

// DOSSIER : LES POLLUANTS ÉMERGENTS

PRISE EN COMPTE DES POLLUTIONS AUX PFAS DANS LES "ÉTUDES SSP" RETOURS D'EXPÉRIENCE ET POINTS D'ATTENTION.

Compte tenu de la multiplicité des activités et usages qui sont à l'origine de la présence des PFAS dans l'environnement et de leurs propriétés, la prise en compte de ces molécules requiert une attention spécifique aux différentes étapes de la démarche des études SSP. A travers un exemple, TAUW présente un retour d'expérience concernant le schéma conceptuel, le diagnostic et l'interprétation des résultats analytiques.

LES PFAS : PLUSIEURS MILLIERS DE MOLÉCULES AUX USAGES INDUSTRIELS ET DOMESTIQUES

Les PFAS, ou substances per- et polyfluoroalkylées, constituent une famille de plus de 4 500 molécules organiques. Elles varient de par la taille de leur chaîne carbonée, leur groupement fonctionnel (acide, alcool, sulfonique, etc.) et le nombre d'atomes de fluor (Figure 1).

Les PFAS sont utilisés pour leurs propriétés déperlantes, de réduction des frottements et de l'adhérence pour des applications industrielles ou de la vie courante. On les retrouve dans de nombreuses activités industrielles (chimie, plasturgie, traitement de surface des métaux, etc.), d'application dans les produits de consommation (textile, papier / carton, fluides frigorifiques, emballages alimentaires, etc.) ou d'usage professionnel (mousses incendie, résines et peintures, etc.).

Les PFAS polymères sont résistants au UV, aux agents chimiques et à la chaleur. Les PFAS amphiphiles (qui combinent une chaîne alkyle fluorée et un groupe fonctionnel hydrophile) tels que le PFOS et le PFOA sont d'excellents tensioactifs, utilisés dans de nombreux processus industriels.

Utilisées depuis les années 1950 mais considérées très récemment comme POP (pour le PFOA et le PFOS), ces substances qui se dégradent difficilement dans

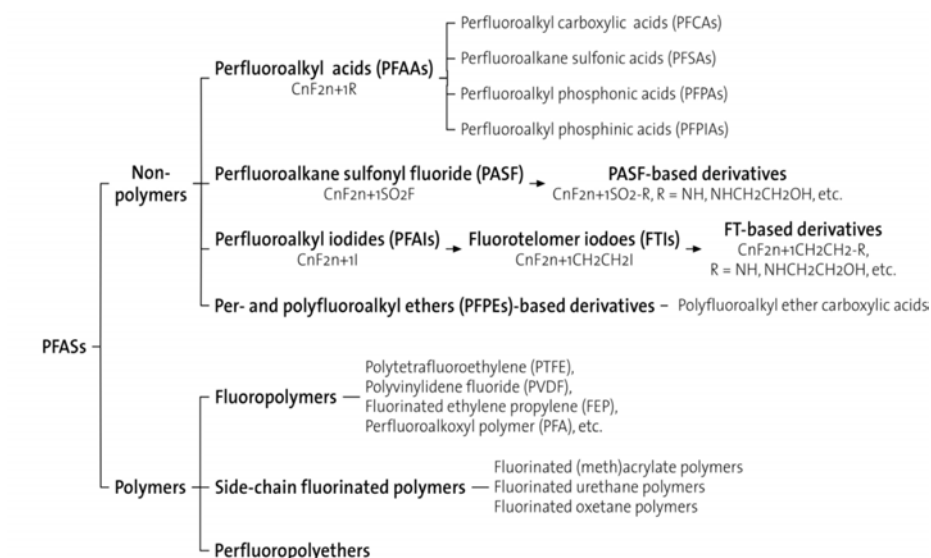


Figure 1 : Classification des substances per- et polyfluoroalkylées [1]

l'environnement sont présentes dans tous les compartiments de l'environnement (sol, sédiments, eau, biote, flore, etc.) et de la chaîne trophique jusqu'à l'homme.

Malgré des réglementations et des programmes internationaux de remplacement de certains PFAS, la quantité mondiale produite continue de croître.

Les efforts de substitution ont conduit à l'utilisation de molécules (GenX, PFBS, cf. Figure 2) dont la toxicité ou le devenir dans l'environnement sont moins connus.

Certains PFAS employés sont des précurseurs : ils se dégradent en PFAS à chaîne courte.

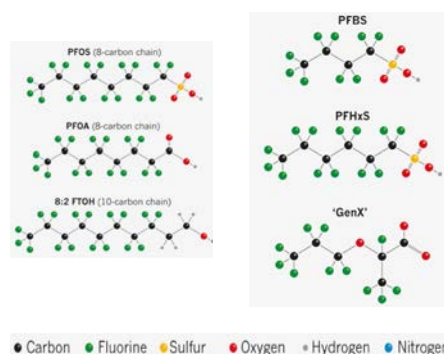


Figure 2 : Exemple de molécules appartenant à la famille des PFAS [2]

LE SCHÉMA CONCEPTUEL : QUELS PFAS POUR QUELLES ACTIVITÉS, QUELS MODES DE DISPERSION ET VECTEURS, OÙ RECHERCHER LES PFAS ?

Sur la plateforme industrielle étudiée, plusieurs origines de PFAS ont été identifiées (Figure 3) :

- Activités historiques liées aux procédés industriels (fuites chroniques) et gestion des rejets aqueux (station de traitement),
- Zone d'entraînement des pompiers du site, extinction d'incendies : PFAS présents dans les fluides incendie (récupération vers la station de traitement et infiltration dans le sol).

Les PFAS introduits dans le milieu souterrain sont essentiellement piégés par les mécanismes de sorption sur la fraction minérale des sols et la matière organique, à l'interface air-eau (zone non saturée et zone de battement) ainsi qu'à l'interface NAPL-eau lorsque celle-ci existe (zones d'incendie notamment). Ces mécanismes concourent à des facteurs de retard élevés (>10 à >1000 selon les cas [3]), générant une émission pérenne dans le temps.

Les PFAS à chaîne courte (<C8) sont plus mobiles ; certaines molécules, appelées « précurseurs » (télomères polyfluorés par exemple), se décomposent en d'autres PFAS. Enfin, des processus de biodégradation (défluoruration réductrice [4]) peuvent contribuer à une atténuation naturelle lente de certains PFAS (PFOS et PFOA notamment).

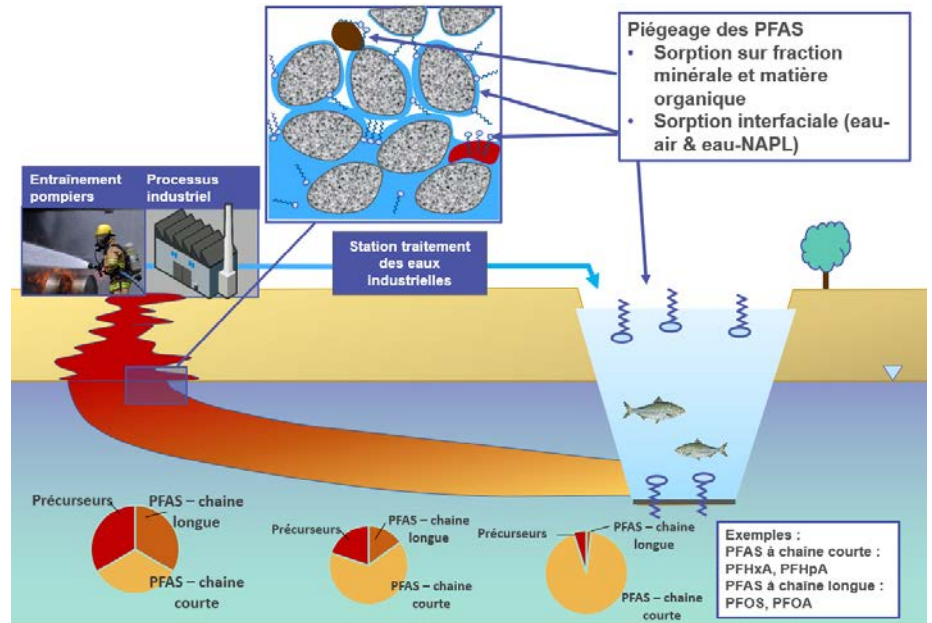


Figure 3 : Schéma conceptuel du site d'étude

Les PFAS étant présents dans une grande variété de produits industriels comme de consommation, il est important de tenir compte des activités environnantes pouvant aussi être à l'origine d'émission de PFAS. Ont été identifiés dans un rayon de plusieurs km autour du site des industries (textile, aéroport), des équipements publics (casernes de pompiers, incinérateur, station d'épuration) et des zones ayant subi des incendies par le passé.

Appréhender les zones d'impact potentiel du site et des activités périphériques permet d'une part de dissocier les contributions potentielles de chaque « source » et d'autre part de définir la distance nécessaire afin de prélever des échantillons représentatifs d'un état dit « témoin » local.

La modélisation des panaches de polluants potentiellement rejetés par les activités (dispersions en nappe ou atmosphériques) peut servir d'aide à la décision mais nécessite des informations fiables quant

aux activités générant ces émissions.

Dans le cadre de l'étude, les données historiques ont servi à établir différents scénarios d'émission de PFAS afin de délimiter les zones d'impact probable et de guider les programmes d'investigations pour évaluer l'impact potentiel hors site. Il est en revanche plus difficile de modéliser la contribution des sources extérieures au site car les données peuvent manquer.

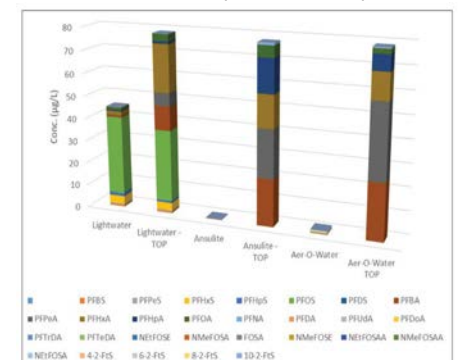


Figure 5 : PFAS détectés dans différentes formulations de mousses incendies (composition relative), comparaison entre un dosage par la méthode traditionnelle et par la méthode « TOPA »

Dans le cadre de l'étude historique, les bases de données nationales ADES et NAIADES permettent un premier screening : certains PFAS détectés dans les milieux naturels à proximité du site n'étaient pas utilisés dans les process industriels étudiés, indiquant une probable origine externe au site. (Figure 4)

Les études existantes à ce jour ne permettent pas de relier directement les molécules à certaines activités, d'autant plus que les compositions de certaines formulations, comme celles des mousses incendies, diffèrent au cours du temps et selon les fournisseurs (Figure 5).

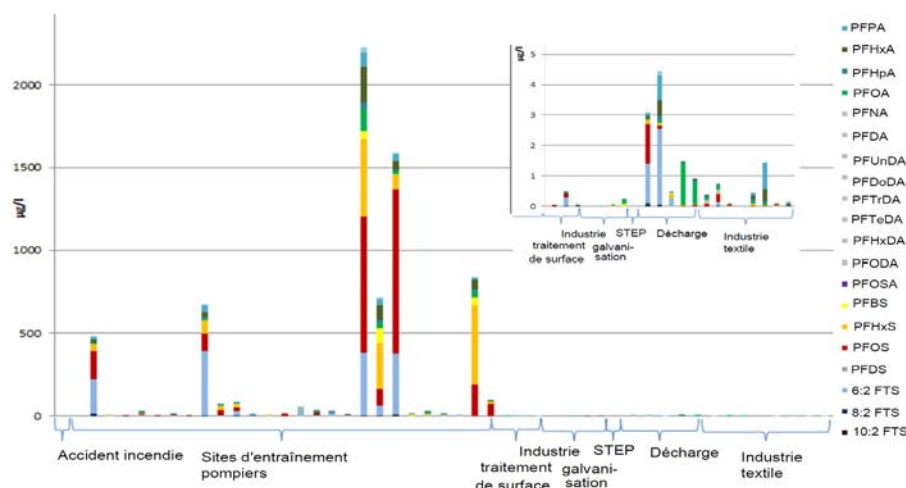


Figure 4 : PFAS détectés dans la nappe au droit de diverses activités industrielles en Flandres [6]

DIAGNOSTICS ET INTERPRÉTATION : QUELLES PRÉCAUTIONS POUR LE PRÉLÈVEMENT ET L'ANALYSE, QUELLES VALEURS DE COMPARAISON ?

Lors de l'échantillonnage, la présence potentielle de PFAS dans de nombreux outils de prélèvement utilisés lors d'études de sites et sols pollués impose d'éviter certains produits lorsqu'il s'agit de prélever les matrices afin d'éviter les "faux positifs" : vêtements imperméables (préférer des bottes en PVC et des tissus en coton), tuyaux de prélèvement en PTFE (préférer des matériaux en HDPE ou silicone), les produits de protection (crèmes solaires, etc.) et la manipulation des matériaux traités (cartons, "ice-packs", etc.). L'usage de lubrifiants perfluorés pour le forage doit aussi être proscrit. La communication de ces précautions doit s'étendre à d'éventuels sous-traitants.

De par leurs propriétés tensio-actives, la plupart des PFAS se répartissent majoritairement au niveau des interfaces physiques : eau / air (frange capillaire et zone de battement de nappe, frange superficielle des eaux de surface), eau / sédiment en fond de cours d'eau, interface huile / eau / air (hydrocarbures flottants, incendies). **C'est donc aux interfaces qu'il convient de prélever pour détecter les principales zones d'impact en PFAS.**

La majorité des « packs analytiques » proposés par les laboratoires recouvrent plusieurs dizaines de molécules avec des Limites de Quantification (LQ) de l'ordre du µg/kg dans les sols et du ng/L dans les eaux [5]. Ces faibles LQ et la présence ubiquitaire des PFAS dans de nombreux matériaux et produits imposent de comparer les résultats d'analyse aux valeurs de bruit de fond (témoin) existantes afin de conclure sur la présence d'un impact lié au site d'étude (Tab. 1).

La directive européenne de 2020 [12], applicable dès 2026, régle les PFAS dans les eaux de consommation : 0,1 µg/L pour la somme de 20 PFAS considérés comme préoccupants et 0,5 µg/L pour la totalité des PFAS (sans fournir la liste des molécules à considérer ni la technique analytique à utiliser). **Depuis 2015, l'Anses propose les concentrations maximales de 0,075 µg/L en PFOA et 0,18 µg/L en PFOS dans les eaux de boisson** [13]. Au sein de l'Europe, les concentrations limites sont très variées : 30 à 530 ng/L pour le PFOS, 3 à 10 000 ng/L pour le PFOA, et 100 à 900 ng/L pour la somme de 13 PFAS retenus (cf. Tab. 2).

	PFOS	PFOA	PFPeA	PFPS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFHpS	PFBA	PFBS
Allemagne	0,1	0,1	3	6	6	0,1	0,3	0,3	10	6
Danemark	0,006	0,003	∑(PFBS, PFHxS, PFOSA, 6:2 FTS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFNA, PFDA, PFOA, PFOS) < 0,1*							
Italie	0,03	0,5	∑(PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFNA, PFDeA, PFUnA, PFDoA) < 0,5*						0,5	0,5
Pays-Bas	0,53	0,0875								
Royaume- Uni	0,3	10								
Suède	∑(PFBS, PFHxS, PFOS, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, 6:2FTSA, PFBA, PFNA, PFDA) < 0,9 (consommation eau interdite) ou 0,09 (actions correctives)*									

* PFNA, PFDeA, PFUnA, PFDoA, 6:2FTS/A, PFDA n'ont pas de valeurs limite en dehors des sommes
Tab. 2 : exemples de valeurs limites des PFAS dans les eaux de boisson dans certains états membres de l'EU [13] – valeurs qui pourront être modifiées suite à la directive [12]

Dans les eaux de surface, seul le PFOS présente une norme de qualité environnementale (NQE à 0,65 ng/L) et une concentration maximale admissible (CMA à 36 µg/L) [14]. Peu de valeurs encadrent les autres types d'eaux (baignade, pêche, souterraines). Concernant le milieu sol, les Etats-Unis, les Pays-Bas, le Danemark, l'Australie et la Norvège ont publié des valeurs limites en considérant différents scénarios d'usage ou de valorisation des sols contaminés : bruit de fond, exposition directe (ingestion), protection des eaux souterraines, utilisation en agriculture, etc.

Il est possible que ces valeurs soient revues suite à la publication récente de VTR plus restrictives par l'EFSA [4,4 ng/kg/semaine pour la somme des PFOA, PFNA, PFHxS et PFOS] [15]. A titre d'illustration sur l'impact

de ces nouvelles VTR, une étude de risques sanitaires conduite récemment aux Pays-Bas a conclu à la recommandation de ne pas consommer les produits du potager, pour les riverains habitant dans un rayon d'un kilomètre autour du site industriel.

En complément des « packs analytiques » ciblant quelques dizaines de molécules, des méthodes émergent afin de doser la « somme des PFAS » ou de cibler certains groupes : méthode « AOF » (Adsorbable Organic bound Fluor) dosant la somme des

composés organiques fluorés, méthode « TOPA » (Total Oxidisable Precursor Analysis) dosant les précurseurs. Cette dernière méthode est adaptée aux pollutions liées aux fluides incendie, certaines formulations pouvant contenir plus de 50% de précurseurs (Figure 5).

La prise en compte des PFAS dans les études SSP est relativement récente et nécessite de maîtriser les spécificités de ces molécules pour les différentes étapes allant de l'étude documentaire au schéma conceptuel en passant par le diagnostic (matériaux et méthodes d'échantillonnage, méthode analytique et choix de liste de molécules) : large famille de substances, pour la plupart tensioactives, large spectre d'utilisations industrielles et domestiques, comportements et mélanges complexes.

Héloïse THOUÉMENT (TAUW)
Sébastien KASKASSIAN (TAUW)

	France		Référence
Eau superficielle	0,19 µg/L	Maximum, somme des PFAS	[7]
Eau souterraine	0,01 à 0,13 µg/L	Maximum mesuré, PFOA, PFOS, PFHxS	[8]
Sol superficiel	0,2 à 3,2 µg/kg	Gamme mesurée en région parisienne, somme des PFAS	[9]
Sédiment	25 µg/kg	Maximum, somme des PFAS	[8]
Europe			
Sol superficiel	PFOS : 1,4 µg/kg PFOA : 1,9 µg/kg	Bruits de fond mesurés aux Pays Bas, retenus comme valeurs réglementaires	[10]
Eau superficielle	0,1 à 1,3 µg/L	Maximum des PFAS les plus courants - Europe	[11]

Tab. 1 : synthèse des valeurs de bruit de fond dans différents milieux en France et en Europe

*[Cliquez ICI](#) pour la bibliographie de l'article