



AGROLAB GROUP
Your labs.Your service

**Identification en routine des PFAS dans l'eau
et les sols et les pistes de traitements**
12 octobre 2023

X.BUTTEUX – Responsable Commerciale
X.GAGNOUX – Responsable Technique

30 MN POUR EN SAVOIR « + »

LEUR HISTOIRE **1**

DEFINITION ET
UTILISATION **2**

IDENTIFICATION ET
DANGER **3**

4 ANALYSES DE ROUTINE

5 PISTE DE TRAITEMENT



1. UNE HISTOIRE DE PFAS

Quelques dates

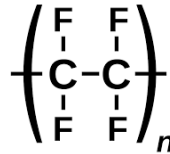
Procédés

LEUR HISTOIRE



1938 - 1ère Synthèse

Roy Plunkett, synthétise accidentellement une molécule organique fluorée : le PTFE



1956 - Scotchgard®

Antitache, dont le PFOS est un ingrédient clé.

Fabriqué à partir du PFOA, le PTFE est commercialisé sous la marque Teflon®.

1949 – Naissance du Teflon®

Fabrication à partir du PTFE, propriété d'étanchéité

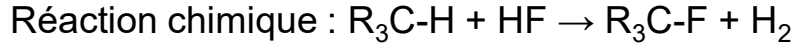
1970 - Goretex®

LEUR HISTOIRE

Comment sont synthétisés les PFAS ?

La synthèse industrielle a commencé au début des années 50-60, selon deux méthodes principales :

- **la fluoration électrochimique (ECF) – 1940 ;**



METHODE ARRETEE en 2003

- **la télomérisation - 1961.**

Réaction radicalaire,
par un iodure
perfluoroalkylé
nommé
« **Télomère** »



Génération d'un
radical
perfluoroalkylé
(CF₃CF₂·)



Réaction avec le
tétrafluoroéthylène
(TFE, F₂C=CF₂),
nommé
« **Taxogène** »



Production d'une
chaîne perfluoro
alkylée qui s'accroît
d'une unité –
CF₂CF₂ à chaque
cycle

La télomérisation conduit à des **isomères purs**.

METHODE ACTUELLE

Production de composés **linéaires** et **ramifiés**, avec une proportion variable

La répartition de composés ramifiés peut atteindre 30%. Ex : PFOS 70/30

PFAS



PRODUIT découvert en 1938 par Roy Plunkett



Nombreuses propriétés – intéressantes = \$\$\$



L'ECF génère des “formes ramifiées”

2. DEFINITION - UTILISATION

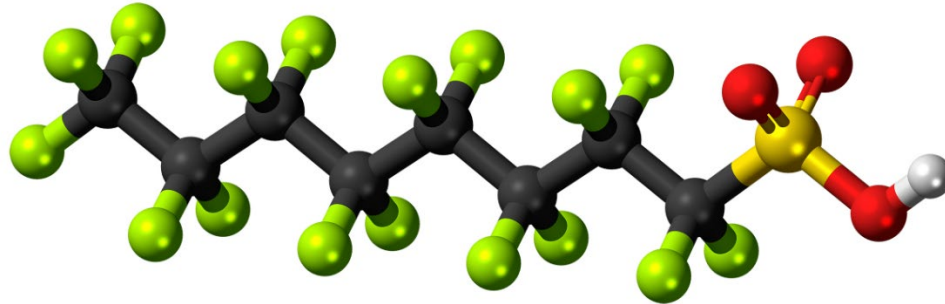
Explication
Utilisation

LES PFAS QU'EST-CE QUE C'EST ?

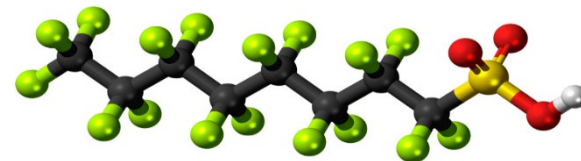
Structure des PFAS

- Composés constitués de chaînes carbonées de différentes longueurs
- Dans ces chaînes, les atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de Fluor soit entièrement (composés perfluorés) ou partiellement (composés polyfluorés)

Exemple : PFOS (C8) Acide perfluorooctanesulfonique



LES PFAS QU'EST-CE QUE C'EST ?



Quel est le problème ? Pourquoi sont-ils considérés comme des polluants éternels

- L'atome de Fluor est le plus électronégatif du tableau périodique
- La liaison F-C : Fortement « polarisée »
- Elle est considérée comme la liaison de plus forte énergie en chimie organique.

« + » le degré de substitutions augmente, « + » les liaisons C-F et C-C sont renforcées.

L'atome de Fluor est plus gros que celui de l'hydrogène =>

La chaîne carbonée est moins flexible, plus rigide et plus volumineuse.

Au sein de la chaîne perfluoroalkyle, la forte densité électronique du Fluor agit comme bouclier électrostatique et stérique efficace contre les attaques nucléophiles !

Et contribue donc à la stabilité chimique des PFAS.

LES PFAS QU'EST-CE QUE C'EST ?

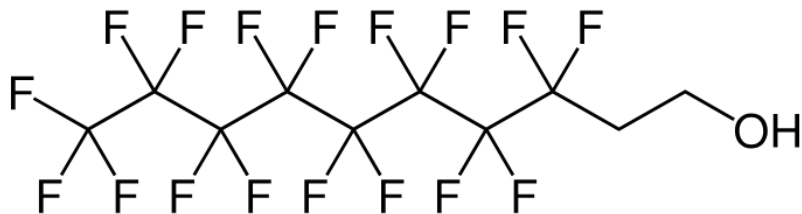
Les Précurseurs

Ce sont des molécules de PFAS qui se transforment en un autre PFAS

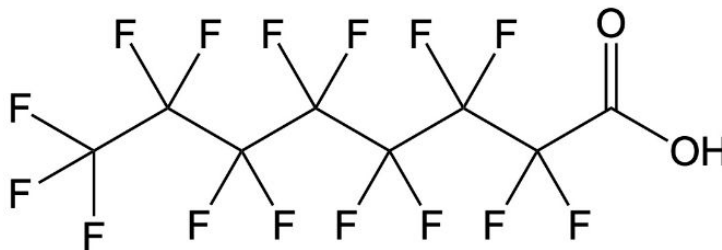
Avez-vous vu ce qu'il s'est passé ?

En quoi les précurseurs sont ils intéressants ?

Ex le 8:2 FTOH :



Devient le PFOA :



UTILISATION DES PFAS

Mousse d'extinction // Poêle antiadhésive // Emballage // Déperlants ...



Leurs propriétés les rend omniprésentes :

- les mousses ignifuges, utilisées pour éteindre les incendies ;
- les revêtements antiadhésifs des ustensils destinés à la cuisson (ex. : Teflon™) ;
- les emballages alimentaires ;
- les produits imperméabilisants ou antitaches utilisés dans divers textiles (Gore-Tex™, ScotchGard™, etc.).

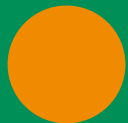
PFAS



Liaison Carbone – Fluor très forte – « Indestructible »



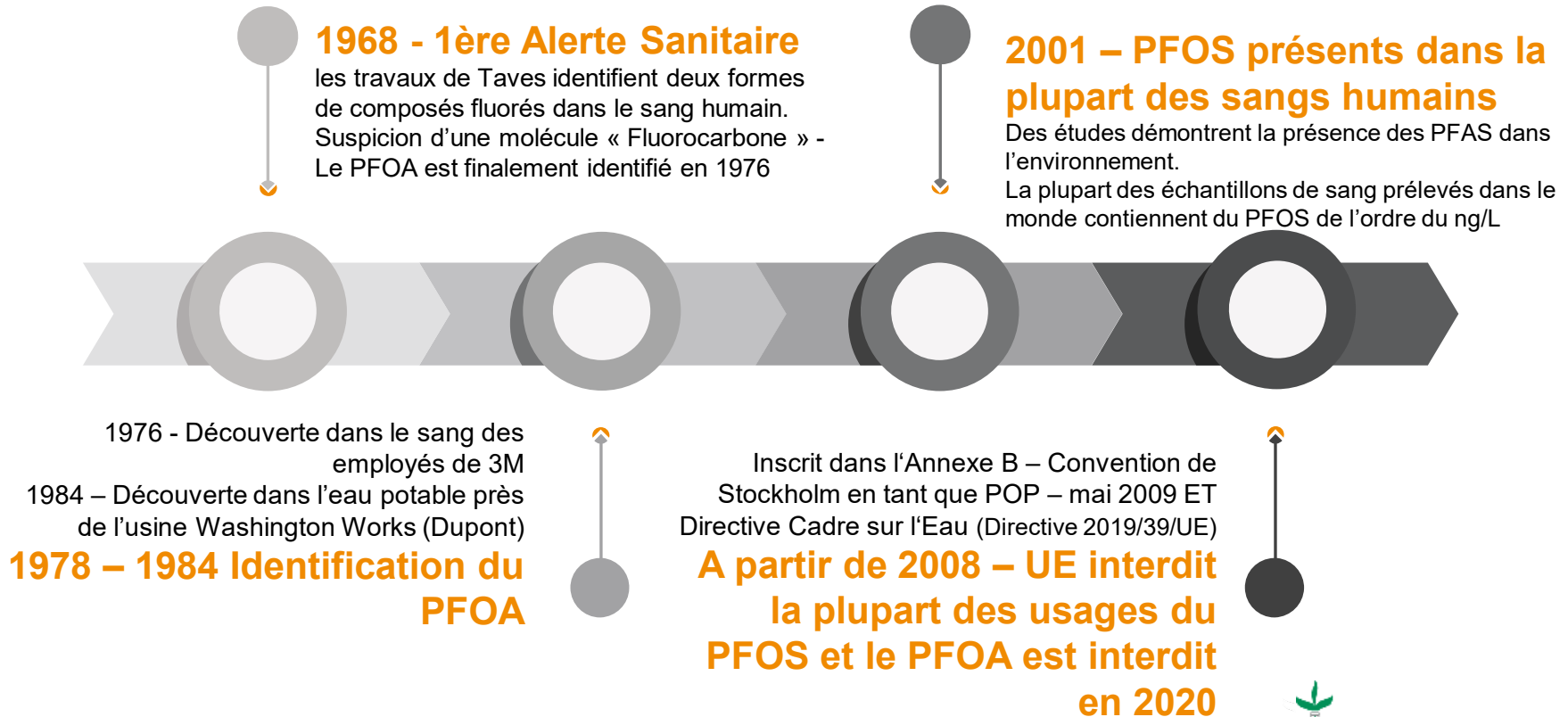
Les précurseurs sont à prendre en compte



Nombreux usages – ils sont partout

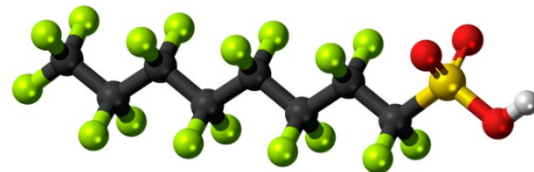
3. L'IDENTIFICATION DES PFAS ET LEURS DANGERS

PFAS - IDENTIFICATION



PFAS – IDENTIFICATION

En 2019,
une étude de l'ANSES révèle que
le PFOA et le PFOS avaient été
détectés dans 100 % des
744 adultes et 249 enfants testés !



PFAS – Polluants éternels

Retrouvés partout :

- PFOA dans le sang de 99% de la population mondiale.
- Même en arctique où ils sont retrouvés dans les tissus des ours polaires et des mammifères marins

L'IDENTIFICATION DES PFAS ET LEURS DANGERS

Focus sur les Précurseurs

- Des études sanitaires américaines semblent montrer que les concentrations de PFAS dans le sérum de la population ont diminué mais, fait intéressant, il y a eu une diminution plus importante du PFOS que des concentrations de PFOA.
 - le PFOS ayant une demi-vie plus longue que le PFOA, la persistance continue du PFOA dans les sérums suggère **une exposition continue au PFOA**.
- Une explication possible de cette présence continue du PFOA :
 - Utilisation continue d'alcools fluorotélomères (FTOH) dans la fabrication des PFAS
 - Depuis l'arrêt de la fluoration électrochimique en 2003 – la télomérisation (synthèse des FTOH en d'autres produits) est devenue le principal processus de synthèse
 - Les FTOH – source potentielle de PFCA comme le PFOA sont dégradé via le microbiote.
- 2006 – La production mondiale du FTOH estimée à 10 000 Tonnes.



L'IDENTIFICATION DES PFAS ET LEURS DANGERS

Focus sur les Ramifiés

- Les PFAS se lient plus facilement à l'albumine et à d'autres protéines sériques. Les concentrations urinaires sont inférieures à 1%.

L'IMPREGNATION par les PFAS se fait préférentiellement dans le sérum.

- L'existence de formes **ramifiées de certains PFAS**, en particulier du **PFOS**, a été mise en évidence en 2001.
- L'estimation de la proportion des formes ramifiées du PFOS représente entre 27 % et 44 % de l'imprégnation sérique totale.

La prise en compte ou non des formes ramifiées des PFAS pourrait être à l'origine de disparités entre les niveaux mesurés dans les différentes études.

[SANTÉ PUBLIQUE France]



L'IDENTIFICATION DES PFAS ET LEURS DANGERS

Premières VTR validées par l'ANSES (2017)

Composé	n° CAS	VTR	Référence de l'étude pivot	Valeur sanitaire maximale (µg/L)
PFOS	1763-23-1	0,06 µg/kg	Butenhoff <i>et al.</i> (2012b) Santé Canada (2016b)	0,18
PFOA	335-67-1	0,025 µg/kg	Perkins <i>et al.</i> (2004) Santé Canada (2016a)	0,075
PFBS	375-73-5	0,08 mg/kg	Lieder P.H. <i>et al.</i> (2009a)	240
PFBA	375-22-4	0,024 mg/kg (VTi ²³)	Butenhoff <i>et al.</i> (2012a)	72*
PFHxS	355-46-4	0,004 mg/kg (VTi)	Butenhoff <i>et al.</i> (2009a)	12*
PFHxA	307-24-4	0,32 mg/kg	Klaunig <i>et al.</i> (2015)	960*
PFPeA	2706-90-3	0,32 mg/kg (VTi)	read-across avec le PFHxA	960*
PFHpA	375-85-9	0,025 µg/kg (VTi)	read-across avec le PFOA	0,075
6:2 FTSA	27619-97-2	Absence de valeur sanitaire maximale en l'absence de VTR		
6:2 FTAB	34455-29-3	Absence de valeur sanitaire maximale en l'absence de VTR		
8:2 FTSA	39108-34-4	Absence de valeur sanitaire maximale en l'absence de VTR		

* les valeurs sanitaires maximales suivies d'un astérisque sont construites sur la base d'une valeur toxicologique indicative

Effets sur le développement du fœtus, sur le système immunitaire et augmente le risque de développer des maladies cardiovasculaires, des cancers du rein ou des testicules

A noter :

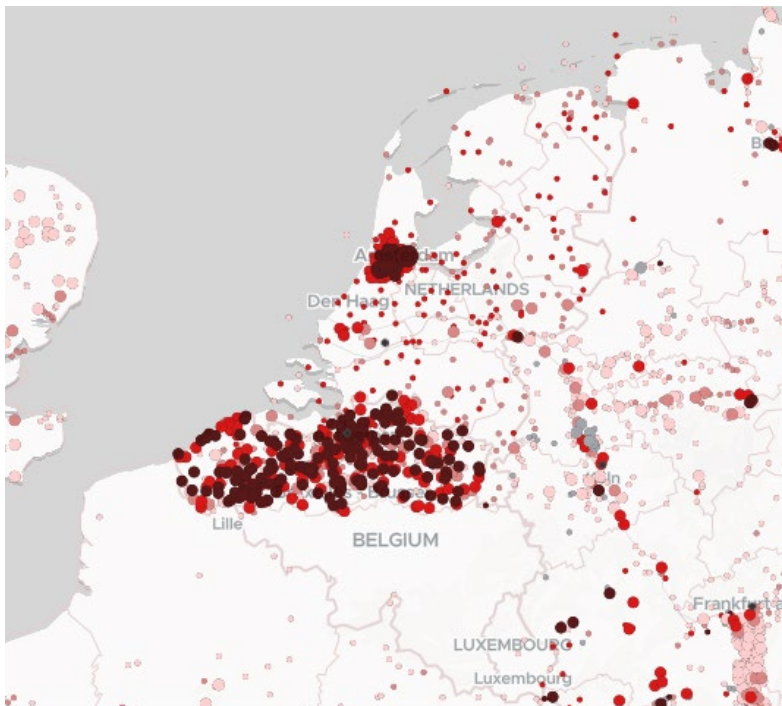
21/09/2023 — Appel à candidatures d'experts

Appel à candidatures afin de procéder à la constitution d'un groupe de travail « Valeurs toxicologiques de référence pour les PFAS »

Du 21/09/2023 au 23/10/2023

L'IDENTIFICATION DES PFAS ET LEURS DANGERS

La réglementation aux Pays-Bas et en Flandres accompagne la prise de conscience



Enquête du Monde

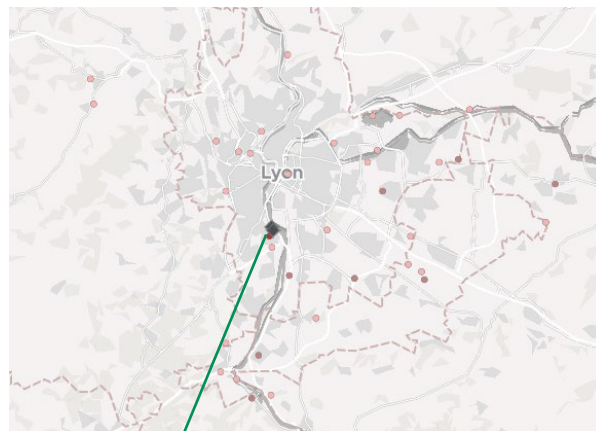
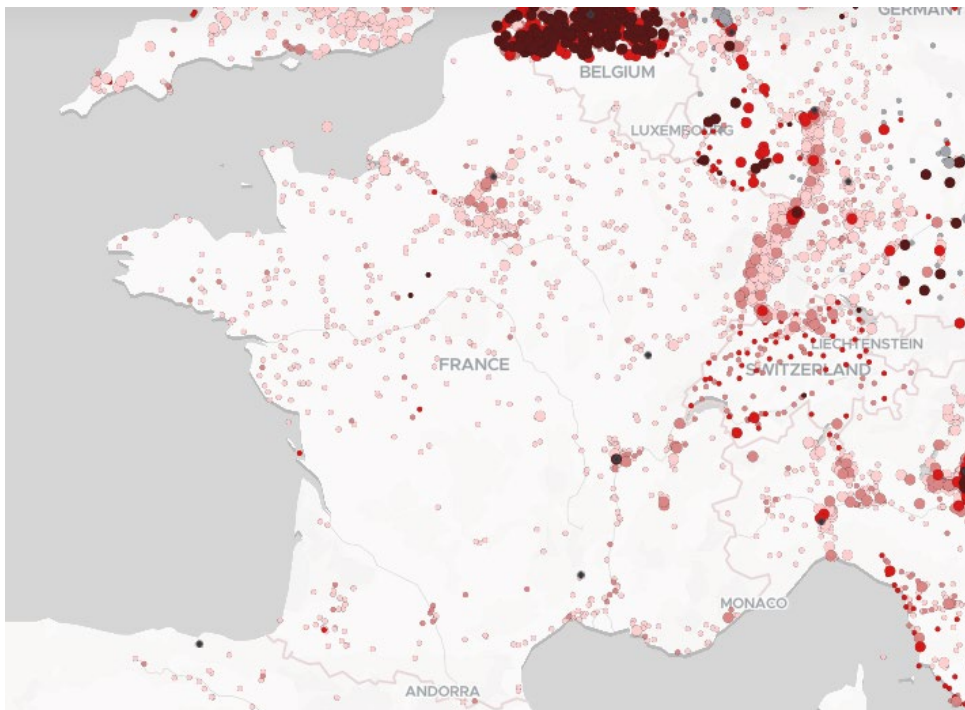
Issue d'un travail inédit d'agrégation de données, cette carte permet de visualiser pour la première fois l'ampleur de la contamination de l'Europe par ces substances toxiques et persistantes.

29 PFAS y compris le GEN-X aux Pays-Bas (2019)

43 PFAS (y compris Linéaires et Ramifiés et le Gen-X) en Flandres (2021)

L'IDENTIFICATION DES PFAS ET LEURS DANGERS

Et en France ?



Concentration de PFAS :	273992 ng/l
PFOS + PFOA :	483 ng/l
PFNA :	430 ng/l
PFHxA :	2600 ng/l
PFHxS :	17 ng/l
Autres :	270462 ng/l

“NOTRE PROPRE SURVEILLANCE”

Analyses des PFAS de l’eau potable et/ou puits de particulier pour les collaborateurs d’AGROLAB FRANCE



Milieu rural



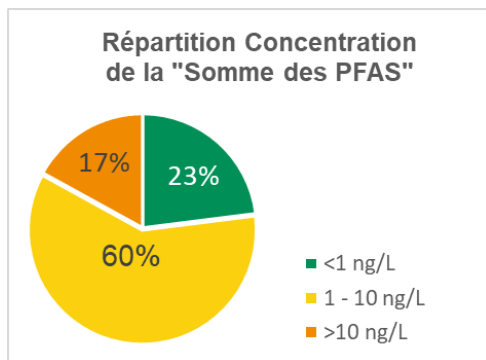
Milieu Urbain



“NOTRE PROPRE SURVEILLANCE”

Quelques constats

- 29 échantillons
- 35 PFAS analysés avec une LOQ de 1 ng/l



Pour l'ensemble des échantillons, la somme des 35 PFAS est inférieure à 100 ng/l.

Le « record » obtenu dans un puits de particulier situé dans un village viticole avec 47 ng/l ...

Le record pour de l'eau potable, 32 ng/l, dans un village hors agglomération.



Occurrence des PFAS // Maximum

Acide perfluoro-n-butanoïque (PFBA) 6 ng/l
Acide perfluoropentanoïque (PFPeA) 3,5 ng/l
Acide perfluorhexanoïque (PFHxA) 3,5 ng/l
Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA) 1,6 ng/l
Acide perfluoro-1-butane sulfonique (linéaire) (PFBS) 4,4 ng/l
Acide perfluoropentane-1-sulfonique (PFPeS) 2,9 ng/l
Acide perfluoro-1-hexanesulfonique (linéaire) (L_PFHxS) 15 ng/l
Acide fluorotélomère sulfonique 6:2 (6:2FTS) 2,5 ng/l
Acide perfluorooctanoïque linéaire (PFOA) 4,4 ng/l
Acide perfluorooctane sulfonique (linéaire) (L_PFOS) 4,2 ng/l
Acide perfluorooctane sulfonique (ramifié) (V-PFOS) 7,4 ng/l

PFAS



« Usage interdit du PFOS/PFOA » mais déjà « partout »



Prendre en compte les formes linéaires et ramifiées



Penser au précurseur (6:2 FTS, 8:2 FTOH, etc ...)

4. LES ANALYSES DE ROUTINE

2010 - 2023

LES ANALYSES DE ROUTINES

Des normes pour analyser les PFAS

2009 : ISO 25101 // Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA)

2011 : DIN 38414-14 // Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues - Boues et sédiments (groupe S) - Partie 14: Dosage des composés sélectionnés perfluorocarbure (PFC) dans l'eau de boues, de compost et du sol

2019 : ISO 21675 // Détermination des substances d'alkyle polyfluorés (PFAS) dans l'eau

2024 : ISO/WD 18127:2022 (E) // Détermination du fluor, du chlore, du brome et de l'iode adsorbables liés organiquement (AOF, AOCl, AOBr, AOI)

LES ANALYSES DE ROUTINES

LC MSMS

Pour les eaux :

Echantillons concentrés par extraction en phase solide (SPE), purifiés et l'extrait obtenu est mesuré par LC/MS/MS. (Pour les PFAS type FTOH, ils sont analysés en GCMS)

Pour les sols :

Extraction au méthanol avec des étalons internes marqués au C13 et l'extrait ainsi obtenu est mesuré par LC/MS/MS.

A noter - **principale limitation : Etalons disponibles.**

L'absence d'étalon, ne rend pas possible la quantification

[Visualisation en image](#)

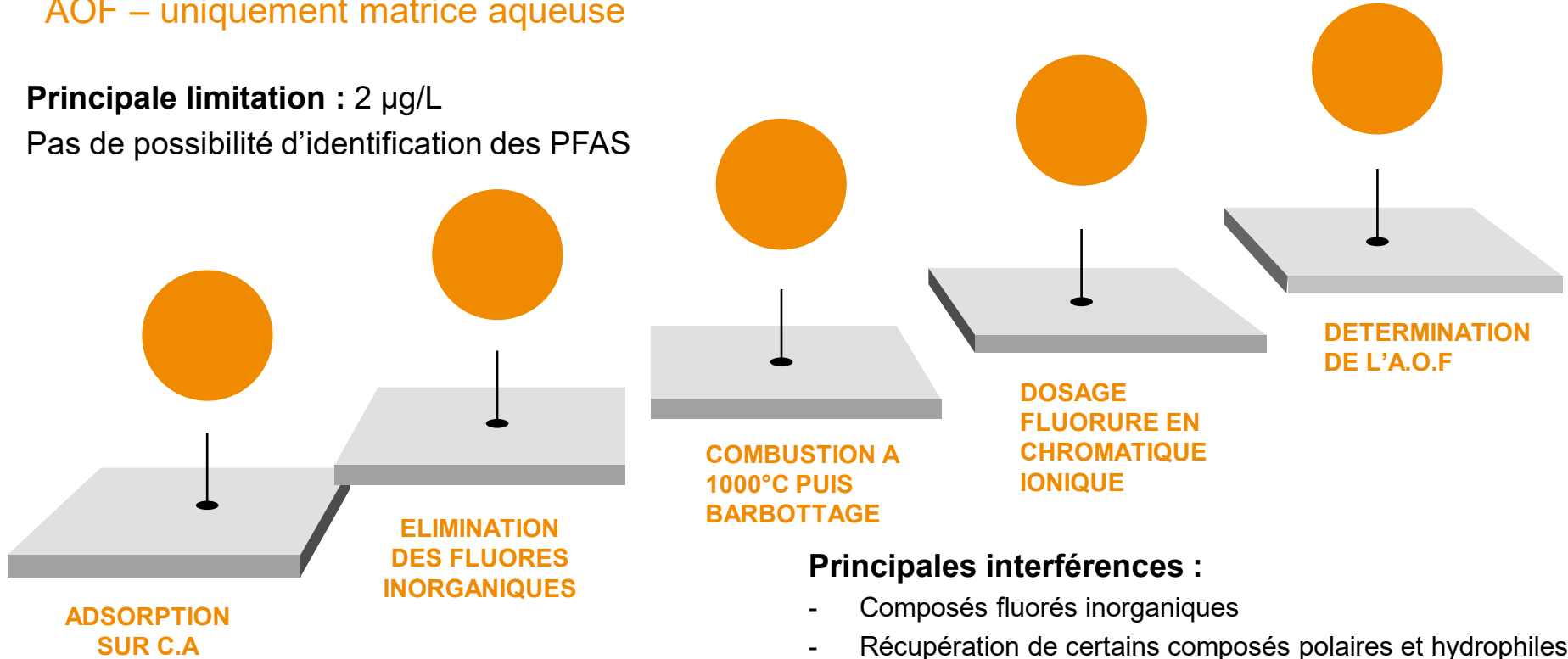
AL WEST dispose de plus de 80 étalons de PFAS, à ce jour, notre Laboratoire permet la quantification de 74 PFAS – Paquet XXL

LES ANALYSES DE ROUTINES

AOF – uniquement matrice aqueuse

Principale limitation : 2 µg/L

Pas de possibilité d'identification des PFAS



Principales interférences :

- Composés fluorés inorganiques
- Récupération de certains composés polaires et hydrophiles

LES ANALYSES DE ROUTINES

Les T.O.P. - Total Oxidisable Precursor sur matrice aqueuse

1. Dosage des PFAS spécifiques

RÉSULTAT 1



2. Oxydation de l'échantillon (des précurseurs)

3. Second dosage des PFAS spécifiques

RÉSULTAT 2



$$\text{TOP} = (\text{Résultat 2} - \text{Résultat 1})$$

Permet
un bon diagnostic
avant toute
dépollution

PFAS



« + » de 4900 composés PFAS – 74 composés analysés



Quantification = Présence d'étalon



Indices intéressants : AOF et TOP

5. LES PISTES DE TRAITEMENT

LES PISTES DE TRAITEMENT

Ça bouge ...

TRAITEMENT DE L'EAU

TOUT VA DEPENDRE
Des seuils à atteindre de dépollution

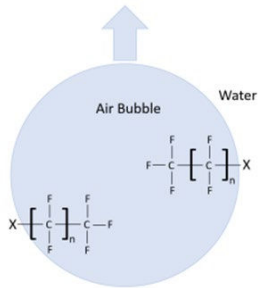
Charbon Actif

Résines échangeuses d'ions

Osmose Inverse / Nanofiltration

Flottation des Gaz

**De nouvelles expérimentations - des brevets et notamment
visant la destruction des PFAS**



PFAS



Pour bien traiter – il faut un bon diagnostic



Ne pas oublier les formes précurseurs



Les professionnels de la dépollution sont prêts



+
Merci