



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 209106 - 2748107 - v1.0

04/11/2022

Méthodes de prélèvements et d'analyses des PFAS dans l'air et les dépôts.

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Stratégie, Politique Scientifique et Communication

Rédaction : DUTOUQUET Christophe - QUERON JESSICA

Vérification : QUERON JESSICA

Approbation : Document approuvé le 04/11/2022 par BOUDET CELINE

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Hugues BIAUDET, Rachel GEMAYEL

Table des matières

1	Contexte	4
1.1	Description rapide des PFAS.....	4
1.2	Les PFAS dans l'air et les dépôts atmosphériques	4
2	Stratégie de recherche bibliographique	5
3	Présentation des différentes méthodes de prélèvement des PFAS dans l'air et dans les dépôts ..	6
3.1	Méthodes de prélèvement des PFAS dans l'air	6
3.2	Méthode de prélèvement des PFAS dans les dépôts atmosphériques.....	13
3.3	Méthodes d'analyse des PFAS.....	14
4	Conclusion.....	15
5	Références	16

Table des figures

Figure 1. Exemples de PFAS (Lindstrom et al. [41])	4
Figure 2. Schéma illustrant le transport des PFAS dans l'air et leur dépôt [13]	5
Figure 3. Représentation du nombre de publications de la présente bibliographie selon les années	6
Figure 4. Présentation d'un préleveur passif d'après Hunt [18].....	10
Figure 5. Schéma de principe du préleveur dénudeur à diffusion annulaire et du préleveur d'air actif haut volume (Ahrens et al. [40])	10
Figure 6. Présentation du Cryo Sampler d'après Yu et al. [10] et Yamazaki et al. [8].....	11
Figure 7. Présentation du dispositif FM4 (source société GL Sciences https://www.glsciences.com/product/gas_sampling/air_collector/02724.html).....	11
Figure 8. Répartition des nombres d'articles selon les techniques de prélèvement.....	12
Figure 9. Eléments de l'article de review de Wang et al. [11].....	13
Figure 10. Exemple de système de prélèvement de dépôt de la société NCON.	14

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Rapport, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 209106 - v1.0, 04/11/2022.

Mots-clés :

PFAS, prélèvement, air, dépôts atmosphériques

1 Contexte

Des échanges avec la DREAL AURA et le MTE concernant la contamination aux substances per et polyfluoroalkylées (PFAS) des milieux autour de la plateforme de Pierre-Bénite, et potentiellement d'autres sites industriels en France, ont soulevé des questions relatives à la caractérisation des pollutions par ces substances, notamment dans l'air et dans les dépôts atmosphériques. Dans ce contexte, l'Ineris propose de fournir un état des lieux des méthodes de prélèvement et d'analyses pour ces compartiments environnementaux, à partir d'une étude bibliographique. Cette recherche bibliographique n'est probablement pas exhaustive. Néanmoins, elle permet d'avoir une présentation rapide et globale des techniques disponibles adaptées à la mesure des PFAS dans l'air et les dépôts atmosphériques.

1.1 Description rapide des PFAS

Les PFAS (PerFluoroAlkyl Substances en anglais) ou perfluorés en français (per- et poly-fluoroalkylés) sont des produits chimiques organiques synthétiques contenant des chaînes de carbone fluorées. Des exemples de PFAS sont présentés dans la figure suivante.

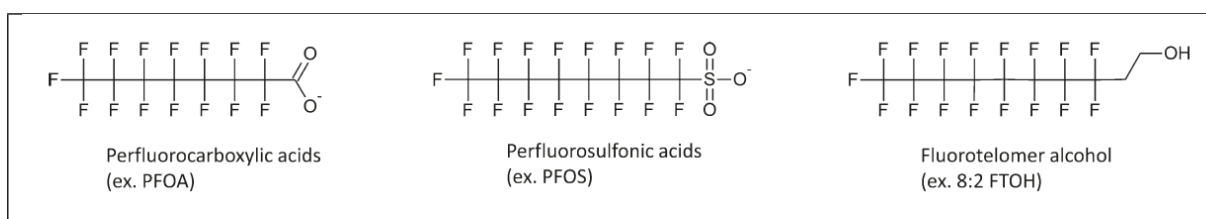


Figure 1. Exemples de PFAS (Lindstrom et al. [41])

Les PFAS sont d'origine anthropique. Ils sont très utilisés dans l'industrie et appréciés pour leur durabilité. Ils sont utilisés par exemple comme lubrifiants, dans les matières textiles pour résister à l'eau, dans les ustensiles de cuisine et les emballages alimentaires pour ne citer que quelques exemples. Il existe des milliers de PFAS et ceux-ci sont fabriqués depuis les années 1940-1950. Ces composés contiennent des liaisons carbone fluor, celles-ci étant particulièrement fortes. Cet aspect joue un rôle important dans le comportement de ces substances dans l'environnement où elles ont tendance à persister et à ne pas se dégrader facilement. Elles peuvent donc s'accumuler dans divers compartiments environnementaux (eau, sol, air...).

Il est important de pouvoir évaluer leur présence dans l'environnement, ces composés pouvant avoir des impacts nocifs sur la santé. En effet, les PFAS peuvent par exemple induire une réduction de la réponse immunitaire, des maladies de la thyroïde, voire même des cancers des reins ou des testicules (Kourtchev et al.[2]). Ceci ne constitue qu'un exemple car les PFAS sont très nombreux (plus de 4000 composés différents) engendrant très certainement des impacts différents.

1.2 Les PFAS dans l'air et les dépôts atmosphériques

Les PFAS peuvent être détectés dans l'air et se déposer sur les surfaces. Plusieurs études mettent en évidence leur présence dans l'air [13] [18]. La majeure partie des références de la présente note est relative à la détection dans l'air. Certaines publications [28] font même état de la présence de PFAS dans l'atmosphère du Groenland. Dans l'air, les PFAS se présentent sous deux formes : sous forme particulaire et sous forme gazeuse. Il faut donc des instruments de prélèvement capables de traiter ces deux phases. Il existe deux familles de PFAS : les PFAS ioniques et le PFAS neutres. Les PFAS neutres sont plus volatils et donc présents en phase gazeuse. Les PFAS ioniques sont majoritairement présents dans la phase particulaire, peu/pas volatils. L'appartenance à la famille conditionne le mode de prélèvement et d'analyse des composés.

La Figure 2 résume l'évolution des PFAS dans l'air et les possibles retombées au sol sous forme de dépôt sec ou humide.

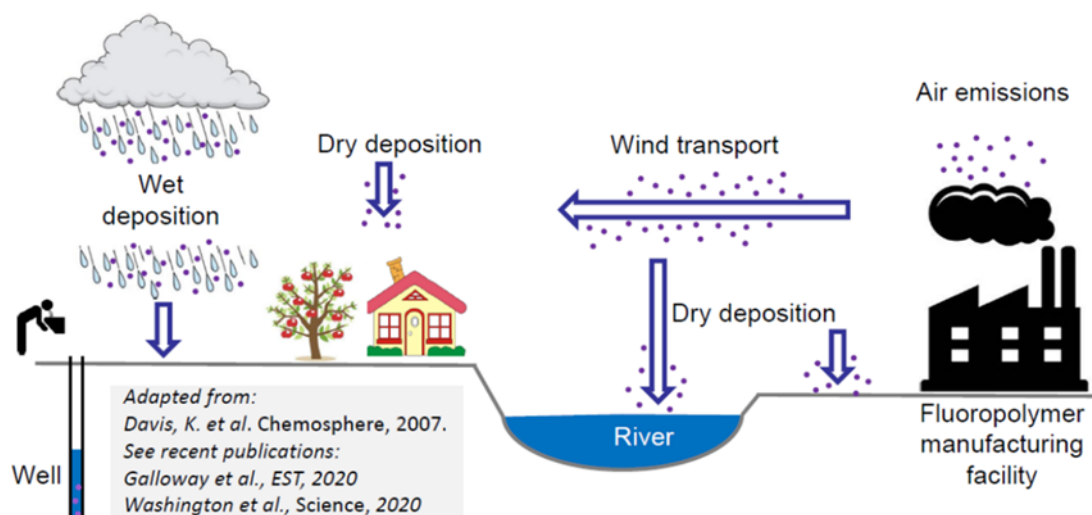


Figure 2. Schéma illustrant le transport des PFAS dans l'air et leur dépôt [13]

Emis par les usines de production, les PFAS sont disséminés dans l'air possiblement sur des distances conséquentes, jusqu'à plusieurs dizaines de kilomètres autour d'un site industriel (d'après la référence D'ambro et al.[7]).

2 Stratégie de recherche bibliographique

La recherche bibliographique a été réalisée avec Web of Science (pour la recherche d'articles scientifiques à comités de lecture) et sur internet (pour la recherche de présentations et de rapports). Elle s'étend de janvier 2004 pour la plus ancienne au 02 août 2022 pour la publication la plus récente. La liste des mots clés utilisés est présentée dans le Tableau 1.

L'objectif de cette recherche bibliographique était d'identifier les documents et articles scientifiques relatifs au prélèvement et à l'analyse des PFAS directement dans l'air ambiant ainsi que dans les dépôts atmosphériques.

Tableau 1. Liste de mots clés pour la recherche de documents et articles scientifiques

Liste de mots clefs Google	Measuring, PFAS, Atmosphere, sampling, methods, in air, atmospheric, deposition, detection
Liste de mots clefs Web of science	PFAS, measurement, in air, deposition, sampling

La recherche bibliographique a donc une portée internationale et les articles sont de toutes origines (Europe, Asie, USA). Il est à noter que beaucoup des articles sont le fruit de coopérations internationales (impliquant au moins deux partenaires de nationalité différente ou plus). En utilisant les combinaisons de mots clés ci-dessus dans les moteurs de recherche, un total de 38 articles scientifiques et 4 articles de review relatifs à l'analyse des PFAS dans l'air et dans les dépôts ont pu être identifiés. Sur les 38 articles (ceux où des mesures sont présentées), seuls 15 articles ont été publiés par une équipe d'une seule nationalité. Des recherches avec des mots clés français ont été réalisés mais celles-ci n'ont pas abouti. Il n'y a pas de document en langue française relatif à la mesure des PFAS dans l'air et à la mesure de possibles dépôts.

Les références trouvées dans cette étude sont relativement récentes. L'histogramme de la Figure 3 indique comment celles-ci se répartissent en fonction des années de parution. Pour mémoire, il s'agit de publications traitant au moins de l'analyse des PFAS dans l'air ou dans les dépôts. Seules deux publications (D'ambro et al.[7] et Chen et al.[22]) traitent des dépôts secs et humides.

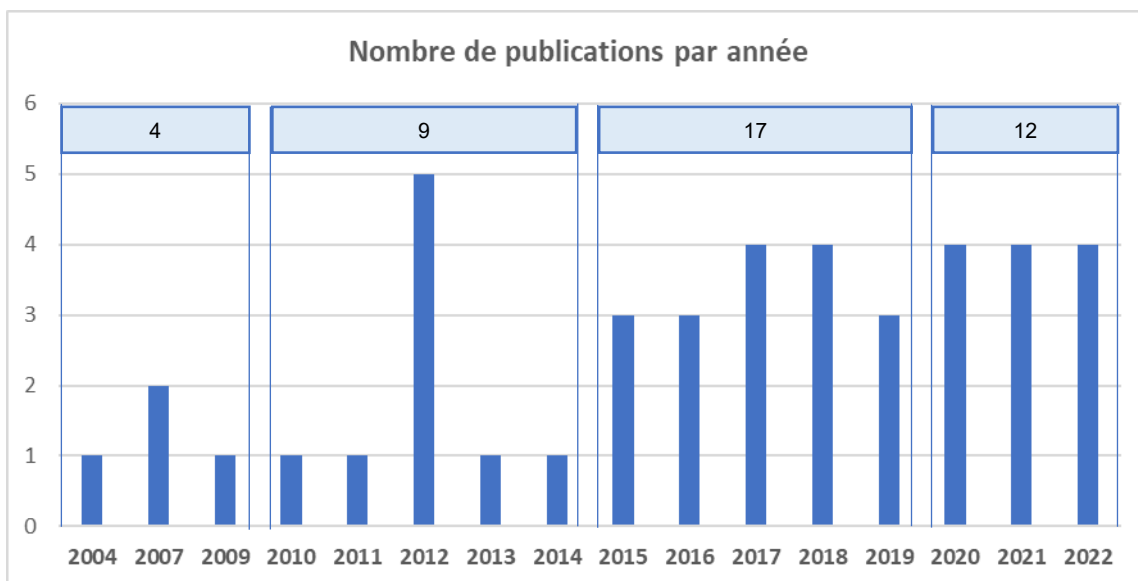


Figure 3. Représentation du nombre de publications de la présente bibliographie selon les années

3 Présentation des différentes méthodes de prélèvement des PFAS dans l'air et dans les dépôts

3.1 Méthodes de prélèvement des PFAS dans l'air

Les méthodes de prélèvement des PFAS dans l'air sont présentées dans cette section. Il existe différentes techniques de prélèvement et différents substrats de collecte couramment mentionnés dans la littérature. Une partie de ces méthodes et leurs acronymes sont présentées dans le Tableau 2.

Il existe deux types de systèmes de prélèvement, actif et passif. Pour le prélèvement actif, le système est muni d'une pompe pour aspirer gaz et particules pour la mesure. Le prélèvement passif s'effectue sur la base de la diffusion gazeuse. Les prélèvements actifs et passifs sont présentés dans les tableaux suivants. Leurs principaux avantages et désavantages sont également indiqués.

Tableau 2. Présentation des différentes techniques de prélèvement des PFAS dans l'air, des substrats de collecte et leurs acronymes anglais

Méthodes de prélèvement		
Acronyme	Description (Anglais)	Description (Français)
PUF-PAS	Polyurethane foam passive air sampler	Préleveur d'air passif avec mousse de polyuréthane
PE-PAS	Polyethylene sheet passive air sampler	Préleveur d'air passif avec feuille de polyéthylène
XAD-PAS	Styrene divinylbenzene co-polymer resin passive air sampler	Préleveur d'air passif avec résine copolymère styrène divinyle benzène
SIP-PAS	Sorbent impregnated polyurethane foam disk passive air sampler	Préleveur d'air passif à disque en mousse de polyuréthane imprégné de sorbant
LV-AAS	Low volume active air sampler	Préleveur d'air actif bas volume
HV-AAS	High volume active air sampler	Préleveur d'air actif haut volume
---	Annular diffusion denuder sampler	Préleveur dénudeur à diffusion annulaire
---	Cryo Sampler	Dispositif de prélèvement à piège froid
---	Cascade Impactor	Impacteur en cascade
FM4	Air Sampler For PFAS	Préleveur dédié aux PFAS
Substrats de collecte		
Acronyme	Description (Anglais)	Description (Français)
GFF	Glass fiber filter	Filtre en fibre de verre
QFF	Quartz fiber filter	Filtre en fibre de quartz
XAD	Styrene-divinylbenzene co-polymer sorbent medium	Media absorbant en copolymère de styrène divinyle benzène
PUF-XAD-2	XAD-2 resin sandwiched between a polyurethane plug cut in half	Résine XAD-2 prise en sandwich entre deux bouchons de polyuréthane coupé en deux

Tableau 3. Présentation des méthodes de prélèvement actif et passif avec les principaux avantages et inconvénients

Méthodes de prélèvement actif			
Méthode de prélèvement	Substrat de collecte	Principaux avantages	Principaux désavantages
LV-AAS	Filtres en quartz ou fibre de verre pour phase particulaire Cartouche PUF-XAD-2 pour phase gaz	Les préleveurs actifs permettent de différencier les phases particulaires et gaz Le HV-AAS est plus approprié que le LV-AAS pour les mesures en extérieur. Le HV-AAS pompe un volume plus important. Fournit des résultats quantitatifs	Nécessite une source d'énergie électrique Nécessité de réaliser des blancs pour éviter les artéfacts de mesure La phase particulaire peut être surestimée si la phase gaz s'adsorbe sur le filtre
HV-AAS (Figure 5)	Filtres en quartz ou fibre de verre pour phase particulaire Cartouche PUF-XAD-2 pour phase gaz	Réalise la partition phase particulaire - phase gaz mieux que HV-AAS ou LV-AAS car le gaz ne s'adsorbe pas sur les filtres, ceux-ci étant positionnés après le prélèvement gaz contrairement à HV-AAS et LV-AAS Fournit des résultats quantitatifs	Possible sous-estimation de la phase particulaire via possible évaporation des particules
Annular diffusion denuder sampler (Figure 5)	Multichannel denuders coated with ground XAD-4 pour la phase gaz Pack de filtres quartz ou fibre de verre pour la phase particulaire	Dispose d'un impacteur en cascade en amont et permet ainsi la ségrégation en taille de la phase particulaire Le piège cryogénique permet de capter les gaz Fournit des résultats quantitatifs	Peu représenté dans la littérature (2 articles [8,10]) donc encore peu utilisé et peu de recul La phase particulaire peut être surestimée si la phase gaz s'adsorbe sur le filtre
Cryo Sampler	Filtre en quartz pour phase particulaire Dispositif de bullage et piège froid pour les gaz	Permet de traiter la phase particulaire avec ségrégation en taille Fournit des résultats quantitatifs	Ne traite pas la phase gazeuse
Impacteur en cascade	Filtres en quartz	Traite les phases gaz et particulaires avec ségrégation en taille	Peu représenté dans la littérature (2 articles [8,9]) donc encore peu utilisé et peu de recul La phase particulaire peut être surestimée si la phase gaz s'adsorbe sur le filtre
FM4 (ou NS20)	Filtre en quartz pour la phase particulaire Mousse en polyuréthane et disque de fibres de carbone pour la phase gaz		

Tableau 4. Présentation des méthodes de prélèvement actif et passif avec les principaux avantages et inconvénients (suite)

Méthodes de prélèvement passif			
Méthode de prélèvement	Substrat de collecte	Principaux avantages	Principaux désavantages
PUF-PAS	Disque polyuréthane en mousse (PUF) – placé dans deux bols (en acier inoxydable) l'un renversé par rapport à l'autre (Figure 4)	Pas de besoin de pompe donc de source d'énergie	<p>Ne différencie pas les phases gaz et particulaires</p> <p>Le volume d'air prélevé par l'instrument est estimatif (le volume « vu » par l'instrument peut être délicat à déterminer et biaiser les mesures de concentrations) => résultats qualitatifs</p> <p>Nécessite de réaliser des blancs pour éviter les artefacts de mesure</p>
PE-PAS	Feuille de polyéthylène – placé dans un bol renversé en acier inoxydable	Coût à l'achat modéré Silencieux Possibilité d'échantillonnage sur des temps longs (semaines ou mois)	
XAD-PAS	XAD-2 Résine de styrène divinyle benzène sous forme de cartouche en acier	Cartographie spatiale avec plusieurs emplacements de prélèvements en simultané	
SIP-PAS	Poudre de XAD-4 imprégnée dans PUF - placé dans deux bols (en principe en acier inoxydable) l'un renversé par rapport à l'autre	Nota : le SIP-PAS capture les phases particulaires et gazeuses avec une efficacité similaire	

Il faut noter également que les temps de prélèvement diffèrent entre les préleveurs actifs et passifs. Avec les préleveurs passifs, le prélèvement peut durer des semaines ou des mois. Avec les préleveurs actifs, c'est plutôt 24 heures ou quelques jours.

La Figure 4 ci-dessous extraite d'une présentation trouvée lors de la recherche bibliographique illustre le système de prélèvement passif. Un disque de matière absorbante pour les PFAS est placé à l'intérieur d'une enceinte dans laquelle l'air circule.

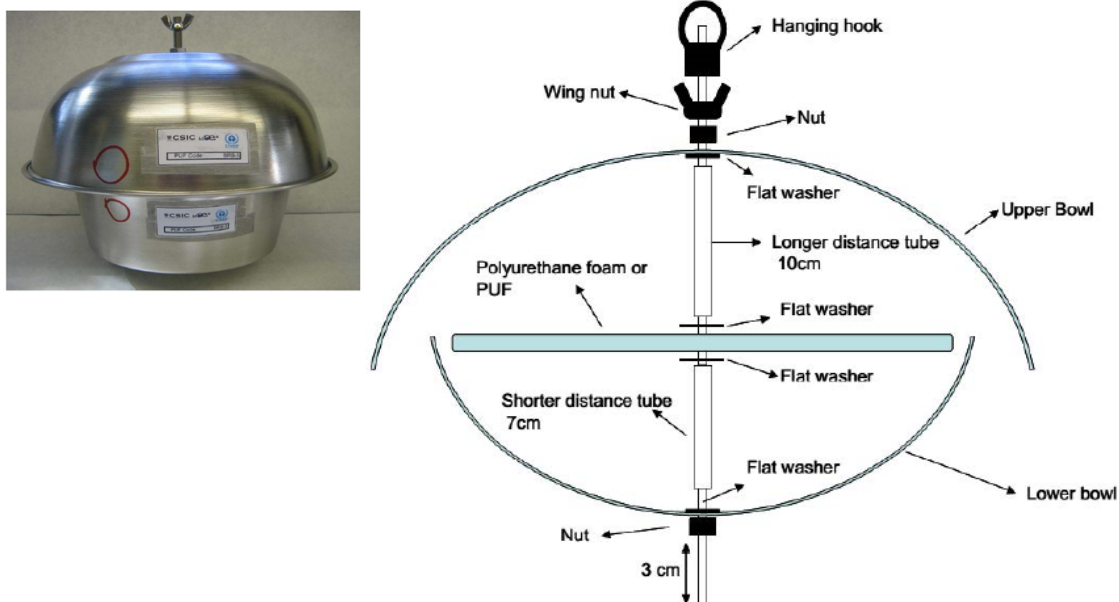


Figure 4. Présentation d'un préleveur passif d'après Hunt [18]

Les schémas de principe du HV-AAS et du Annular Diffusion denuder sampler sont présentés sur la Figure 5 tirée de l'article de Ahrens et al. 2011 [40].

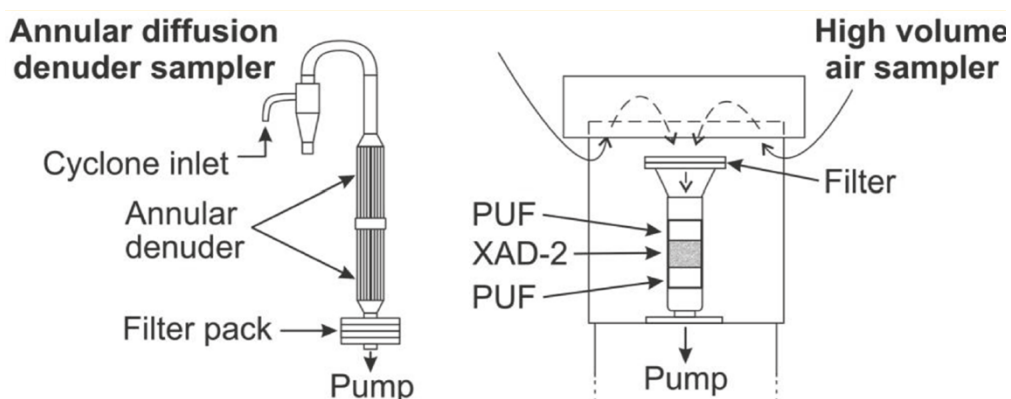


Figure 5. Schéma de principe du préleveur dénudeur à diffusion annulaire et du préleveur d'air actif haut volume (Ahrens et al. [40])

Dans les instruments de type « Annular diffusion denuder sampler », un système de captation des gaz est placé avant les filtres. Dans les instruments de type HV-AAS, c'est le contraire, le filtre est placé avant la cartouche de captation des gaz. Un schéma du Cryo Sampler est présenté sur la Figure 6.

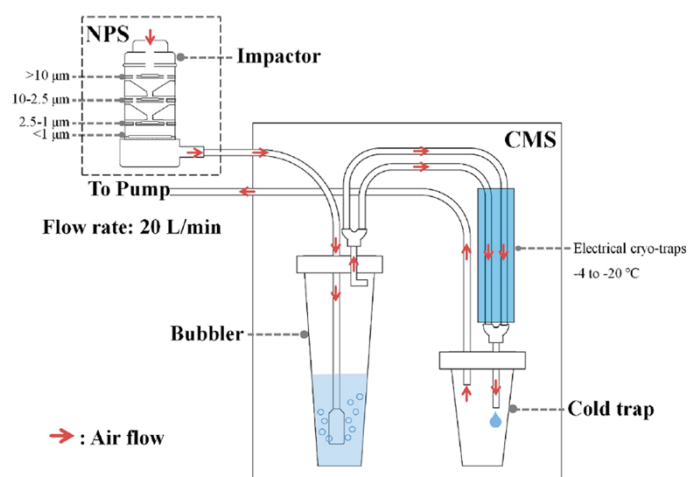


Figure 6. Présentation du Cryo Sampler d'après Yu et al. [10] et Yamazaki et al. [8]

Il faut noter que deux articles [8,10] présentent cette technique utilisée par une équipe sino-japonaise. Avec cet instrument, les particules sont récupérées à l'aide d'un impacteur en cascade (qui permet de réaliser une ségrégation en taille). Ensuite le gaz est piégé dans un bulleur et récupéré dans le « piège froid » ou cold trap utilisant un piège cryogénique électrique. A notre connaissance, ce système n'est pas couramment employé à l'international (il le serait juste par cette équipe).

Le dispositif FM4 (appelé NS20 également dans les publications) est présenté sur la Figure 7.

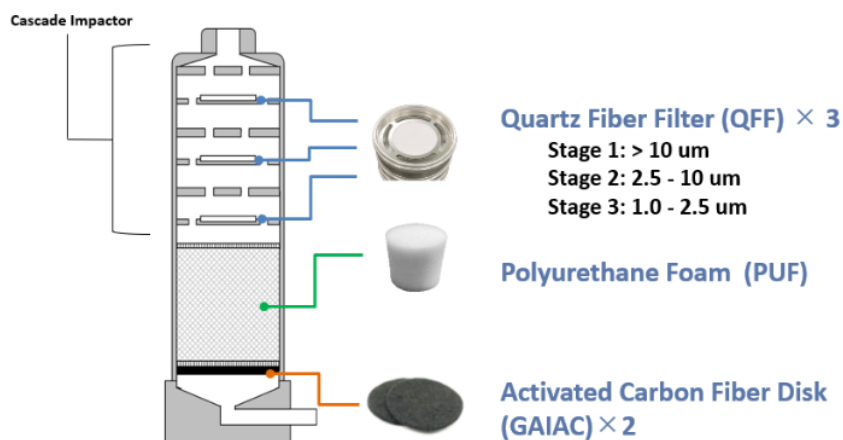


Figure 7. Présentation du dispositif FM4 (source société GL Sciences https://www.glsciences.com/product/gas_sampling/air_collector/02724.html)

Le dispositif est constitué d'un impacteur en cascade pour la collecte des particules et de mousse de polyuréthane et des disques en fibre de carbone pour capter la phase gaz. Ce dispositif est commercialisé par la société GL Sciences (<https://www.glsciences.com/index.html>). Mais il n'apparaît que dans 2 articles [8,9].

Selon les composés, certaines méthodes peuvent être mieux adaptées que d'autres pour la détection de PFAS donnés. Cependant, cette adéquation n'est pas toujours connue en l'état des connaissances actuelles (Bradman et al. [6]).

Parmi les 38 articles (hors review) recensés dans cette recherche bibliographique, les nombres d'articles traitant des différentes techniques se répartissent comme suit (voir Figure 8) :

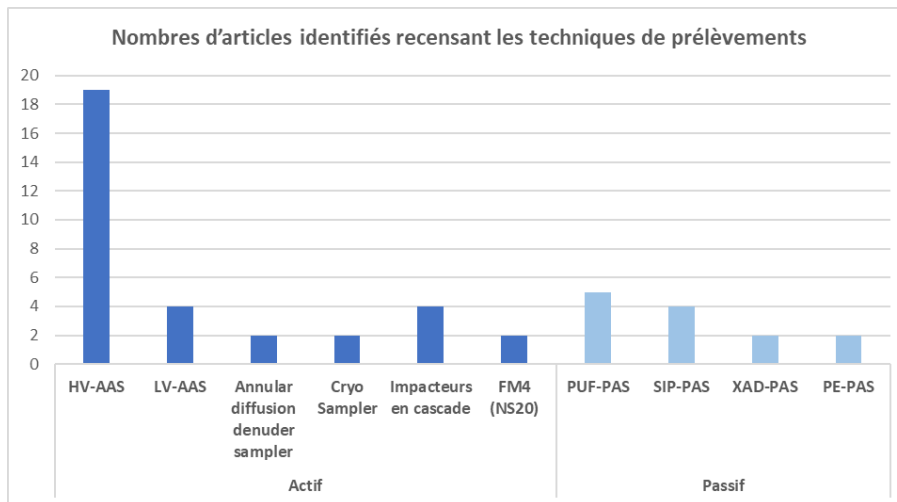


Figure 8. Répartition des nombres d'articles selon les techniques de prélèvement

On constate que majoritairement, les prélèvements de PFAS dans l'air sont effectués avec des préleveurs actifs de type HV-AAS. LV-AAS est peu représenté car il est plus adapté aux prélèvements en intérieur par son débit plus faible (mais également pour sa nuisance olfactive plus acceptable en intérieur). Certaines équipes ne s'intéressent qu'à la phase particulaire et utilisent des impacteurs en cascade pour observer la répartition des PFAS selon la granulométrie des particules (on trouve 3 références dans ce cas [4,14,30]).

Les typologies de sites de prélèvements se répartissent comme suit (Tableau 5).

Tableau 5. Répartition du nombre de publications en fonction de la typologie des sites de prélèvements.

Site de prélèvement	Nombre de publications
Industriel	3
Urbain / Semi-urbain	20
Rural / Semi-rural	7
Zones reculées (en mer, Arctique, Antarctique, sur la côte, en forêt)	12

Il faut noter que dans certaines publications, plusieurs sites de prélèvement sont explorés dans le même article. On constate que la majorité des publications traitent des zones urbaines. Il y a encore peu de publications traitant spécifiquement des zones industrielles.

En plus de ces 38 articles, 4 articles de review (Wang et al.[11], Nakayama et al.[17], Van Leeuwen et al.[45], Jahnke et al.[43]) ont été identifiés. Dans l'article de Wang et al, les auteurs présentent un résumé des techniques d'échantillonnage pour les PFAS couramment utilisés en Chine. Leur tableau est présenté sur la Figure 9. Dans le tableau, l'acronyme APM fait référence à « Airborne Particulate Matter » ou phase particulaire.

Table 1
Summary of the sampling method on PFASs in Chinese outdoor air.

Sampling year	Sampling method	Sample phase	Sampling location	Reference
2006–2016	AAS-High-volume sampling device	APM	Dalian	(Liu et al., 2017)
2007	AAS-High-volume sampling device	APM + gas	Guangzhou	(Yang et al., 2010)
2009	PAS-SIP	APM + gas	16 cities in China	(Li et al., 2011)
2011	PAS-SIP	APM + gas	Shenzhen	(Liu et al., 2015)
2011	AAS-High-volume sampling device	APM + gas	8 cities	(Lu et al., 2018)
2011 and 2013	PAS-SIP	APM + gas	Tibet	(Wang et al., 2018)
2012	AAS-High-volume sampling device	APM + gas	Bohai Sea and Yellow Sea	(Zhao et al., 2017)
2012–2013	AAS-annular denuder and filter pack collection system	APM + gas	Beijing	(J. Wu et al., 2014)
2012–2013	AAS-High-volume sampling device	APM + gas	Tianjin	(Yao et al., 2016a)
2013	PAS-SIP	APM + gas	Tianjin	(Yao et al., 2016b)
2013	AAS-High-volume sampling device	APM + gas	Northern South China Sea	(Lai et al., 2016)
2013	AAS-annular denuder and filter pack collection system	APM + gas	Beijing	(Wu et al., 2019)
2013–2015	AAS-High-volume sampling device	APM	Shanghai	(Guo et al., 2018)
2013–2015	AAS-High-volume sampling device	APM + gas	Chaohu City	(Liu et al., 2018)
2014	AAS-High-volume sampling device and PAS-SIP	APM + gas	Yangtze River delta	(Heydebreck et al., 2016)
2014	AAS-High-volume sampling device and PAS-SIP	PM	10 cities	(Fang et al., 2018b)
2014	AAS-High-volume sampling device	APM	Beijing	(Shuo et al., 2018)
2014	AAS-4-stage cascade impactor	APM	Hong Kong	(Ge et al., 2017)
2014–2015	AAS-cascade impactor	APM	5 cities	(N. Yu et al., 2018)
2014–2015	AAS-High-volume sampling device	APM + gas	Tianjin and Weifang	(Yao et al., 2017)
2014–2015	PAS-SIP	APM + gas	Shenzhen	(He et al., 2016)
2015–2016	AAS-High-volume sampling device	APM	Beijing, Tianjin, Jinzhou, Yantai	(Liu et al., 2019)
2015–2016	AAS-High-volume sampling device	APM	7 coastal cities	(S. Yu et al., 2018)
2016	AAS-High-volume sampling device	APM + gas	Bohai and Yellow Seas	(Fang et al., 2018a)
2016	PAS-SIP	APM + gas	Fuxin	(Chen et al., 2018)
2016	PAS-SIP	APM + gas	Tianjin	(Tian et al., 2018)
2016–2017	AAS-cascade impactor	APM	Chengdu	(Fang et al., 2019)
2017	PAS-XAD2 resin	APM + gas	23 cities	(Han et al., 2019)
2018	AAS-High-volume sampling device	APM	Shihezi and Urumqi	(Chen et al., 2019)

Figure 9. Eléments de l'article de review de Wang et al. [11]

Sur 29 références, 16 d'entre elles utilisent un préleveur actif HV-AAS. On remarque également que 9 équipes ont recours au prélèvement passif SIP-PAS. D'après Bradman et al.[6], SIP-PAS serait le préleveur passif le plus adéquat pour de nombreux PFAS. Ce n'est en conséquence peut être pas une coïncidence si les préleveurs passifs majoritairement relevés dans cette revue sont des SIP-PAS. Dans l'article de Nakayama et al. [17], il présente les techniques utilisées pour le prélèvement dans l'air extérieur. Il cite principalement les techniques HV-AAS et SIP-PAS. L'impacteur en cascade est également cité. Dans son article, Jahnke et al. [43] citent également principalement le préleveur actif HV-AAS pour les prélèvements dans l'air extérieur. L'article de Van Leeuwen et al.[45], plus ancien, est davantage focalisé sur la technique passive PUF-PAS.

3.2 Méthode de prélèvement des PFAS dans les dépôts atmosphériques

La publication de Cousins et al. [0] recense plusieurs études relatives aux PFAS dont le transport par les eaux de pluies et donc les dépôts humides. Dans les études citées dans cette référence, les dépôts humides sont systématiquement collectés dans des réceptacles de différentes natures (Polyéthylène haute densité, conteneur en acier inoxydable par exemple).

Dans un article que nous avons identifié (D'ambro et al.[7]) traitant de mesures autour d'un site industriel (usine produisant des polymères fluorés), deux systèmes de prélèvement ont été utilisés :

- Des seaux en HDPE (High Density PolyEthylene) (environ 19 litres)
- Un système NCON Sampler model 110 similaire à celui de la *Figure 10*.

La durée des prélèvements est de 1 semaine et les systèmes de collecte sont installés à 3.5 km de l'usine.



Wet Only & Wet/Dry Deposition Sampler

Figure 10. Exemple de système de prélèvement de dépôt de la société NCON.

Le système est pourvu d'un couvercle amovible automatique équipé d'un capteur de pluie pour collecter les dépôt humides ou secs. Dans un second article de Chen et al. [22], seul le dépôt humide a été étudié en utilisant des conteneurs en acier inoxydable. Les scénarios de collecte sont similaires pour les articles cités dans Cousins et al. [0].

3.3 Méthodes d'analyse des PFAS

Concernant les modes d'analyse, ceux-ci diffèrent selon que les PFAS soient ioniques ou neutres. Les PFAS ioniques, majoritairement présents dans la phase particulaire, sont plutôt analysés par LC-MS (Liquide Chromatography-Mass Spectrometry ou Chromatographie Liquide couplée à la spectrométrie de masse) et les neutres, plus volatils, peuvent être analysés en GC-MS (Gaz Chromatography-Mass Spectrometry ou Chromatographie Gazeuse couplée à la spectrométrie de masse).

Le développement récent de méthodes analytiques intégratives indiciaires après combustion ou oxydation pourrait permettre d'avoir une vision globale du niveau de contamination/imprégnation de la matrice en PFAS.

4 Conclusion

Dans la présente note, de premiers éléments bibliographiques sont présentés pour l'échantillonnage des PFAS dans l'air et dans les dépôts atmosphériques.

D'après les éléments bibliographiques dont nous disposons, c'est le dispositif HV-AAS – un préleveur actif- qui est le plus utilisé pour l'analyse quantitative des PFAS dans l'air. Il présente le principal avantage de pouvoir prélever un volume d'air important (donc atteindre des limites de quantifications assez basses) et de distinguer les fractions particulaires et gazeuses. Un désavantage de ce dispositif est le besoin d'une source d'énergie pour fonctionner (prise de courant / panneau solaire), donc d'être limité en termes de nombre d'emplacement de mesures pour cartographier une zone.

C'est pour cette raison qu'il peut être intéressant dans certaines circonstances d'utiliser des préleveurs passifs. En revanche, pour ces dispositifs passifs, il est difficile d'évaluer précisément le volume de prélèvement ce qui rend les résultats indicatifs, mais comparables les uns aux autres. En outre, ils ne différencient pas la phase gaz de la phase particulaire. L'étude de Wang et al. [11] réalisée en Chine montre que le préleveur passif le plus utilisé est le SIP-PAS. Cette analyse correspond aux conclusions de Bradman et al. [6] qui présentent le SIP-PAS comme le préleveur passif le plus adéquat pour une majorité de PFAS.

La littérature indique également qu'il existe encore peu d'études réalisées autour de sites industriels, la plupart des articles traitant des zones urbaines. Cependant, plusieurs auteurs suggèrent que les PFAS peuvent être retrouvés très loin des sites de production. La présente bibliographie fait état de mesures dans des zones reculées comme l'Arctique [32,38] et l'Antarctique [36] ce qui souligne le potentiel de déplacement sur de longues distances des PFAS dans l'air. Pour finir, il est à noter que des techniques innovantes de mesures en temps réel pourraient dans le futur être utilisées pour la détection des PFAS (à l'état gaz) en continu dans l'air, sans étape d'échantillonnage et d'extraction, ce qui réduirait certaines contraintes.

Concernant les dépôts atmosphériques, ces prélèvements sont très peu documentés dans la littérature scientifique. Seules deux publications traitent des dépôts atmosphériques des PFAS autour d'un site industriel utilisant des collecteurs du type seaux en HDPE ou conteneurs en acier inoxydable.

5 Références

- [0] Ian T. Cousins, Jana H. Johansson, Matthew E. Salter, Bo Sha, and Martin Scheringer (2022) Outside the Safe Operating Space of a New Planetary Boundary for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Environ. Sci. Technol.* 2022, 56, 11172–11179
- [1] Maya E. Morales-McDevitt, Matthew Dunn, Ahsan Habib, Simon Vojta, Jitka Becanova, and Rainer Lohmann (2022) Poly- and Perfluorinated Alkyl Substances in Air and Water from Dhaka, Bangladesh. *Environmental Toxicology and Chemistry—Volume 41, Number 2—pp. 334–342*
- [2] Ivan Kourtchev, Stig Hellebust, Eimear Heffernan, John Wenger, Sam Towers, Evangelia Diapouli, Konstantinos Eleftheriadis (2022) A new on-line SPE LC-HRMS method for the analysis of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in PM_{2.5} and its application for screening atmospheric particulates from Dublin and Enniscorthy, Ireland. *Science of the Total Environment* 835 -155496
- [3] Huiju Lin, Sachi Taniyasu, Nobuyoshi Yamashita, Muhammad Kamran Khan, Saiyada Shadiah Masood, Sumayya Saied, Haider Abbas Khwaja (2022) Per- and polyfluoroalkyl substances in the atmospheric total suspended particles in Karachi, Pakistan: Profiles, potential sources, and daily intake estimates. *Chemosphere* 288 – 132432
- [4] Siqian Wang, Xiaoping Lin, Qin Li, Yongyu Li, Eriko Yamazaki, Nobuyoshi Yamashita Xinhong Wang (2022) Particle size distribution, wet deposition and scavenging effect of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the atmosphere from a subtropical city of China. *Science of the Total Environment* 823 - 153528
- [5] Pascal Camoiras Gonzalez, Mohammad Sadia, Abeer Baabish, Siamak Sobhanei, Heide Lore Fiedler (2021) Air monitoring with passive samplers for perfluoroalkane substances in developing countries (2017–2019). *Chemosphere* 282 – 131069
- [6] Asa Bradman, Rosemary Castorina, Teja Pattabhiraman, Anuroop Nirula, Monice Wong, Sion Calabretta (2021) Assessment of Methods to Collect and Analyze Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Air, Dust and Soil. Final Report - Agreement Number 19RD019. Center for Environmental Research and Children's Health University of California - Berkeley
- [7] Emma L. D'Ambro, Havala O. T. Pye, Jesse O. Bash, James Bowyer, Chris Allen, Christos Efstathiou, Robert C. Gilliam, Lara Reynolds, Kevin Talgo, and Benjamin N. Murphy (2021) Characterizing the Air Emissions, Transport, and Deposition of Per- and Polyfluoroalkyl Substances from a Fluoropolymer Manufacturing Facility. *Environ. Sci. Technol.* 55, 862–870
- [8] Eriko Yamazaki, Sachi Taniyasu, Xinhong Wang, Nobuyoshi Yamashita (2021) Per- and polyfluoroalkyl substances in surface water, gas and particle in open ocean and coastal environment. *Chemosphere* 272 - 129869
- [9] Rongben Wu, Huiju Lin, Eriko Yamazaki, Sachi Taniyasu, Mattias Sorengård, Lutz Ahrens, Paul K.S. Lam, Heesoo Eun, Nobuyoshi Yamashita (2021) Simultaneous analysis of neutral and ionizable per- and polyfluoroalkyl substances in air. *Chemosphere* 280 - 130607
- [10] Nanyang Yu, Haozhe Wen, Xuebing Wang, Eriko Yamazaki, Sachi Taniyasu, Nobuyoshi Yamashita, Hongxia Yu, and Si Wei (2020) Nontarget Discovery of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Atmospheric Particulate Matter and Gaseous Phase Using Cryogenic Air Sampler. *Environ. Sci. Technol.* 54, 6, 3103–3113
- [11] Qi Wang, Yuefei Ruan, Huiju Lin, Paul K.S. Lam (2020) Review on perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the Chinese atmospheric environment. *Science of the Total Environment* 737 - 139804
- [12] Seung-Kyu Kim, Donghao Li, Kurunthachalam Kannan (2020) In situ measurement-based partitioning behavior of perfluoroalkyl acids in the atmosphere. *Environmental Engineering Research* 25(3): 281-289.
- [13] Lara Phelps and Ben Murphy (2020) PFAS Science Webinars for Region 1 and New England States & Tribes, Session 5: Source Emissions Measurement Methods and Modeling Air Emissions, Transport and Deposition. US EPA Office of Research and Development (Presentation PowerPoint)
- [14] Huiju Lin, Sachi Taniyasu, Eriko Yamazaki, Si Wei, Xinhong Wang, Nan Gai, Jin Hyo Kim, Heesoo Eun, Paul K. S. Lam, and Nobuyoshi Yamashita (2020) Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Air

Particles of Asia: Levels, Seasonality, and Size-Dependent Distribution. *Environ. Sci. Technol.* 54 p 14182–14191

[15] Yang Liu, Wei Jian Liu, YunSong Xu, YongZhi Zhao, Pei Wang, ShuangYu Yu, JiaoDi Zhang, Yi Tang, GuanNan Xiong, Shu Tao, WenXin Liu (2019) Characteristics and human inhalation exposure of ionic per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in PM10 of cities around the Bohai Sea: Diurnal variation and effects of heating activity. *Science of the Total Environment* 687 p 177–187

[16] Deming Han, Yingge Ma, Cheng Huang, Xufeng Zhang, Hao Xu, Yong Zhou, Shan Liang, Xiaojia Chen, Xiqian Huang, Haoxiang Liao, Shuang Fu, Xue Hu, and Jinping Cheng (2019) Occurrence and source apportionment of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the atmosphere in China. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 14107–14117

[17] Shoji F. Nakayama a, Mitsuha Yoshikane, Yu Onoda, Yukiko Nishihama, Miyuki Iwai-Shimada, Mai Takagi, Yayoi Kobayashi, Tomohiko Isobe (2019) Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment. *Trends in Analytical Chemistry* 121 115410

[18] Gary Hunt (2019) PFAS in Air Monitoring Source Emissions and Ambient Air. TRC National Air Measurement Practice - EPOC Course (presentation PowerPoint)

[19] Xiangguang Fang, Qi Wang, Zhen Zhao, Jianhui Tang, Chongguo Tian, Yiming Yao, Junchao Yu, Hongwen Sun (2018) Distribution and dry deposition of alternative and legacy perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the air above the Bohai and Yellow Seas, China. *Atmospheric Environment* 192 p 128–135

[20] Erik Dixon-Anderson and Rainer Lohmann (2018) Field-Testing Polyethylene Passive Samplers for the Detection of Neutral Polyfluorinated Alkyl Substances in Air and Water. *Environmental Toxicology and Chemistry—Volume 37, Number 12—pp. 3002–3010*

[21] Pavlína Karásková, Garry Codling, Lisa Melymuk, Jana Klánová (2018) A critical assessment of passive air samplers for per- and polyfluoroalkyl substances. *Atmospheric Environment* 185 p 186–195

[22] Hao Chen, Yiming Yao, Zhen Zhao, Yu Wang, Qi Wang, Chao Ren, Bin Wang, Hongwen Sun, Alfredo C. Alder, and Kurunthachalam Kannan (2018) Multimedia Distribution and Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) Surrounding Two Fluorochemical Manufacturing Facilities in Fuxin, China. *Environ. Sci. Technol.* 52, 8263–8271

[23] Ian Ken Dimzon, Joke Westerveld, Christoph Gremmel, Tobias Frömel, Thomas P. Knepper & Pim de Voogt (2017) Sampling and simultaneous determination of volatile per- and polyfluoroalkyl substances in wastewater treatment plant air and water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* volume 409, p 1395–1404

[24] Hui Ge, Eriko Yamazaki, Nobuyoshi Yamashita, Sachi Taniyasu, Tong Zhang, Mitsuhiko Hata, Masami Furuuchi (2017) Size Specific Distribution Analysis of Perfluoroalkyl Substances in Atmospheric Particulate Matter - Development of a Sampling Method and their Concentration in Meeting Room/Ambient Atmosphere. *Aerosol and Air Quality Research*, 17: 553–562

[25] Yiming Yao, Shuai Chang, Yangyang Zhao, Jianhui Tang, Hongwen Sun, Zhiyong Xie (2017) Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) in the urban, industrial, and background atmosphere of Northeastern China coast around the Bohai Sea: Occurrence, partitioning, and seasonal variation. *Atmospheric Environment* 167 p 150-158

[26] Zhen Zhao, Jianhui Tang, Lijie Mi, Chongguo Tian, Guangcai Zhong, Gan Zhang, Shaorui Wang, Qilu Li, Ralf Ebinghaus, Zhiyong Xie Hongwen Sun (2017) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the lower atmosphere and surface waters of the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and Yangtze River estuary. *Science of the Total Environment* 599–600 p 114–123

[27] Senchao Lai, Junwei Song, Tianli Song, Zhijiong Huang, Yingyi Zhang, Yan Zhao, Guicheng Liu, Junyu Zheng, Wenying Mi, Jianhui Tang, Shichun Zou, Ralf Ebinghaus, Zhiyong Xie (2016) Neutral polyfluoroalkyl substances in the atmosphere over the northern South China Sea. *Environmental Pollution* 214 p 449-455

[28] Rossana Bossi, Katrin Vorkamp, Henrik Skov (2016) Concentrations of organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and perfluorinated compounds in the atmosphere of North Greenland. *Environmental Pollution* 217 p 4-10

- [29] Yiming Yao, Shuai Chang, Hongwen Sun, Zhiwei Gan, Hongwei Hu, Yangyang Zhao, Yufen Zhang (2016) Neutral and ionic per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in atmospheric and dry deposition samples over a source region (Tianjin, China). *Environmental Pollution* 212 p 449-456
- [30] A. Dreyer, T. Kirchgeorg, I Weinberg, V. Matthias (2015) Particle-size distribution of airborne poly- and perfluorinated alkyl substances. *Chemosphere* 129 p 142–149
- [31] Zhen Wang, Zhiyong Xie, Axel Möller, Wenying Mi, Hendrik Wolschke, Ralf Ebinghaus (2015) Estimating dry deposition and gas/particle partition coefficients of neutral poly-/perfluoroalkyl substances in northern German coast. *Environmental Pollution* 202 p 120-125
- [32] Zhiyong Xie, Zhen Wang, Wenying Mi, Axel Möller, Hendrik Wolschke & Ralf Ebinghaus (2015) Neutral Poly-/perfluoroalkyl Substances in Air and Snow from the Arctic. *Scientific Reports* volume 5, Article number: 8912
- [33] Zhen Wang, Zhiyong Xie, Axel Möller, Wenying Mia, Hendrik Wolschke, Ralf Ebinghaus (2014) Atmospheric concentrations and gas/particle partitioning of neutral poly- and perfluoroalkyl substances in northern German coast. *Atmospheric Environment* 95 p 207-213
- [34] Lutz Ahrens, Tom Harner, Mahiba Shoeib, Martina Koblizkova, and Eric J. Reiner (2013) Characterization of Two Passive Air Samplers for Per- and Polyfluoroalkyl Substances. *Environ. Sci. Technol.* 47, 24, 14024–14033
- [35] Lutz Ahrens, Tom Harner, Mahiba Shoeib, Douglas A. Lane, and Jennifer G. Murphy (2012) Improved Characterization of Gas–Particle Partitioning for Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere Using Annular Diffusion Denuder Samplers. *Environ. Sci. Technol.* 46, 13, 7199–7206
- [36] Sabino DelVento, Crispin Halsall, Rosalinda, Gioia, Kevin Jones, Jordi Dachs (2012) Volatile per- and polyfluoroalkyl compounds in the remote atmosphere of the western Antarctic Peninsula: an indirect source of perfluoroalkyl acids to Antarctic waters? *Atmospheric Pollution Research* 3 450–455
- [37] Emma Goosey, Stuart Harrad (2012) Perfluoroalkyl substances in UK indoor and outdoor air: Spatial and seasonal variation, and implications for human exposure. *Environment International* 45 p 86–90
- [38] Minghong Cai, Zhiyong Xie, Axel Möller, Zhigao Yin, Peng Huang, Minggang Cai, Haizhen Yang, Renate Sturm, Jianfeng He, Ralf Ebinghaus (2012) Polyfluorinated compounds in the atmosphere along a cruise pathway from the Japan Sea to the Arctic Ocean. *Chemosphere* 87 p 989–997
- [39] Claudia E. Müller, Andreas C. Gerecke, Christian Bogdal, Zhanyun Wang, Martin Scheringer, Konrad Hungerbühler (2012) Atmospheric fate of poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs): I. Day-night patterns of air concentrations in summer in Zurich, Switzerland. *Environmental Pollution* 169 p 196-203
- [40] Lutz Ahrens, Mahiba Shoeib, Tom Harner, Douglas A. Lane, Rui Guo, and Eric J. Reiner (2011) Comparison of Annular Diffusion Denuder and High Volume Air Samplers for Measuring Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. *Anal. Chem.* 83, 24, 9622–9628
- [41] Andrew B. Lindstrom, Mark J. Strynar and E. Laurence Libelo (2011) Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7954–7961
- [42] Chakra Chaemfa, Jonathan L. Barber, Sandra Huber, Knut Breivik and Kevin C. Jones (2010) Screening for PFOS and PFOA in European air using passive samplers. *J. Environ. Monit.* 12 p 1100–1109
- [43] Annika Jahnke, Urs Berger (2009) Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices—How do current methods perform? *J. Chromatogr. A* 1216 p 410–421
- [44] Jonathan L. Barber, Urs Berger, Chakra Chaemfa, Sandra Huber, Annika Jahnke, Christian Temme and Kevin C. Jones (2007) Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe. *J. Environ. Monit.* 9 p 530–541
- [45] S.P.J. van Leeuwen, J. de Boer (2007) Extraction and clean-up strategies for the analysis of poly- and perfluoroalkyl substances in environmental and human matrices. *Journal of Chromatography A*, 1153 p 172–185
- [46] Mahiba Shoeib, Tom Harner, Michael Ikononou, and Kurunthachalam Kannan (2004) Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5, p 1313–1320

