RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

Liberté
Égalité
Fraternité

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable

Proposition de méthodologie de mesurage des PFAS dans les dépôts atmosphériques autour d'installations classées

Sébastien DIEU & Ahmad EL-MASRI
Direction « Milieux et Impacts sur le Vivant »
Courriel : sebastien.dieu@ineris.fr & ahmad.el-masri@ineris.fr

Ineris - 227461 - 2816853 1.0

axelera
ENSEMBLE, CATALYSONS LES REUSSITES | Auvergne Rhône - Alpes

Journée technique : « Les PFAS dans l'air »
21 novembre 2024

Contexte de nos travaux sur les PFAS

Plan d'actions interministériel sur les PFAS

Ce plan s'organise autour de cinq axes d'actions

- Axe 1 : acquérir des connaissances sur les méthodes de mesures des émissions, sur la dissémination et les expositions
- Axe 2 : améliorer, renforcer la surveillance et mobiliser les données qui en sont issues pour agir
- Axe 3 : réduire les risques liés à l'exposition aux PFAS
- Axe 4 : Innover en associant les acteurs économiques et soutenir la recherche
- Axe 5 : Informer pour mieux agir

Ineris contribue à 14 actions du plan (dont 7 avec une participation au pilotage) dont :

➢ Action n°1 : Développer des méthodes de mesure des émissions, des contaminations de l'environnement et de l'imprégnation des humains et des autres organismes vivants

3.1 : Développement de méthodes de caractérisation des PFAS dans les dépôts atmosphériques

Contexte de nos travaux en cours sur les PFAS

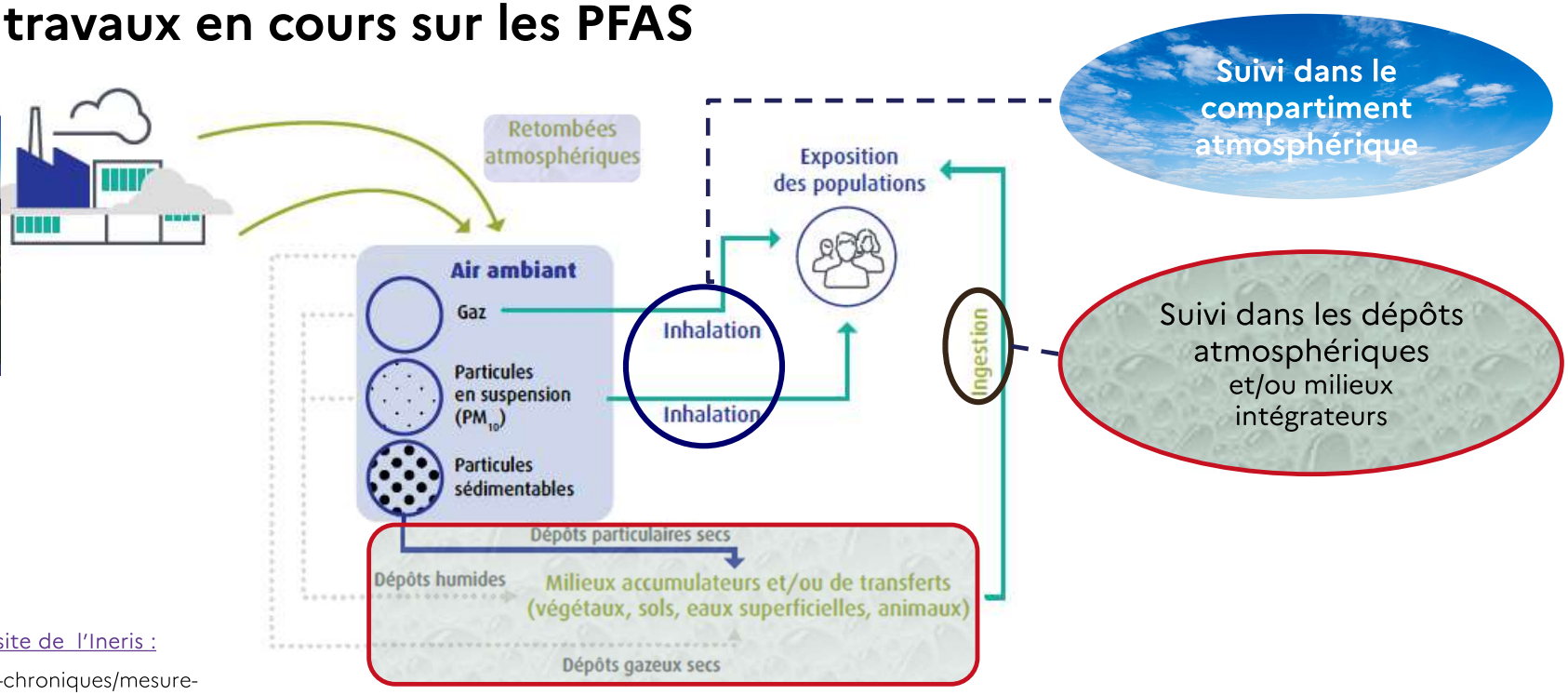
Téléchargeable sur la page Web dédiée sur le site de l'Ineris :

https://www.ineris.fr/fr/recherche-appui/risques-chroniques/mesure-prevision-qualite-air/surveillance-air-autour

Contexte de nos travaux en cours sur les PFAS

Téléchargeable sur la page Web dédiée sur le site de l'Ineris :

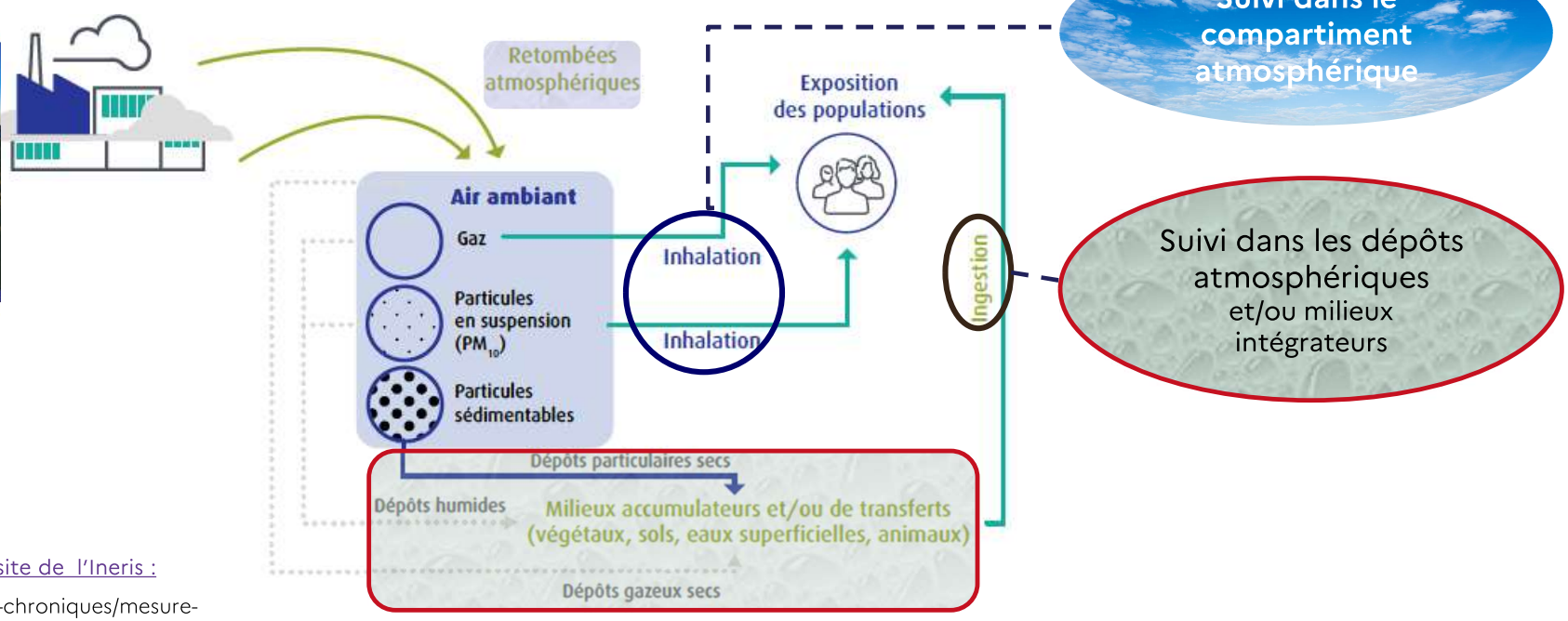
https://www.ineris.fr/fr/recherche-appui/risques-chroniques/mesure-prevision-qualite-air/surveillance-air-autour

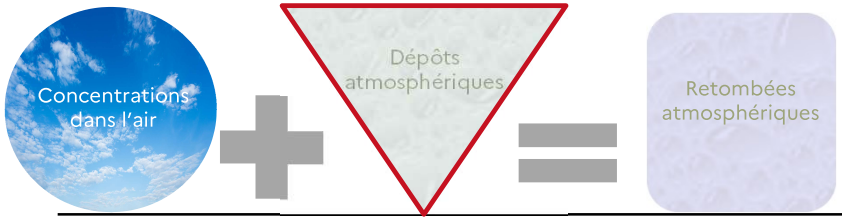


Contexte de nos travaux en cours sur les PFAS

Téléchargeable sur la page Web dédiée sur le site de l'Ineris :

https://www.ineris.fr/fr/recherche-appui/risques-chroniques/mesure-prevision-qualite-air/surveillance-air-autour





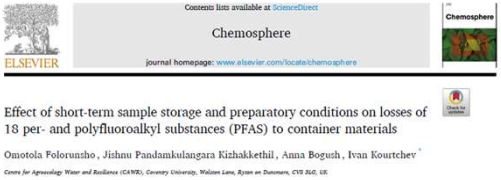
Les travaux présentés se focalisent sur le développement d'une méthodologie de mesurage des **PFAS dans les dépôts atmosphériques autour de site industriel** et sont réalisés sur la base de ce guide et de l'état des lieux non exhaustif présenté par la suite.

Etat des lieux (non exhaustif) du mesurage des PFAS dans les dépôts atmosphériques

Rapport d'appui de l'Ineris : Méthode de prélèvements et d'analyses des PFAS dans l'air et les dépôts (2022) :

- Recherche bibliographique non exhaustive.
- Concernant les dépôts atmosphériques : **Encore peu documentés dans la littérature scientifique. Seules quelques études traitent des dépôts atmosphériques des PFAS autour de sites industriels et des effets des matériaux des contenants.**
- **Absence de méthodes normalisées pour le mesurage des PFAS dans les dépôts atmosphériques autour de sites industriels**.

https://www.ineris.fr/fr/methodes-prelevements-analyses-pfas-air-depots

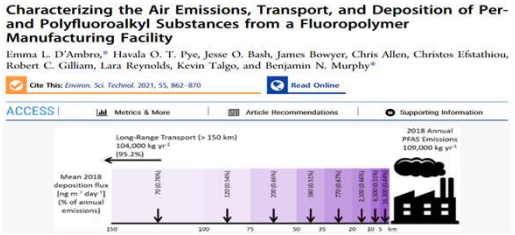


(Etude – 2024) : *« Effet du stockage à court terme des échantillons et des conditions préparatoires sur les pertes de 18 substances « PFAS » dans les matériaux des contenants »*
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653524017089

Rapport IGEDD (Inspection Générale de l'Environnement et du Développement Durable - 2023)
Analyse des risques de présence de PFAS dans l'environnement

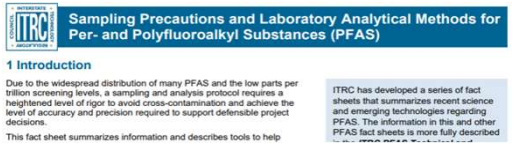
- **Peu d'informations existent sur les pollutions de l'air ambiant par les PFAS et leurs rejets dans l'atmosphère, du fait de l'absence de méthodes standardisées et d'analyses de l'air.**
- **Les PFAS sont présents dans l'ensemble des matrices environnementales.**
- 11 recommandations dont «Œuvrer *pour l'adoption au plus tôt de normes européennes de qualité et de rejets dans l'eau et l'air … ».*

https://www.igedd.developpement-durable.gouv.fr/rapports-m1187.html?lang=fr



(Etude – 2021) : *« Caractérisation des émissions atmosphériques, du transport et du dépôt de substances « PFAS » à partir d'une installation de fabrication de fluoropolymères »*
Environ. Sci. Technol. 2021, 55, 2, 862–870

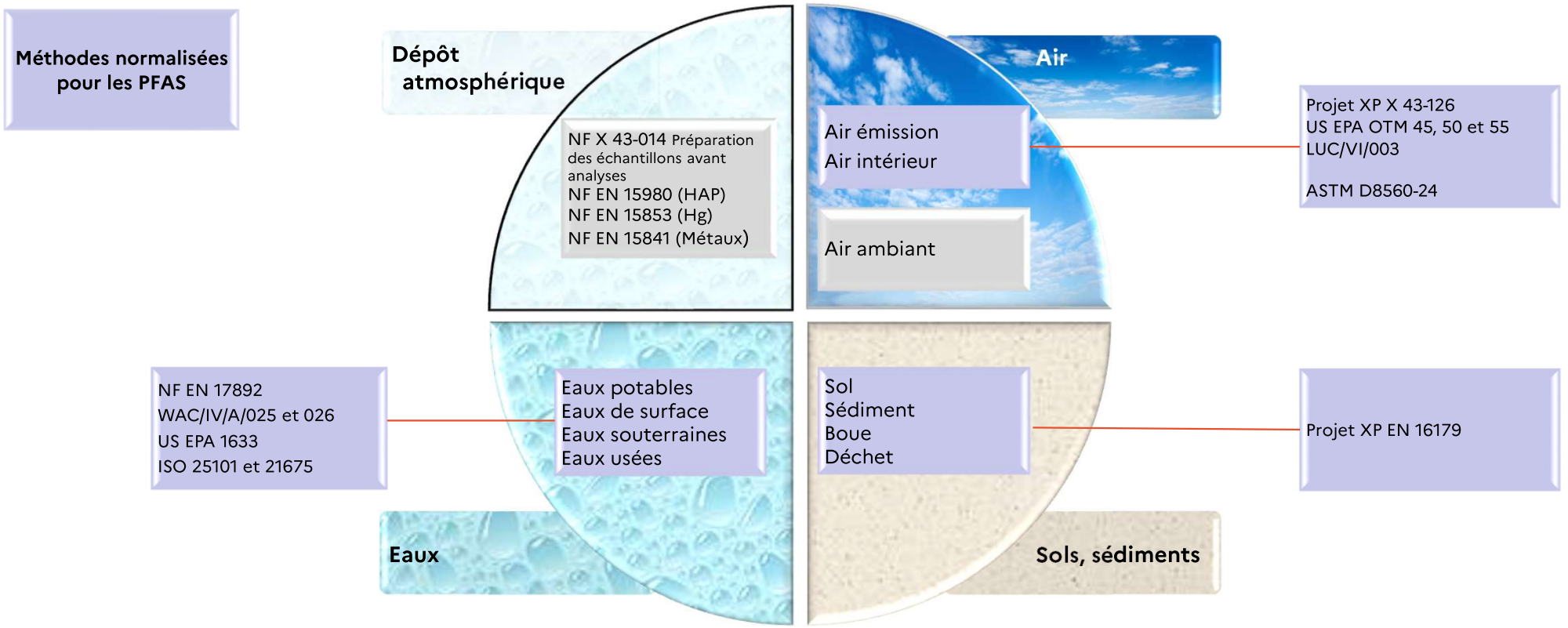
EPA méthode 1633 (2024)
«Recommande l'utilisation de HDPE pour l'échantillonnage des PFAS dans l'environnement »
Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS



(***Fact sheet – 2022***) **l'ITRC**
*Interstate Technology and Regulatory Council « recommande l'utilisation de l'inox, du silicone ou du **HDPE** pour les outils de prélèvement et les flaconnages. (Sampling Precautions and Laboratory Analytical Methods for Substances (PFAS) »*
https://pfas-1.itrcweb.org/wp-content/uploads/2022/09/Sampling_and_Lab_PFAS_Fact-Sheet_082522_508.pdf

Principales méthodes normalisées dans les différentes matrices environnementales

(Liste non exhaustive)



Proposition d'une méthodologie de mesurage des PFAS dans les dépôts atmosphériques autour de sites industriels

Basée sur

Etat des lieux non exhaustif (Méthodes normalisées, rapports et études)

Echantillonnage

Mise en œuvre et matériel d'échantillonnage

- ✓ Guide sur la surveillance dans l'air autour des sites industriels
- ✓ Adapté d'après la méthode normalisé NF X 43-014
- ✓ *Collecteur cylindrique type Bergerhoff sans entonnoir (Adapté NF X 43-014)*
- ✓ *Matériau en HDPE (d'après OTM-45, NF EN 17892… et études scientifiques)*

Analyse

Proposition de méthode analytique « en laboratoire »

- ✓ *Conditionnement (protocole de nettoyage) d'après NF EN 17892*
- ✓ *Extraction d'après NF EN 17892*
- ✓ *Rendement d'extraction*

1. *Proposition d'une méthode analytique « en laboratoire »*
2. *Première campagne d'essais « terrain »*

Analyse

Essais analytiques « en laboratoire »

Choix de la liste des PFAS

Choix initial :

- 30 PFAS
- 16 PFAS marqués (EI)

10:2 FTSA	120226-60-0
HFPO-DA GenX	13252-13-6
PFODA	16517-11-6
PFOS	1763-23-1
PFUnDA	2058-94-8
PFPeA	2706-90-3
PFPeS	2706-91-4
6:2 FTSA	27619-97-2
PFHxA	307-24-4
PFDoDA	307-55-1
PFOA	335-67-1
PFDA	335-76-2
PFDS	335-77-3
PFHxS	355-46-4
PFBA	375-22-4
PFBS	375-73-5
PFHpA	375-85-9
PFHpS	375-92-8
PFNA	375-95-1
PFTeDA	376-06-7
8:2FTSA	39108-34-4
PFNS	68259-12-1
PFTriDA	72629-94-8
PFOSA	754-91-6
9Cl-PF3ONS	756425-58-1
4:2FTSA	757124-72-4
PFDoDS	79780-39-5
(A)DONA	919005-14-4

Analyse

Essais analytiques « en laboratoire »

Choix de la liste des PFAS

Choix initial :
- 30 PFAS
- 16 PFAS marqués (EI)

Other Test Method 45 (OTM-45) Measurement of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances from Stationary Sources

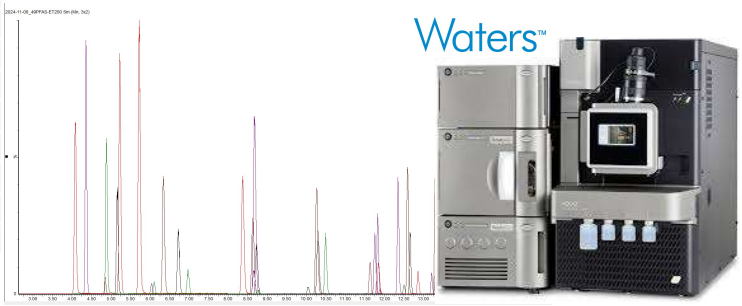
- 49 PFAS (liste issue XP X 43-126 et OTM-45)
- 29 PFAS marqués (EI)

LC/MSMS
- LQ 5-10 ng/L
- 80:20 MeOH/Eau

10:2 FTSA	120226-60-0
HFPO-DA GenX	13252-13-6
PFODA	16517-11-6
PFOS	1763-23-1
PFUnDA	2058-94-8
PFPeA	2706-90-3
PFPeS	2706-91-4
6:2 FTSA	27619-97-2
PFHxA	307-24-4
PFDoDA	307-55-1
PFOA	335-67-1
PFDA	335-76-2
PFDS	335-77-3
PFHxS	355-46-4
PFBA	375-22-4
PFBS	375-73-5
PFHpA	375-85-9
PFHpS	375-92-8
PFNA	375-95-1
PFTeDA	376-06-7
8:2FTSA	39108-34-4
PFNS	68259-12-1
PFTriDA	72629-94-8
PFOSA	754-91-6
9Cl-PF3ONS	756425-58-1
4:2FTSA	757124-72-4
PFDoDS	79780-39-5
(A)DONA	919005-14-4

+

8:2 FTCA
7:3 FTCA or FHpPA
EtPFOSA
11Cl-PF3OUdS OU F-53B Major
MePFOSAA
N-Me FOSE
N-Et FOSE
10:2 FTCA
EtPFOSAA
PFHxDA
PFMPA
PFEESA
PFMBA
NFDHA
3:3 FTCA
6:2 FHUEA / 6:2 FTUCA
6:2FTCA or 6:2 FHEA
5:3 FTCA
PFecHS
MePFOSA



Analyse

Préparation des échantillons

Objectif : fixer le volume d'échantillon => concentration

- Evaporation avec un évaporateur
  - à flux d'azote ou
  - sous vide

- Evaporation par Chauffage dans une étuve (40°C)

- Extraction Solide/Liquide (**Automate SPE**)

Analyse

Préparation des échantillons

Objectif : fixer le volume d'échantillon => concentration

- Evaporation avec un évaporateur
  - à flux d'azote ou
  - sous vide

- Evaporation par Chauffage dans une étuve (40°C)

- Extraction Solide/Liquide (**Automate SPE**)

Contaminations
PFBA, PFHXA, PFOA, PFOS …

Matériaux utilisés (PTFE, Teflon)

Pertes
Notamment des PFAS à longue chaîne

Adsorption sur les parois

Analyse

Méthode de préparation

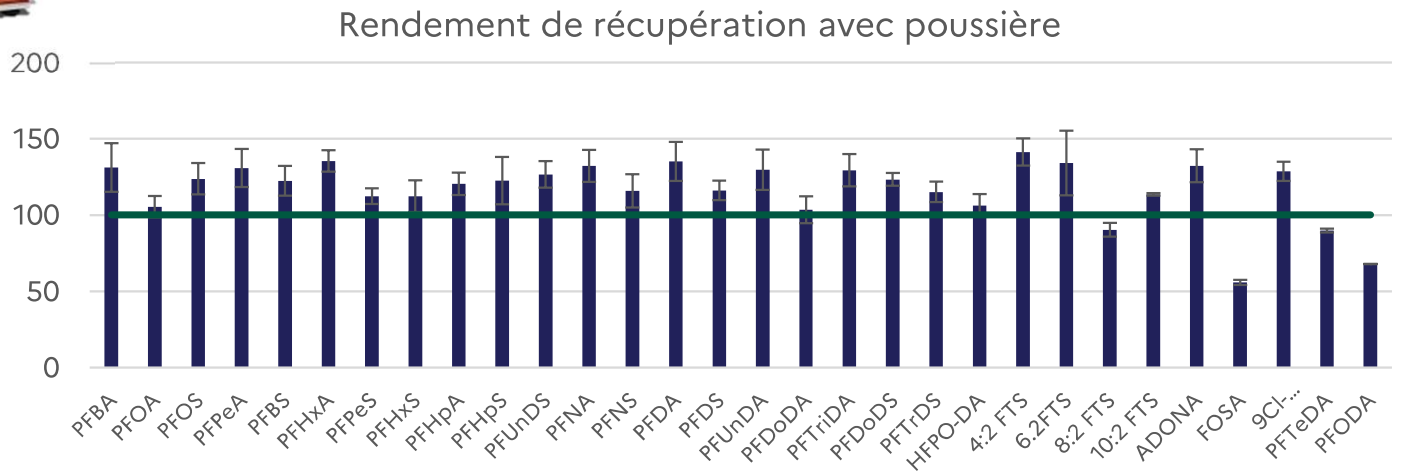
- Evaporation douce à sec (~24h, 40°C, sous aspiration)
- Extraction dans le support de prélèvement
- Extraction avec 10 mL MeOH sur un agitateur à rouleaux pendant 30 minutes
- Injection 80/20 MeOH/Eau

- Répétabilité (distribution homogène de la température)
- Faibles pertes
- Traitement de l'intégralité de l'échantillon (sans tamisage 1mm)
- Pas de contamination (30 PFAS <0,25 ng / échantillon) , après pré-conditionnement des flacons avec 3 cycles d'extraction (10 mL MeOH sur un agitateur à rouleaux pendant 30 minutes)

Analyse

Méthode de préparation

- Evaporation douce à sec (~24h, 40°C, sous aspiration)
- Extraction dans le support de prélèvement
- Extraction avec 10 mL MeOH sur un agitateur à rouleaux pendant 30 minutes
- Injection 80/20 MeOH/Eau



Campagne de mesurage sur site des PFAS dans les dépôts atmosphériques

Organisation de la campagne de mesurage	Actions mises en œuvre sur les collecteurs
Avant prélèvement	Conditionnement selon le protocole analytique de l'Ineris des 14 collecteurs en HDPE sans entonnoir et tamis — Analyse
Prélèvement	Mise en place des 14 collecteurs dans l'environnement du site suivant le guide surveillance dans l'air autour des installations classées. (Saison : début d'été 2024 sur une durée d'un mois) — Echantillonnage
Après prélèvement	Dopage de 6 collecteurs d'essais selon protocole analytique de l'Ineris — Analyse

Analyse

Collecteurs analysés par Lab A - Direct

Collecteurs analysés par Lab B - SPE

Collecteurs analysés par Lab C – SPE2

Collecteurs pour analyses ultérieures

Analyse

Méthodes analytiques

Collecteurs analysés par
Lab A - Direct
Protocole Ineris et LC/MS-MS

49 PFAS

Collecteurs analysés par
Lab B - SPE
NF X 43-014 (Tamisage 1 mm)
Méthode SPE et LC/MS-MS

49 PFAS

+ PFDS, PFUnDS
FTOH (6:2, 8:2),
PFHxDA, PFBSA

- FTUCA (6:2, 8:2)

Collecteurs analysés par
Lab C – SPE2
NF X 43-014 (Tamisage 1 mm)
Méthode SPE et LC/MS-MS

49 PFAS

+ PFDS, PFUnDS,
10:2 FTUCA

Analyse

Méthodes analytiques

Collecteurs analysés par
Lab A - Direct
Protocole Ineris et LC/MS-MS

Collecteurs analysés par
Lab B - SPE
NF X 43-014 (Tamisage 1 mm)
Méthode SPE et LC/MS-MS

Collecteurs analysés par
Lab C – SPE2
NF X 43-014 (Tamisage 1 mm)
Méthode SPE et LC/MS-MS

100 mL d'eau
Dopage **49 PFAS à 0,9 ng/échantillon**

Analyse

Méthodes analytiques

Collecteurs analysés par
Lab A - Direct
Protocole Ineris et LC/MS-MS

- Evaporation à sec des collecteurs
- Reprise dans 10mL de MeOH (avec roulage 30min) puis ajout de 2,5mL d'eau, centrifugation pour injection

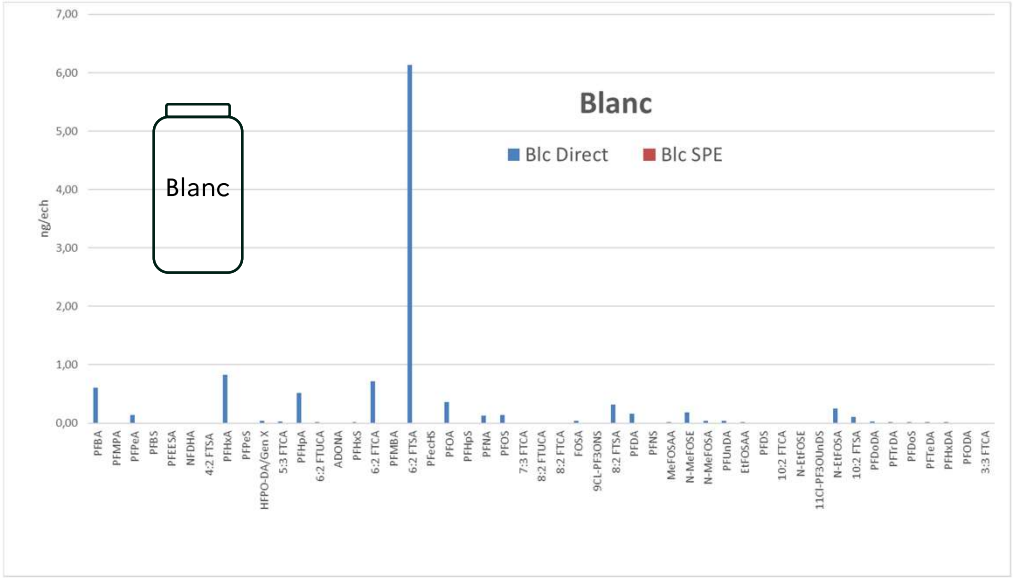
Collecteurs analysés par
Lab B - SPE
NF X 43-014 (Tamisage 1 mm)
Méthode SPE et LC/MS-MS

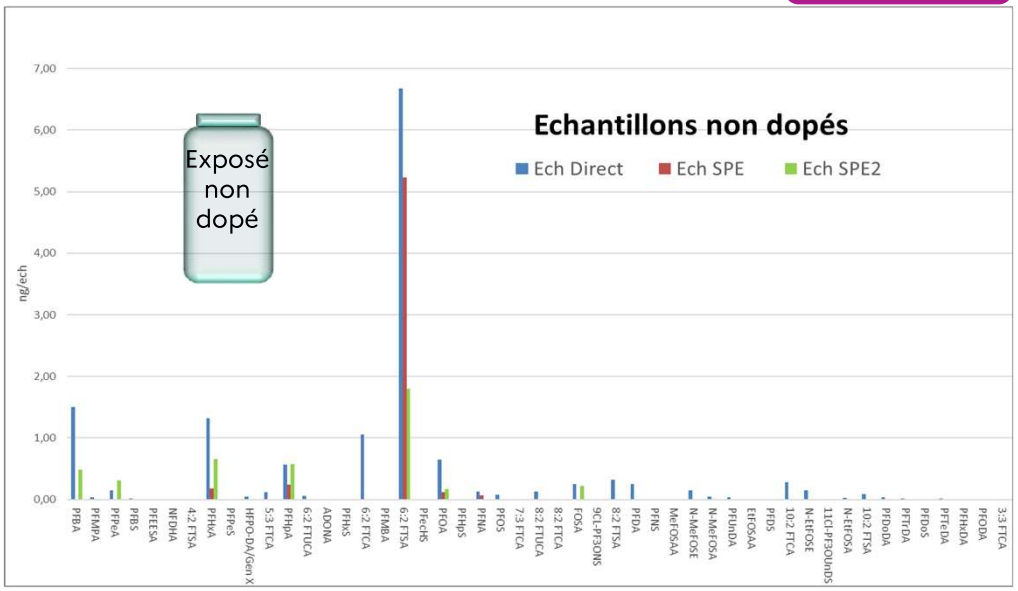
- Dilution dans l'eau à un volume de 250 mL
- Rinçage des jauges avec 50 mL d'eau
- SPE 100 mL

Collecteurs analysés par
Lab C – SPE2
NF X 43-014 (Tamisage 1 mm)
Méthode SPE et LC/MS-MS

- Rinçage des jauges avec 150 mL d'eau
- SPE ~250 mL

Analyse



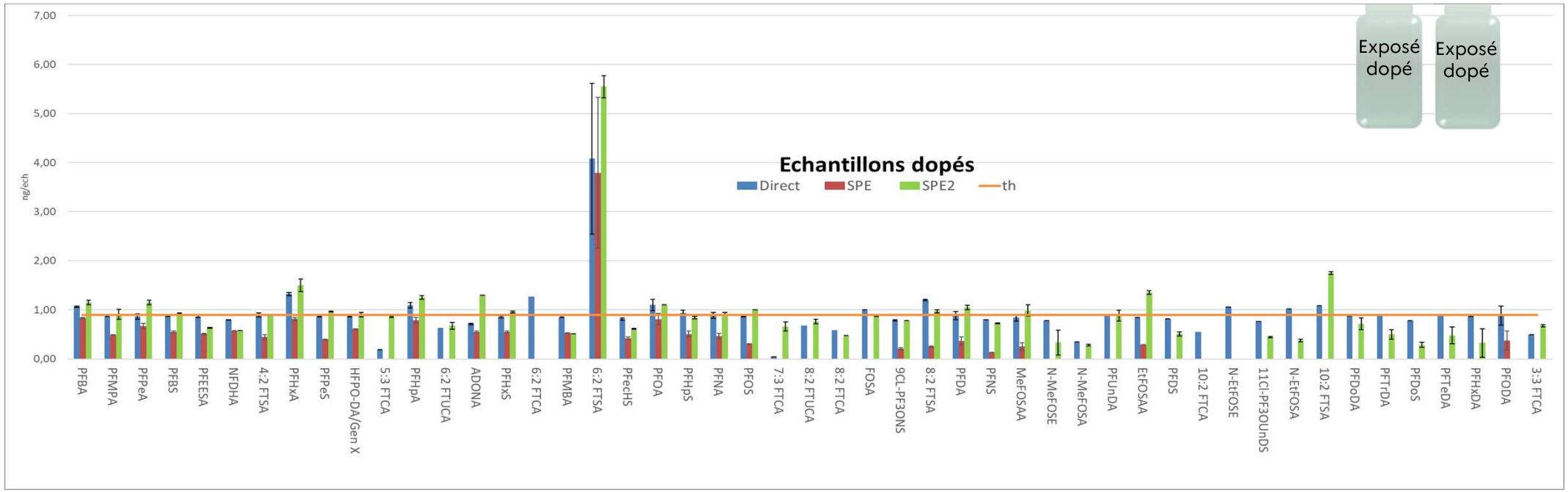


- Contamination (PFBA, PFHxA, 6,2FTUCA et PFOA) méthode directe
- Différence sur les LQ entre les 2 méthodes

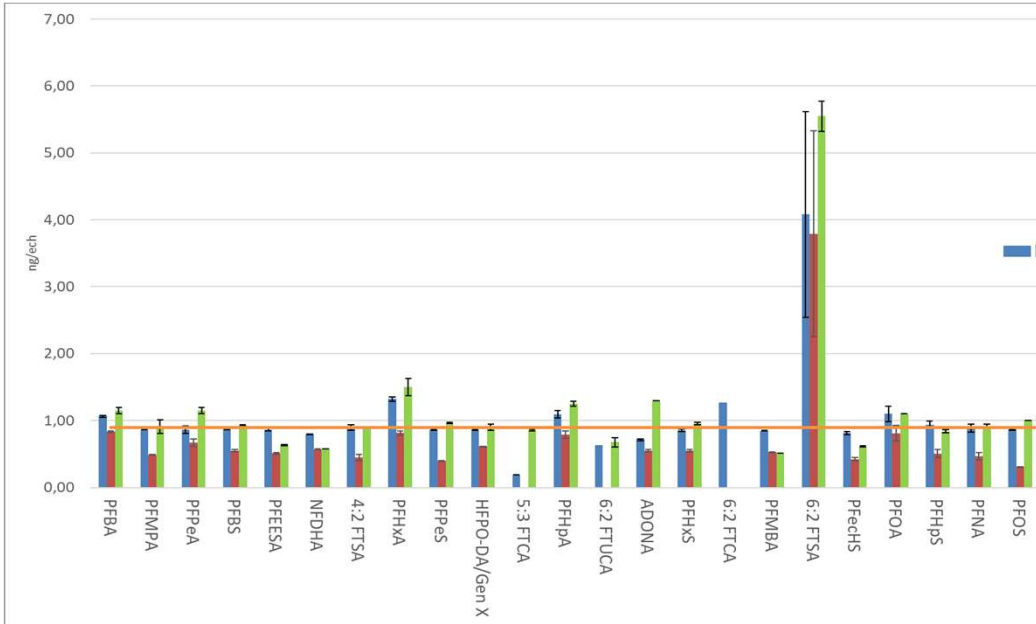
- Faible concentration en PFAS dans les échantillons prélevés
- Contamination de système de prélèvement avec 6,2 FTSA

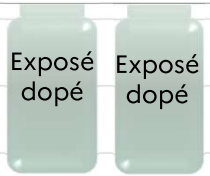
LQ/ech : Lab A : 0,01-0,1 ng Lab B: 0,16 – 0,43ng Lab C: 0,13-0,26 ng

Analyse


Exposé dopé
Exposé dopé
Echantillons dopés
Direct
SPE
SPE2
th
ng/ech
7,00
6,00
5,00
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
PFBA
PFMPA
PFPeA
PFBS
PFEESA
NFDHA
4:2 FTSA
PFHxA
PFPeS
HFPO-DA/Gen X
5:3 FTCA
PFHpA
6:2 FTUCA
ADONA
PFHxS
6:2 FTCA
PFMBA
6:2 FTSA
PFecHS
PFOA
PFHpS
PFNA
PFOS
7:3 FTCA
8:2 FTUCA
8:2 FTCA
FOSA
9CL-PF3ONS
8:2 FTSA
PFDA
PFNS
MeFOSAA
N-MeFOSE
N-MeFOSA
PFUnDA
EtFOSAA
PFDS
10:2 FTCA
N-EtFOSE
11Cl-PF3OUnDS
N-EtFOSA
10:2 FTSA
PFDoDA
PFTrDA
PFDoS
PFTeDA
PFHxDA
PFODA
3:3 FTCA

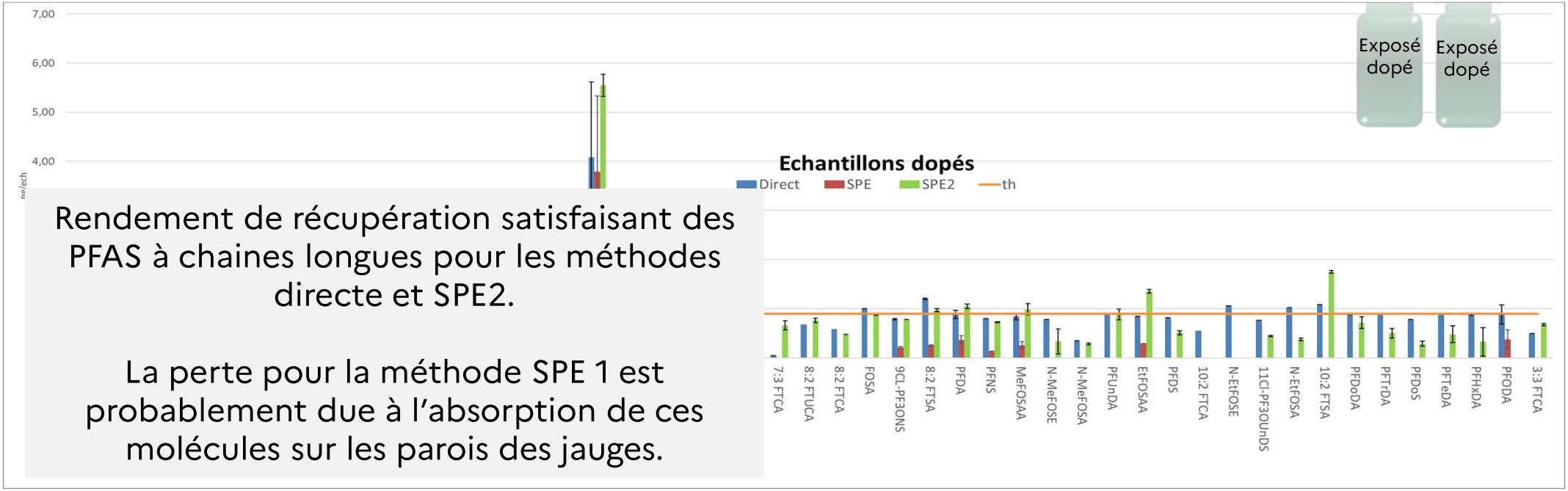
Analyse





Rendement de récupération satisfaisant des PFAS à chaines courtes avec les deux méthodes (SPE et directe)

Analyse

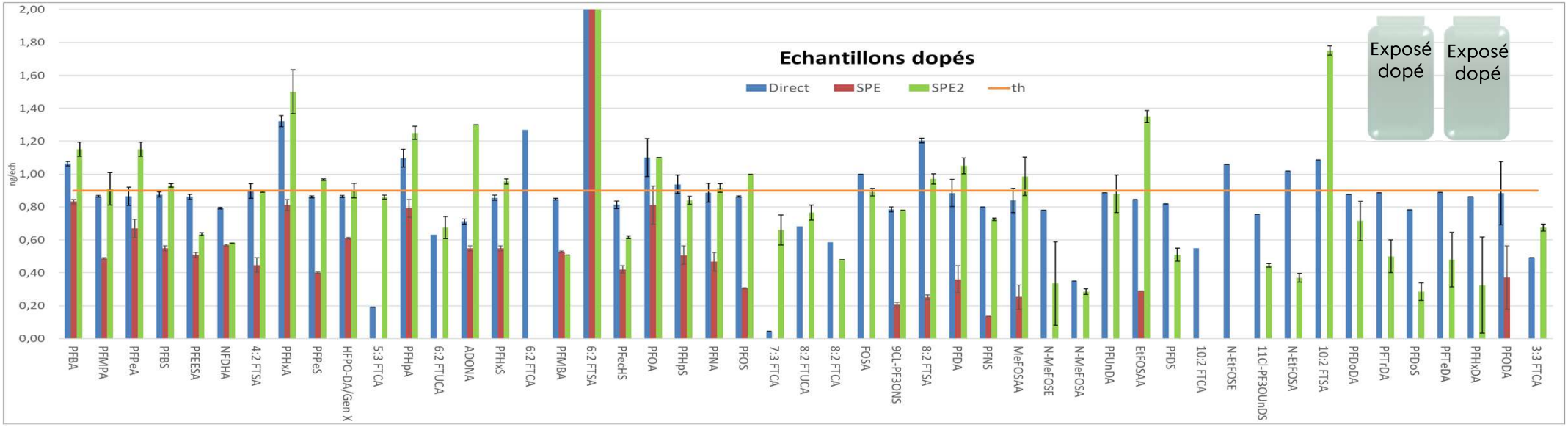


Rendement de récupération satisfaisant des PFAS à chaines longues pour les méthodes directe et SPE2.

La perte pour la méthode SPE 1 est probablement due à l'absorption de ces molécules sur les parois des jauges.

LQ/ech : Lab A : 0,01-0,1 ng Lab B: 0,16 – 0,43ng Lab C: 0,13-0,26 ng

Analyse



- Rendement de récupération satisfaisant des PFAS à chaines courtes avec les deux méthodes (SPE et directe)

- Rendement de récupération satisfaisant des PFAS à chaines longues pour les méthodes directe et SPE2. La perte pour la méthode SPE 1 est probablement due à l'absorption de ces molécules sur les parois des jauges.

LQ/ech : Lab A : 0,01-0,1 ng Lab B: 0,16 – 0,43ng Lab C: 0,13-0,26 ng

Bilan de l'étude ....

Premier travail **non exhaustif** pour l'étude du mesurage des PFAS dans les dépôts atmosphériques autour de sites industriels

- Variabilité des listes des PFAS analysés (y compris étalons internes)
- Valeurs des LQ élevées pour certains composés par rapport au niveau de dopage (0,9ng/ech)
- Le collecteur (type Bergerhoff) en HDPE semble adapté d'après les essais de laboratoire; Maitrise des blancs < LQ , **mais** problème de contamination avec le 6:2 FTSA lors des essais terrain.
- Résultats homogènes sur la majorité des PFAS à chaines courtes, avec une dispersion plus marquée sur les longues chaines (probablement liée à la méthode d'extraction/rinçage).
- Méthode directe satisfaisante sur le plan analytique, mais moins pratique pour les traitements des échantillons en nombre élevé ou avec un volume d'eau important.
- Méthode SPE satisfaisante dans le cas d'un rinçage des flacons optimisé pour maintenir des bons niveaux de récupérations notamment pour les PFAS à longues chaines (rinçage des flacons).

Perspective

Harmoniser les pratiques et méthodes de mesurage des PFAS dans les dépôts atmosphériques autour de sites industriels.

Proposition de mise en place d'un groupe de travail à l'Afnor

Merci de votre attention

Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris)

ineris@ineris.fr - www.ineris.fr