en moyenne (huard, Nord Québec et aigle chauve, Michigan), alors que les concentrations dans le plasma sanguin allaient de <1- 2 220 ng/g pour les aigles chauves à 21-220 ng/g dans les œufs et les jaunes d'œufs des cormorans à double crête du Manitoba. Dans plusieurs études, on a constaté que les oiseaux aquatiques ichtyophages avaient des concentrations de SPFO plus fortes dans le foie et le sérum que d'autres espèces (Newsted et al., 2005). Dans une étude des oiseaux de la région du fleuve Niagara, les oiseaux ichtyophages (mésange commune, garot abéole) contenaient des concentrations sensiblement plus importantes de SPFO que les oiseaux non ichtyophages (Sinclair et al., 2006). Les données préliminaires sur les tendances temporelles montrent une augmentation des concentrations de SPFO dans les oiseaux, pour deux espèces de l'Arctique canadien (guillemot de brünnich et fulmars boréaux) entre 1993 et 2004 (Butt et al., 2005). On peut noter que, dans le passé, des concentrations de SPFO ont été signalées dans les aigles, les mouettes et les cormorans de la région des Grands Lacs et de l'Arctique norvégien, allant de <1 ng/g à 2 220 ng/g.

Kannan et Giesy (2002a) ont résumé les résultats des analyses sur des échantillons de tissus archivés. Les tissus analysés venaient de mammifères marins, d'oiseaux, de poissons, de reptiles et d'amphibiens de toutes les régions du monde, y compris les océans Arctique et Antarctique. Des échantillons prélevés dans les années 90 ont été utilisés. Environ 1 700 échantillons ont été analysés, avec des concentrations mesurées dans le foie, les jaunes d'œuf, les muscles ou le plasma sanguin. La limite de détection variait de 1 ng/g à 35 ng/g (poids humide). On trouvera un résumé des résultats dans le tableau 5.

Tableau 5. Concentrations maximales de SPFO dans diverses espèces et fréquence de détection. D'après Kannan et Giesy (2002a)

Espèces	Concentration maximale ng/g ww	Fréquence de détection
Mammifères marins	1 520	77 %
Visons et outres	4 900	100 %
Oiseaux	2 570	60 %
Poissons	1 000	38 %

Du SPFO était décelable dans la plupart des échantillons, y compris ceux provenant de localisations marines éloignées, avec des concentrations >1 ng/g. Les auteurs ont comparé les résultats des zones éloignées avec ceux des localisations plus industrielles et ont noté que le SPFO est largement distribué dans les régions éloignées, y compris les régions polaires, mais que les niveaux mesurés dans la plupart des zones plus urbaines et industrielles (par exemple, Baltique, Grands Lacs) sont plusieurs fois plus élevés. Les tissus des oiseaux ichthyophages au Canada, en Italie, au Japon et en Corée contenaient tous des niveaux décelables de SPFO, ce qui donne à penser que ces oiseaux sont exposés par le biais du poisson qu'ils consomment. Le tableau 6 présente un résumé de plusieurs études.

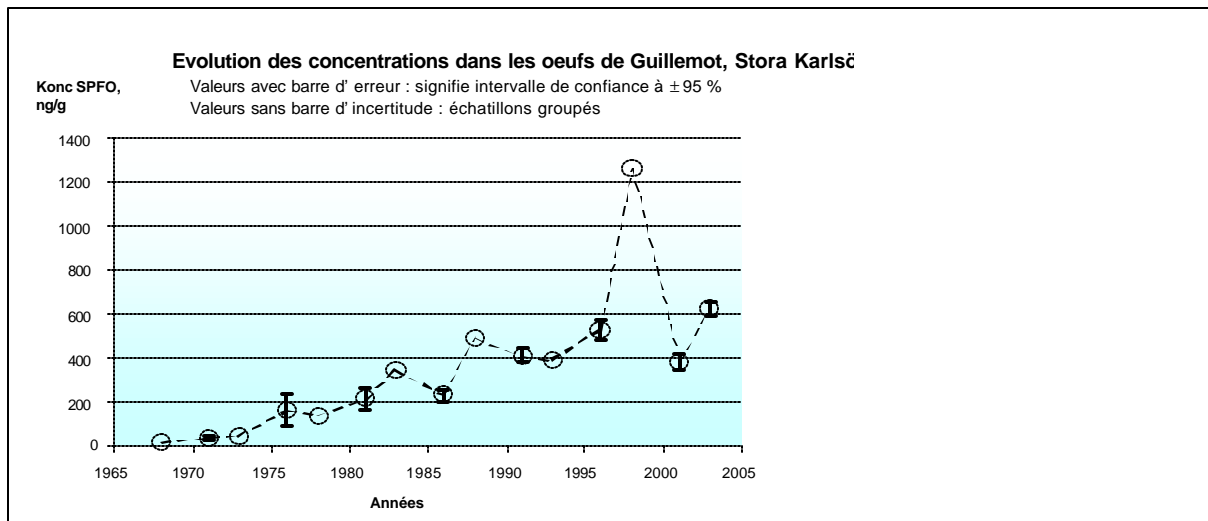
Tableau 6. Niveaux mesurés de SPFO dans les animaux (données de plusieurs études, d'après OCDE, 2002)

Description	Référence	Concentrations maximales mesurées (Maximum, Moyenne)	Emplacement
Etude mondiale de suivi des mammifères marins (Floride, Californie, Alaska, Nord de la mer Baltique, mer Méditerranée, Arctique, Ile du Sable (Canada))	A	Dauphin à nez de bouteille (foie, n = 26): Maximum : 1 520 ng/g poids humide. Moyenne : 420 ng/g poids humide.	Floride
		Phoque annelé (foie, n = 81): Maximum : 1 100 ng/g poids humide. Moyenne : 240 ng/g poids humide.	Nord de la mer Baltique
Etudes des mammifères, oiseaux et poissons dans l'Arctique canadien	B	Ours blanc (foie, n = 7): Maximum : > 4 000 ng/g poids humide. Moyenne : 3 100 ng/g poids humide.	Arctique canadien
		Renard arctique (foie, n = 10): Maximum : 1 400 ng/g poids humide. Moyenne : 250 ng/g poids humide.	
Etude des poissons (Etats-Unis, Europe, océan Pacifique nord, océan, Antarctique)	C	poisson (muscle, n = 172): Maximum : 923 ng/g poids humide. Moyenne : 40 ng/g poids humide.	Estuaire belge

Description	Référence	Concentrations maximales mesurées (Maximum, Moyenne)	Emplacement
		Carpe (muscle, n = 10): Maximum : 296 ng/g poids humide. Moyenne : 120 ng/g poids humide.	Grands Lacs aux Etats-Unis
Etudes des poissons ichthyophages (Etats-Unis, mer Baltique, mer Méditerranée, côte japonaise, côte Coréenne)	D	Aigle chauve (plasma, n = 42): Maximum: 2 570 ng/mL Moyenne : 520 ng/mL	Région du Midwest des Etats-Unis
Etude des visons et des outres de rivière aux Etats-Unis	E	Vison (foie, n = 77): Maximum : 4 870 ng/g poids humide. Moyenne : 1 220 ng/g poids humide. Oudre de rivière (foie, n = 5): Maximum : 994 ng/g poids humide. Moyenne : 330 ng/g poids humide.	Etats-Unis Etats-Unis
Etude des huîtres aux Etats-Unis (baie de Chesapeake & golfe du Mexique)	F	Huître (ensemble de la masse corporelle, n =77) Maximum : 100 ng/g poids humide. Moyenne : 60 ng/g poids humide.	Etats-Unis
Echantillons de poisson en aval et en amont de l'installation de 3M à Decatur, (Alabama, Etats-Unis)	G	Poisson (corps entier): Moyenne (en amont): 59,1 µg/kg poids humide. Moyenne (en aval): 1,332 µg/kg poids humide.	Decatur, Etats-Unis
Echantillons de poissons dans les zones urbaines suédoises	H	Perche: 3 - 8 ng/g (sites urbains dans le voisinage des stations d'épuration municipales); 20-44 ng/g dans le Lac Mälaren et près de Stockholm	Suède (Lac Mälaren)

Sources : A: 3M (2003a), B: Martin et al. (2004a); C: Giesy et Kannan (2001c) dans 3M (2003a); D: Giesy et Kannan (2001b) dans 3M (2003); E: Giesy et Kannan (2001d) dans 3M (2003a); F: Giesy et Kannan (2001e) dans 3M (2003); G: Giesy et Newsted (2001) dans OCDE (2002); H: Holmström et al. (2003).

Les concentrations de SPFO dans les œufs de guillemot (*Uria aalge*) de Stora Karlsö dans la mer Baltique ont été mesurées rétrospectivement pour 1968 à 2003 (Holmström et al., 2005). Les résultats indiqués dans le graphique 2 font apparaître une hausse tendancielle de ces concentrations depuis 1968 (17 – 623 ng/g).



Graphique 2. Concentrations mesurées de SPFO dans les œufs de Guillemot (*Uria aalge*) échantillonnés à Stora Karlsö dans la mer Baltique entre 1968 et 2003. Le graphique est tiré du rapport intitulé “Screening av perfluorerade ämnen” du Département de l’évaluation environnementale de l’Agence suédoise de protection de l’environnement (2004).

2.3.2 Biodisponibilité

Des études sur le poisson ont montré que le SPFO a des propriétés de bioconcentration. Dans les études réalisées sur le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) et la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*), les facteurs de bioconcentration ont été estimés à 2 796 (carcasse), 2 900 (foie) et 3 100 (plasma), respectivement. On suppose que la principale voie d’absorption est celle des branchies (Martin et al., 2003)

Etant donné que du SPFO est rejeté dans l’environnement à partir des stations d’épuration, c’est-à-dire par le biais de l’eau, c’est au travers du poisson que le SPFO pourrait pour l’essentiel s’introduire dans les chaînes alimentaires locales. Il est apparu que le SPFO a un fort taux d’absorption orale (95 %) en 24 heures dans le système gastro-intestinal, d’après des études réalisées sur les rats (OCDE, 2002). Globalement, ces raisons pourraient expliquer les niveaux très élevés qui ont été observés chez les prédateurs se nourrissant de poisson aux niveaux trophiques supérieurs.

Cette observation pourrait aussi être corroborée par deux études séparées réalisées sur la population suédoise, qui ont fait apparaître des niveaux de SPFO dans l’ensemble du sang plus élevés (27,2 ng/g, 3,0 – 67, n = 10) chez les femmes consommant beaucoup de poisson (Berglund, 2004), par rapport à des échantillons prélevés dans la population de femmes en général (17,8 ng/g, 4,6 – 33, n = 26) (Kärman et al., 2004).

Chez les humains, les plus fortes concentrations de SPFO ont été décelées chez des ouvriers de l’usine de fabrication de produits chimiques perfluorés de 3M à Decatur (Etats-Unis), pour lesquels les niveaux dans le sérum lors de la dernière année de mesure (2000) variaient entre 0,06 et 10,06 ug/g (n = 263, OCDE, 2002).

Dans une étude de la population générale, les échantillons de sang prélevés dans des familles de 12 pays européens chez des membres de trois générations ont été testés pour déterminer la présence d'un grand nombre de produits chimiques, y compris le SPFO et l'acide perfluorooctane sulfonique. Le SPFO était présent dans 37 des 38 groupes d'échantillons, avec des concentrations dans le sang allant de 0,36 à 35,3 ng/g de sang, alors que l'acide perfluorooctane sulfonique était présent dans 36 des 38 échantillons, avec des concentrations dans le sang allant de 0,15 à 2,04 ng/g (WWF, 2005).

Des échantillons de sérum groupés prélevés sur 3 802 résidents australiens en 2002-2003 et répartis en fonction de l'âge, du sexe et de la régions ont été analysés pour déterminer la présence de sulfonates perfluoroalkyliques, de carboxylates perfluoroalkyliques et d'acide perfluorooctane sulfonique (Kärman et al., 2006). Du SPFO et de l'acide perfluorooctane sulfonique ont été décelés dans tous les échantillons de sérum, avec une marge totale de 12,7 - 29,5 ng/ml (moyenne 7,2 ng/ml) et de 0,36 - 2,4 ng/ml (moyenne 0,81 ng/ml), respectivement. Pour le SPFO, une corrélation significative entre l'âge et la concentration a été mise en évidence. On n'a pas trouvé de différence substantielle entre les composés perfluorés entre les régions urbaines et les régions rurales. En fonction des sexes, on a relevé quelques différences pour certains groupes d'âge.

2.4 Evaluation du danger au regard des préoccupations

2.4.1 Toxicité chez les mammifères

Des données toxicologiques sont disponibles pour les rats après une exposition aiguë, sous-chronique ou chronique des rats, et pour les singes après une exposition sous-chronique; elles ressortent aussi d'une étude sur deux générations de rats. On dispose des résultats d'études reproductives et tératogènes sur les rats et les lapins. Ces études ne sont pas détaillées ici, mais on trouvera davantage de précisions dans l'évaluation établie par l'OCDE (2002). Les données les plus pertinentes pour le présent descriptif des risques sont les suivantes :

- Une étude de 90 jours sur des singes Rhésus exposés à du sel de potassium de SPFO au moyen d'un gavage à doses de 0, 0,5, 1,5 et 4,5 mg/kg bw/jour. A 4,5 mg/kg bw/jour, tous les singes (4) sont morts ou ont été sacrifiés dans des conditions moribondes. Aucun décès n'a été observé à des doses de 0,5 ou 1,5 mg/kg bw/jour, mais une toxicité gastro-intestinale a été notée. Il n'a pas été possible d'établir une VSENO (valeur sans effet nocif observé) car la plus faible dose correspondait à une VMENO (valeur minimale avec effet nocif observé) (Goldenthal et al., 1978a).
- Une étude de 90 jours de la toxicité par voie orale à doses répétées de produits d'alimentation contenant 0,30, 100, 300, 1000 et 3000 mg de sel de potassium de SPFO par kilo. Tous les rats sont morts lorsqu'ils ont absorbé des produits contenant 300 mg/kg de SPFO et plus (équivalent à 18 mg/kg bw/jour et plus). A 100 mg/kg (6 mg/kg bw/jour), 50 % (5/10) des animaux sont morts. Tous les rats recevant des aliments contenant 30 mg/kg de SPFO (2,0 mg/kg/jour) ont survécu jusqu'à la fin de l'étude, mais de petits changements dans la masse corporelle et le poids des organes ont été signalés. Etant donné que les doses testées les plus faibles correspondaient à une CMENO, il n'a pas été possible d'établir une VSENO (Goldenthal et al., 1978b).
- Une étude sur la toxicité reproductive a été menée sur deux générations de rats alimentés avec du sel de potassium de SPFO par gavage à des doses de 0,1, 0,4, 1,6, et 3,2 mg/kg bw/jour. Aux doses de 1,6 et 3,2 mg/kg bw/jour, la survie des petits de la première génération avait nettement déclinée. Dans le groupe recevant 1,6 mg/kg bw/jour, 34 % (86/254) des bébés rats du F1 sont morts dans les quatre jours qui ont suivi la naissance. Dans le groupe traité à 3,2 mg/kg bw/jour, 45 % (71/156) des bébés rats du groupe F1 sont morts un jour après leur naissance. Aucun de ces bébés rats n'a survécu plus de quatre jours. Des signes de toxicité maternelle ont été mis en évidence à des doses de 1,6 et 3,2 mg/kg bw/jour, à savoir la diminution de la consommation de nourriture et la réduction de la prise de poids corporel et du poids corporel terminal. Des alopecies localisées ont été observées pour une dose de 3,2 mg/kg bw/jour. La VMENO pour cette étude était de 0,4 mg/kg bw/jour eu égard à la réduction sensible du poids corporel des bébés rats chez les animaux de la génération F1. La VSENO était de 0,1 mg/kg bw/jour. (Christian et al., 1999). Une nouvelle étude réalisée par Luebker et al. (2005) corrobore ces résultats.

- Chez des singes *Cynomolgus* à qui a été administré du SPFO pendant 26 semaines, on a observé une atrophie du thymus (femelles) et une réduction de la lipoprotéine à haute densité, du cholestérol, de la triiodothyronine et des niveaux totaux de bilirubine (mâles) (Covance Laboratories, Inc. 2002a). La VMENO était de $0,03 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bw/jour}$, et à cette moyenne les concentrations chez les femmes et les hommes dans le sérum et le foie étaient de $19,8 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ et $14,5 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivement.
- Une étude de deux ans sur le rat exposé par voie alimentaire, au cours de laquelle des effets histopathologiques ont été observés dans le foie de rats mâles et femelles, à des taux d'ingestion aussi faibles que $0,06$ à $0,23 \text{ mg SPFO/kg bw}$ par jour pour les mâles et $0,07$ à $0,21 \text{ mg de SPFO/kg bw}$ par jour pour les femelles (Covance Laboratories, Inc. 2002b). Les valeurs moyennes ont été calculées pour les rats mâles et femelles afin de déterminer pour établir les valeurs minimales avec effet nocif observé (VMENO); ces valeurs ont été de $40,8 \text{ ug/g}$ dans le foie et de $13,9 \text{ mg/L}$ dans le sérum.

Une étude de Grasty *et al.* (2003) a conclu que l'ingestion de 25 mg/kg b.w. de SPFO par gavage oral au cours des 17 à 20^{ème} jours de gestation ou de 50 mg/kg de SPFO au cours des 19 et 20^{ème} jours de gestation est suffisante pour induire une mortalité de l'ensemble des petits, le facteur essentiel de décès étant l'inhibition de la maturation des poumons. Cependant, dans une étude ultérieure de Grasty *et al.* (2005), il n'a été possible d'établir le mécanisme conduisant à la mortalité des petits.

2.4.2 Ecotoxicité

Les données sur la toxicité environnementale du SPFO concernent essentiellement les organismes aquatiques, comme les poissons, les invertébrés et les algues, et les oiseaux.

Il est apparu que le SPFO présentait une toxicité aiguë modérée pour les poissons. La plus faible CL_{50} observée (96 heures) a été estimée à $4,7 \text{ mg/l}$ dans une étude où le poisson tête-de-boule (*Pimephales promelas*) a été exposé à du sel de lithium de SPFO. La plus faible concentration sans effet observé (CSEO), soit $0,3 \text{ mg/l}$, a été observée chez les *Pimephales promelas* après une exposition prolongée (42 jours) et était fondée sur la mortalité (OCDE, 2002). La plus faible CL_{50} (96 heures) pour les vertébrés aquatiques a été observée chez la crevette mycidacée (*Mysidopsis bahia*) pour laquelle elle a été estimée à $3,6 \text{ mg/l}$. La plus faible CSEO a été observée chez la *Mysidopsis bahia* à $0,25 \text{ mg/l}$ (OCDE, 2002).

Une étude de Macdonald *et al.* (2004) a signalé une CSEO à dix jours de $0,0491 \text{ mg/L}$ pour la croissance et la survie du moucheron aquatique (*Chironomus tentans*). Les auteurs ont conclu que le SPFO est de deux à trois fois plus toxique pour les chironomies que pour les autres organismes aquatiques, sans doute en raison d'une forme d'interaction avec l'hémoglobine, qui est présente à tous les niveaux de l'oxygène dissous (OD) dans les chironomies. Chez les daphnies, au contraire, l'hémoglobine n'est produite qu'en réaction à une baisse des niveaux d'LOD.

L'algue la plus sensible semble être l'algue verte *Pseudokirchnerilla subcapitata* avec une CI_{50} (96 heures, densité cellulaire) de $48,2 \text{ mg/L}$. Dans la même étude, il a été déterminé que la plus faible CSEO pour la *Pseudokirchnerilla subcapitata* était de $5,3 \text{ mg/L}$ (Boudreau *et al.*, 2003).

Des colverts et des colins de Virginie ont été exposés à du SPFO administré par voie alimentaire pendant 21 semaines et une diversité d'effets nocifs ont été examinés, y compris des variations dans le poids du corps et des organes des adultes, de la quantité de nourriture absorbée, de la fécondité et de la survie des petits. A une dose de 10 mg/kg de SPFO, les effets sur les colverts mâles (*Anas platyrhynchos*) consistaient notamment en une réduction de la taille des testicules et en une diminution de la spermatogenèse (3M, 2003b). A cette dose, les concentrations de SPFO dans le sérum et dans le foie étaient de $87,3 \text{ } \mu\text{g/mL}$ et $60,9 \text{ } \mu\text{g/g}$, respectivement (3M, 2004). Pour les colins de Virginie (*Colinus virginianus*), à une dose de 10 mg/kg administrée par voie alimentaire, des effets mineurs ont été observés chez les adultes (y compris une augmentation du poids du foie (femelles), une augmentation de l'incidence des testicules de petite taille (mâles) et une réduction de la survie des petits en pourcentage des œufs pondus. Pour les colins de Virginie femelles adultes, les concentrations dans le sérum étaient de $84 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$ (semaine 5, phase pré-reproductive) et de $8,7 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$ (semaine 21) et les concentrations dans le foie étaient de $4,9 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ (poids net); pour les colins de Virginie mâles adultes, les concentrations dans le sérum étaient de $141 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$ et les concentrations dans le foie de $88,5 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ (poids net) (3M, 2003c).

3 SYNTHÈSE DES INFORMATIONS

Le sulfonate de perfluorooctane (SPFO) est un anion entièrement fluoré, qui est généralement utilisé sous forme de sel dans certaines applications ou incorporé dans de plus grands polymères. Du fait de ses propriétés tensio-actives, il est depuis longtemps utilisé dans une large gamme d'applications, notamment les mousses extinctrices et pour assurer la résistance à l'huile, à l'eau, au gras et aux salissures. Le SPFO peut être formé par dégradation à partir d'un large groupe de substances apparentées, appelées précurseurs (voir définition plus haut).

En raison de leurs propriétés intrinsèques, le SPFO et les substances apparentées ont été utilisés dans une large gamme d'applications. Si par le passé, le SPFO et les substances apparentées ont été utilisés dans huit secteurs différents, comme indiqué dans la section 2.1.2 plus haut, l'utilisation actuelle dans les pays industriels est limitée à cinq secteurs, voir 2.1.2. On ne peut pas dire si cela vaut aussi pour l'utilisation au niveau mondial.

Le SPFO et les substances apparentées peuvent être rejetés dans l'environnement au niveau de leur fabrication, de leur utilisation dans les applications industrielles, de la consommation et de l'élimination des produits chimiques ou d'autres produits ou articles les contenant, après leur utilisation.

Le rythme et l'ampleur de la formation de SPFO à partir des produits chimiques connexes sont largement inconnus. L'absence de données rend très difficile l'estimation de la contribution nette de la transformation de chacune des substances apparentées aux concentrations environnementales de SPFO. Cependant, compte tenu de son extrême stabilité, le SPFO est vraisemblablement le produit de dégradation final de toutes ces substances.

Le SPFO est extrêmement persistant. Il n'a montré aucune dégradation dans les tests d'hydrolyse, de photolyse ou de biodégradation dans toutes les conditions environnementales testées. La seule condition connue où le SPFO peut se dégrader est l'incinération à haute température.

Pour ce qui est du potentiel de bioaccumulation, le SPFO répond aux critères de l'annexe D, étant donné que des concentrations très élevées ont été constatées dans les prédateurs des niveaux trophiques supérieurs, comme l'ours blanc, le phoque, l'aigle chauve et le vison. Sur la base des concentrations constatées dans leur proie, des degrés élevés de bioaccumulation ont été estimés pour ces prédateurs. Les facteurs de bioconcentration dans les poissons, bien que (plutôt) élevés, ne satisfont pas eux-mêmes aux critères numériques spécifiques. Cependant, en raison des propriétés du SPFO, qui se lie de préférence aux protéines dans des tissus non adipeux, l'application de critères numériques aux facteurs de bioconcentration ou de bioaccumulation, qui sont calculés sur la base des coefficients de partage dans les lipides, pourrait ne pas convenir pour le SPFO. Les fortes concentrations de SPFO trouvées dans les animaux arctiques, loin des sources anthropiques, sont tout à fait notables et alarmantes. Du SPFO a été décelé dans les biotes et les prédateurs des niveaux trophiques supérieurs, comme les poissons, les oiseaux ichthyophages, les visons et les biotes arctiques. En outre, on a constaté une accumulation de SPFO plus forte chez les espèces prédatrices, comme les aigles, que chez les oiseaux des niveaux trophiques inférieurs. Même avec les réductions de la production de SPFO par les principaux fabricants, la faune sauvage, notamment les oiseaux, pourrait continuer à être exposée à des substances persistantes et bioaccumulatives, comme le SPFO.

D'après les données disponibles, le SPFO satisfait au critère relatif au potentiel de propagation à longue distance. Les études de surveillance ont en effet fait apparaître un niveau très élevé de SPFO dans diverses parties de l'hémisphère nord. Il est particulièrement présent aussi dans le biote arctique, loin des sources anthropiques. Le SPFO satisfait également au critère spécifique concernant la demi-vie atmosphérique.

Le SPFO satisfait aux critères pour ce qui est des effets nocifs. Il a fait la preuve de sa toxicité à l'égard des mammifères dans des études à doses répétées avec une exposition sous-chronique et de faibles concentrations, ainsi que de sa toxicité en matière de reproduction pour le rat, la mortalité des petits intervenant peu après la naissance. Le SPFO est toxique pour les organismes aquatiques, la crevette mysidacée et le moucheron aquatique (*Chironomus tentans*) étant les organismes les plus sensibles.

Tableau 7. Caractéristiques du SPFO en tant que POP (études réalisées sur la base du sel de potassium de SPFO, sauf indication contraire).

Critère	Satisfait au critère (Oui/Non)	Remarque
Persistence	Oui	Extrêmement persistant. Pas de dégradation observée dans les tests chimiques ou biologiques
Bioaccumulation	Oui	Substance décelée à des concentrations très élevées dans les prédateurs des niveaux trophiques supérieurs. Facteur de bioamplification calculé hypothétique = 22 - 160. Facteur de bioconcentration dans les poissons = 2 796 - 3 100.
Potentiel de propagation à longue distance dans l'environnement	Oui	Demi-vie atmosphérique > 2 jours (valeur estimée sur la base de la demi-vie photolytique > 3,7 années)
Toxicité	Oui	Exposition sous-chronique : mortalité chez les singes à 4,5 mg/kg bw/jour. Toxicité pour la reproduction : mortalité chez les petits du rat à 1,6 mg/kg bw/jour. Toxicité aiguë pour la crevette mysidacée (<i>Mysidopsis bahia</i>) : CL ₅₀ (96 h) = 3,6 mg/L Toxicité aiguë pour le poissons tête-de-boule (<i>Pimephales promelas</i>): CL ₅₀ = 4,7 mg/L ¹

1 Le composé étudié était le sel de lithium de SPFO

Une analyse des quotients de risque, établissant un lien entre les expositions connues ou potentielles et les effets environnementaux nocifs connus ou potentiels, a été effectuée pour le SPFO afin de déterminer les risques pour la faune sauvage au Canada (Environnement Canada, 2006). Les résultats indiquent que les mammifères des niveaux trophiques supérieurs pourraient être menacés compte tenu des concentrations environnementales actuelles de SPFO.

Dans les analyses des quotients de risque pour l'ours blanc, on a constaté une concentration maximale d'exposition de 3,77 µg.g⁻¹ ww de foie chez les ours blancs du sud de la baie d' Hudson (fourchette de variation de 2,00 à 3,77 µg.g⁻¹, moyenne de 2,73 µg.g⁻¹ ww, Smithwick *et al.* 2005). Si l'on compare la concentration de SPFO de 3,77 µg.g⁻¹ ww dans le foie des ours blancs avec une valeur critique de toxicité de 40,8 µg.g⁻¹ ww pour les effets histopathologiques dans le foie des rats (étude de deux années, Covance Laboratories, Inc. 2002), la différence ne correspond qu'à un facteur de 10. En utilisant un facteur

d'application de 100², comme cela a été fait dans le Rapport canadien sur l'évaluation écologique, un quotient de risque de 9,2 a été calculé, alors que les valeurs supérieures à l'unité indiquent qu'il y a un risque. On a aussi calculé d'autres quotients de risque, étant donné l'étendue des paramètres toxicologiques figurant dans d'autres études sur les rats et les singes, mais avec la même concentration d'exposition maximale chez l'ours blanc du sud de la baie d'Hudson; ces quotients de risque étaient compris entre 2,1 et 19.

Les concentrations mesurées chez l'ours blanc de l'Arctique canadien comptent parmi les plus élevées chez les ours blancs du monde entier, mais on ne considère pas que ces concentrations d'exposition soient anormales, étant donné qu'on a noté des concentrations semblables chez des ours blancs d'autres régions de l'Amérique du Nord et de l'Arctique européen et des concentrations supérieures chez d'autres espèces fauniques à l'échelle mondiale, comme on l'a vu plus haut.

Les quotients de risque ont aussi été calculés pour plusieurs espèces aviaires indigènes du Canada, y compris un grand nombre d'oiseaux ichthyophages et d'espèces migratrices. Les valeurs des quotients de risque sont soit supérieures à l'unité soit voisines de celle-ci, ce qui indique une possibilité d'effets nocifs aux concentrations observées chez les espèces indigènes, notamment les espèces migratrices (Environnement Canada, 2006).

4 CONCLUSION

Le SPFO est une substance synthétique d'origine anthropique non présente à l'état naturel. On peut donc conclure que la présence de SPFO et de ses précurseurs dans l'environnement est le résultat d'activités menées par l'homme et que le SPFO décelé dans les zones reculées, loin des sources possibles, y est présent du fait d'une propagation à longue distance dans l'environnement. Si les précurseurs peuvent être dégradés en SPFO, le SPFO lui-même est extrêmement persistant dans tous les milieux et peut se bioaccumuler et se bioamplifier dans les mammifères et les oiseaux ichthyophages.

L'arrêt volontaire de la production de SPFO par le principal producteur aux États-Unis a permis de réduire l'utilisation actuelle des substances apparentées au SPFO. Toutefois, on peut supposer que cette substance continue d'être produite dans certains pays et qu'elle continue d'être utilisée dans un grand nombre d'entre eux. Étant donné les propriétés inhérentes du SPFO³ ainsi que de la mise en évidence de concentrations environnementales effectives ou potentielles pouvant dépasser les niveaux d'effets pour certains biotes des niveaux trophiques supérieurs, comme les oiseaux ichthyophages et les mammifères; compte tenu de la présence généralisée de SPFO dans les biotes, y compris dans des zones reculées; et eu égard au fait que les précurseurs du SPFO peuvent contribuer à la présence globale de SPFO dans l'environnement, il est conclu que le SPFO risque, compte tenu de son transport sur de longues distances dans l'environnement, d'avoir d'importants effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine, justifiant une action mondiale.

² On a utilisé un facteur d'application de 100 pour l'extrapolation des conditions en laboratoire aux conditions sur le terrain et pour les variations intra-espèces et inter-espèces de la sensibilité ainsi que de l'extrapolation du niveau d'effet observé à une concentration sans effet observé.

³ Une décision visant l'inclusion des précurseurs du SPFO a été différée en attendant que le Comité évalue les informations demandées en vertu de l'annexe F.

Références:

- 3M, 1999. The science of organic fluorochemistry.
- 3M, 2000. Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects (AR226-0545). 3M Company, St Paul, MN.
- 3M, 2001a. Analytical laboratory report, determination of the presence and concentration of PFOS, PFOSA, PFOSAA, EtFOSE-OH, M556 and PFOSEA in serum and liver samples of Crl:CD(SD) IGS BR rats exposed to N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol. 3M Environmental Laboratory Report No. Tox-001, Laboratory Request No. U2103, 3M Reference No. T-6316.1
- 3M, 2001b. Analytical laboratory report, determination of the presence and concentration of PFOS, PFOSA, PFOSAA, EtFOSE-OH, M556 and PFOSEA in serum and liver samples of Crl:CD(SD) IGS BR rats exposed to N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol. 3M Environmental Laboratory Report No. Tox-002, Laboratory Request No. U2104, 3M Reference No. T-6316.1
- 3M, 2002. Final report, perfluorooctanesulfonate, potassium salt (PFOS): A flow-through bioconcentration test with bluegill (*Lepomis macrochirus*). Project Number 454A-134. Study conducted for 3M. Wildlife International Ltd., St. Paul, MN.
- 3M, 2003a. Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. Prepared by 3M Company, with J Moore (Hollyhouse Inc.), J Rodericks and D Turnbull (Environ Corp.) and W Warren-Hicks and Colleagues (The Cadmus Group, Inc.). August 2003.
- 3M, 2003b. Final Report PFOS: A Pilot Reproduction Study with the Mallard Wildlife International, Ltd. Project Number: 454-108. US EPA OPPT AR226-1738
- 3M, 2003c. Final Report PFOS: A Reproduction Study with the Northern Bobwhite Wildlife International, Ltd. Project Number: 454-108. US EPA OPPT AR226-1831.
- 3M, 2004. Final Report: PFOS – A Dietary LC50 Study with Mallard. Wildlife International Ltd., Project No. 454-102. US EPA OPPT AR226-1735.
- 3M, 2000. Final report, Sulfonated Perfluorochemicals: U.S. Release Estimation -1997. Part 1: Life-cycle Waste Stream Estimates.
- Ankley G.T., Kuehl D.W., Kahl M.D., Jensen K.M., Linnum A., Leino R.L., Villeneuve D.A., 2005. Reproductive and developmental toxicity and bioconcentration of perfluorooctanesulfonate in a partial life-cycle test with the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ Toxicol Chem.* **24** (9):2316-24.
- Berglund M., Personal communication. Institute of Environmental Medicine, Karolinska Institutet.
- Bossi R., Riget F.F., Dietz R., Sonne C., Fauser P., Dam M., Vorkamp K., 2005a. Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. *Environ Pollut.* **136** (2): 323-9.
- Bossi, R.; Riget, F. F.; Dietz, R., 2005b. Temporal and spatial trends of perfluorinated compounds in ringed seal (*Phoca hispida*) from Greenland. *Environ. Sci. Technol.* **39**:7416-7422
- Boudreau, T.M., Sibley, P.K., Mabury, S.A., Muir, D.C.G. and Solomon, K.R., 2003a. Laboratory evaluation of the toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **44**, 307-313.
- Boulanger B., Vargo J., Schnoor J.L., and Hornbuckle K.C., 2004. Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water. *Environ Sci Technol.* **38** (15): 4064-4070.
- Butt, C.M., Stock, N.L., Mabury, S.A., Muir, D.C.G. and Breune, B.M., 2005. Spatial and temporal trends of perfluorinated alkyl substances in ringed seals and seabirds (Northern fulmar and Thick-billed Murre) from the Canadian Arctic. Presentation at the International Symposium on Fluorinated Alkyl Organics in the Environment. Toronto, Ontario, Canada, August 18-20.
- Caliebe, C., Gerwinski, W., Hühnerfuss, H. and Theobald, N., 2004. Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the Water of the North Sea. *Organohalogen compounds* **66**: 4074-4078

- Christian, M.S., Hoberman, A.M., and York, R.G. 1999. Combined Oral (Gavage) Fertility, Developmental and Perinatal/Postnatal Reproduction Toxicity Study of PFOS in Rats. Argus Research Laboratories, Inc. Protocol Number: 418-008, Sponsor Study Number: 6295.9, (8EHQ-0200-00374).
- Covance Laboratories, 2002a. Final report: 104-week dietary chronic toxicity and carcinogenicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS; T-6295) in rats. Study No. 6239-183, Madison, Wisconsin.
- Covance Laboratories, 2002b. 26-week capsule toxicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS T-6295) in cynomolgus monkeys. #6329-223.
- D'eon J.D., Hurley M.D., Wallington T.J. and Mabury S.A. 2006. Atmospheric Chemistry of N-methyl Perfluorobutane Sulfonamidoethanol, C₄FSO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH: Kinetics and Mechanism of Reaction with OH, *Environmental Science and Technology*, Vol. 40, No. 6, pp 1862-1868.
- Dimitrov, S., Kamenska V., Walker J.D., Windle W., Purdy R., Lewis M. and Mekenyan O., 2004. Predicting the biodegradation products of perfluorinated chemicals using CATABOL, SAR and QSAR. *Environ. Res.* 15(1): 69–82.
- Dinglasan-Panlilio M.J.A. and Mabury S.A., 2006, Significant Residual Fluorinated Alcohols Present in Various Fluorinated Materials, *Environmental Science and Technology*, 40(5):1447-1453. Environment Agency, 2004. Environmental Risk Evaluation Report: (PFOS). D Brooke, A Footitt, T A Nwaogu. Research Contractor: Building Research Establishment Ltd. Risk and Policy Analysts Ltd
- Environment Canada, 2006. Environmental Screening Assessment Report on Perfluorooctane Sulfonate, Its Salts and Its Precursors that Contain the C₈F₁₇SO₂ or C₈F₁₇SO₃ Moiety.
- European Union, 2006. Restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonate. European Parliament legislative resolution on the proposal for a directive of the European Parliament and of the Council relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates (amendment of Council Directive 76/769/EEC) (COM (2005)0618 – C6 – 0418/2005 – 2005/0244(COD)).
- Fire Fighting Foam Coalition, 2004. "Estimated Quantities of Aqueous Film Forming Foam (AFFF) in the United States". Prepared by Robert L. Darwin and available in the US electronic docket system, www.regulations.gov, at document number EPA-HQ-OPPT-2003-0012-0714
- Furdui, V., Crozier, P., Marvin, C., Reiner, E., Wania, F., and Mabury, S., 2005. Temporal Study of Perfluorinated Alkyl Substances in Niagara River Suspended Sediments. Presentation at SETAC 2005, Baltimore, Maryland, November 2005.
- Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Env. Sci. Tech*, 35, 1339 – 1342.
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001a. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in marine mammals. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001b. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish-eating water birds. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001c. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish tissues. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001d. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in mink and river otters. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, JP and Kannan, K (2001e). Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in oyster, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and Chesapeake Bay. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Newsted, J.L., 2001. Selected Fluorochemicals in the Decatur, Alabama Area. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A.

- Giesy, J.P. and K. Kannan., 2002. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.* **36**: 147A–152A.
- Goldenthal, E.I., Jessup, D.C., Geil, R.G. and Mehring, J.S., 1978a. Ninety-day Subacute Rhesus Monkey Toxicity Study. Study No. 137-092, International Research and Development Corporation, Mattawan, MI. FYI-0500-1378.
- Goldenthal, E.I., Jessup, D.C., Geil, R.G., Jefferson, N.D. and Arceo, R.J., 1978b. Ninety-day Subacute Rat Study. Study No. 137-085, International Research and Development Corporation, Mattawan, MI. FYI-0500-1378
- Grasty, R.C., Grey, B.E., Lau, C.S., Rogers, J.M., 2003. Prenatal Window of Susceptibility to Perfluorooctanesulfonate-Induced Neonatal Mortality in the Sprague-Dawley Rat. *Birth Defects Research (Part B)*: **68**, 465 – 471.
- Grasty R.C., Bjork J.A., Wallace K.B., Lau C.S., Rogers J.M., 2005. Effects of prenatal perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure on lung maturation in the perinatal rat Birth Defects Res B Dev Reprod Toxicol. **74** (5) 405-16. Erratum in: *Birth Defects Res (Part B). Dev Reprod Toxicol.* **2006 Feb**;77(1):87.
- Gulkowska, A., Falandysz, J., Taniyasu, S., Bochentyn, I., So, M.K., Yamashita, N., 2005. Perfluorinated chemicals in blood of fishes and waterfowl from the Gulf of Gdansk, Baltic Sea. Presentation at International Symposium on Fluorinated Organics in the Environment, Toronto, Ontario, Canada, August 18-20, 2005.
- Hekster, F.M., P. de Voogt, A.M., Pijnenburg C.M and Laane R.W.P.M., 2002. Perfluoroalkylated substances — aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043. Prepared at the University of Amsterdam and RIKZ (The State Institute for Coast and Sea), July 1, 2002. 99 pp.
- Hoff, P.T, Scheirs, J., Van de Vijver, K., Van Dongen, W., Esmans, E.L, Blust, R., De Coen, W., 2004. Biochemical Effect Evaluation of Perfluorooctane Sulfonic Acid-Contaminated Wood Mice. *Environmental Health Perspectives*, **112** (6):681 – 686.
- Holmström K. E., Järnberg U. and Bignert A., 2005. Temporal Trends of PFOS and PFOA in Guillemot Eggs from the Baltic Sea, 1968 – 2003. *Env. Sci. Tech.*, **39** (1):80-84.
- Holmström K.E., Järnberg, U., Berggren, D., Johansson, C., Balk, L., 2003. Perfluorooctane sulfonate concentrations in Swedish urban and background fish samples. (abstract).
- Hohenblum, P., Scharf, S. and Sitka, A., 2003. Perfluorinated anionic surfactants in Austrian industrial effluents. *Vom Wasser*, **101**:155-164.
- Houde, M., Bujas, T.A.D., Small, J., Wells, R., Fair, P., Bossart, G.D., Solomon, K.R., and Muir, D.C.G., 2006. Biomagnification of Perfluoroalkyl Compounds in the Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Food Web. *Environ. Sci. Technol.*, **40** (13), 4138 -4144, 2006 (Web release date: May 25, 2006)
- Jones P.D., Hu W., De Coen W., Newsted J.L. and Giesy J.P., 2003. Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ Toxicol Chem.* **22**(11):2639-49.
- Kannan, K. and Giesy, J.P., 2002a. Global distribution and bioaccumulation of perfluorinated hydrocarbons. *Organohalogen Compounds*, **59**:267-270.
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S. and Giesy, J.P., 2002b. Perfluorooctanesulfonate and related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas *Environ. Sci. Technol.*, **36**:3210 – 3216.
- Kannan K., Tao L., Sinclair E., Pastva S.D., Jude D.J. and Giesy J.P., 2005. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. *Arch Environ Contam Toxicol.* **48** (4): 559-66.
- Kerstner-Wood, C., Coward, L. and Gorman, G., 2003. Protein Binding of perfluorbutane sulfonate, perfluorohexanesulfonate, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate to plasma (human, rat, monkey), and various human-derived plasma protein fractions. Southern Research Corporation, Study 9921.7. Unpublished report. Available on USEPA Administrative Record AR-226.

- Kärrman A., Van Bavel, B., Hardell, L., Järnberg, U., and Lindström, G., 2004. Perfluoroalkylated compounds in whole blood and plasma from the Swedish population. Report to Swedish EPA, HÄMI 215 0213, dnr 721-4007-02 Mm.
- Kärrman A., Mueller J.F., van Bavel B., Harden F., Toms L-M. L. and Lindström G., 2006. Levels of 12 Perfluorinated Chemicals in Pooled Australian Serum, Collected 2002-2003, in Relation to Age, Gender, and Region. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3742-3748
- Loewen M., Halldorson T., Wang F., Tomy G., 2005. Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada. *Env. Sci Tech.* 39 (9) 2944-51.
- Luebker D.J., Case M.T., York R.G., Moore J.A., Hansen K.J. and Butenhoff J.L., 2005. Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats. *Toxicology.* 215 (1-2): 126-48.
- Luebker D.J., Hansen K.J., Bass N.M., Butenhoff J.L. and Secat A.M., 2002. Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology*, 15 (3): 175-85.
- MacDonald, M.M., Warne, A.L., Stock, N.L., Mabury, S.A., Solomon, K.R. and Sibley, P.K., 2004. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to *Chironomus tentans*. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 23 (9): 2116-2123
- Martin, J.W., Muir, D.C.G., Moody, C.A., Ellis, D.A., Kwan, W.C., Solomon, K.R., and Mabury, S.A., 2002. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 74, 584-590
- Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R. and Muir D.C.G., 2003. Bioconcentration and Tissue Distribution of Perfluorinated Acids in Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*). *Env. Tox. Chem.*, 22 (1), 196-204.
- Martin, J.W., Smithwick, M.M., Braune, B.M., Hoekstra, P.F., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A., 2004a. Identification of long chain perfluorinated acids in biota from the Canadian arctic. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 373-380.
- Martin J.W., Whittle D.M., Muir D.C.G., and Mabury S.A., 2004b. Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.*: 38, 5379-5385.
- MPCA, 2006. Investigation of perfluorochemical contamination in Minnesota: Phase one Report to Senate Environment Committee. Minnesota Pollution Control Agency.
- Moody C.A., Hebert G.N., Strauss S.H. and Field J.A., 2003. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J Environ. Monit.*, 5:341-345.
- Morikawa A, Kamei N, Harada K, Inoue K, Yoshinaga T, Saito N, and Koizumi A., 2005. The bioconcentration factor of perfluorooctane sulfonate is significantly larger than that of perfluorooctanoate in wild turtles (*Trachemys scripta elegans* and *Chinemys reevesii*): An Aii river ecological study in Japan. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* Jul 22; [Epub ahead of print]
- Newsted J.L., Jones P.D., Coady K. and Giesy, J.P., 2005. Avian Toxicity Reference Values for Perfluorooctane Sulfonate. *Environ Sci Technol.* 139(23):9357-62.
- OECD, 2002. Co-operation on Existing Chemicals - Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, November 21, 2002.
- OSPAR (2002). Grouping of Perfluorinated Substances, Presented by the United Kingdom and Sweden, at the Meeting of the Working Group on Priority Substances (SPS), Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-east Atlantic (OSPAR), Arona, October 21-25.
- Posner S. (IFP-research), Järnberg U. (Institute of Applied Environmental Research). Personal communication.

RIKZ, 2002. Perfluoroalkylated Substances - Aquatic Environmental Assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002.043.

RPA and BRE, 2004. Risk & Policy Analysts Limited in association with BRE Environment, Perfluorooctane Sulfonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks, Final Report prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales.

SIA, 2006. Note to the Secretariat of the Stockholm Convention by Chuck Fraust, Semiconductor Industry Association, USA.

Shoeb M., Harner T., Ikonomonu M. and Kannan K., (2004). Indoor and Outdoor Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environmental Science and Technology*, Vol. 38(5):1313-1320.

Sinclair E., Mayack D.T., Roblee K., Yamashita N. and Kannan, K., 2006. Occurrence of Perfluoroalkyl Surfactants in Water, Fish, and Birds from New York State. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 50: 398-410.

Smithwick M., Mabury S.A., Solomon K., Sonne C., Martin J.W., Born E. W., Dietz R., Derocher A.E., Letcher R.J., Evans T.J., Gabrielsen G., Nagy J., Stirling I., Taylor M. and Muir D.C.G., 2005. Circumpolar study of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*). *Environmental Science and Technology* 39: 5517-5523.

Stock N.L., Lau F.K., Ellis D.A., Martin J.W., Muir D.C.G. and Mabury S.A., 2004. Perfluorinated Telomer Alcohols and Sulfonamides in the North American Troposphere. *Environmental Science and Technology*, Vol. 38(4):991-996. Swedish EPA, 2004. Slutligt PM för screening av perfluorerade ämnen.

Taniyasu S., Kannan K., Horii Y. and Yamashita N., 2002. The first environmental survey of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related compounds in Japan. *Organohalogen Compounds*, 59:311-314.

Tomy G.T., Budakowski W., Halldorson T., Helm P.A., Stern G. A.; Freisen K.; Pepper K., Tittlemier S. A. and Fisk A. T., 2004a. Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web. *Environ.Sci Technol.*, 38, 6475-6481

Tomy G. T., Tittlemier S. A., Palace V. P., Budakowski W. R., Braekevelt E., Brinkworth, L. and Friesen K., 2004b. Biotransformation of *N*-ethyl perfluorooctanesulfonamide by rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*) liver microsomes. *Environ. Sci. Technol.* , 38, 758-762

US-EPA, 2002. Perfluorooctyl Sulfonates-Proposed Significant New Use Rule. 40 CFR 721, U.S. Federal Register: Vol 67 (No 47), March 11, 2002.

US-EPA, 2006. PFAS -Proposed Significant New Use Rule, 40CFR721. U.S. Federal Register: Vol 71 (No 47), March 10, 2006.

WWF, 2005. Generation X, results of WWF's European family biomonitoring survey.

Yamashita N., Kurunthachalam K., Taniyasu S., Horii Y., Petrick G., and Gamo, T., 2005. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 51: 658-668