

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**COMPOSES PERFLUOROALKYLES ET POLYFLUOROALKYLES
(PFAS) DANS LES SOLS EN PLACE ET MATERIAUX EXCAVES
(SOLS ET SEDIMENTS)**

IDENTIFICATION, QUANTIFICATION ET VALEURS DE REFERENCE

***PERFLUOROALKYL AND POLYFLUOROALKYL COMPOUNDS
(PFAS) IN IN SITU SOILS AND EXCAVATED MATERIALS
(SOILS AND SEDIMENTS)***

IDENTIFICATION, QUANTIFICATION AND REFERENCE VALUES

Avril 2024

Créée à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD est depuis 1989, le catalyseur d'une coopération entre industriels, institutionnels et chercheurs.

Acteur reconnu de la recherche appliquée dans le domaine des déchets, des sols pollués et de l'utilisation efficace des ressources, RECORD a comme objectif principal le financement et la réalisation d'études et de recherches dans une perspective d'économie circulaire.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et institutionnels) définissent collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Composés perfluoroalkylés et polyfluoroalkylés (PFAS) dans les sols en place et matériaux excavés (sols et sédiments) : identification, quantification et valeurs de référence, 2024, 141 p, n°22-0173/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de la transition écologique)
www.ademe.fr

© RECORD, 2024

RESUME

Ce projet a pour objectif de dresser un état des lieux des connaissances disponibles relatives aux composés per et polyfluorés (PFAS). A l'aide d'une revue bibliographique et des connaissances issues de l'expérience des auteurs, cette étude compile les données disponibles portant sur le diagnostic (métrologie, analyse, contamination croisée...), les caractéristiques générales (physicochimiques, comportement dans les sols...), la toxicité (humaine, environnementale, études de risque), la réglementation (lois, normes, valeurs limites/guides, risques juridiques...), des PFAS dans le contexte des sites et des sols pollués (SSP). En outre, cette étude propose une réflexion sur les enjeux de la métrologie des PFAS, et expose une stratégie pour la conception de valeurs toxicologiques de référence dans le contexte des SSP. Enfin, et pour plus de fiabilité, cette étude a été présentée à un panel d'experts afin qu'ils y apportent leurs connaissances.

MOTS CLES

PFAS, Perfluoroalkyl substances, Polyfluoroalkylsubstances, Toxicité, Ecotoxicité, Analyse, Prélèvement, Gestion de sites contaminés

SUMMARY

This project aims to produce a comprehensive update on available data regarding per and polyfluorinated substances (PFAS). With a bibliographical study, but also with the knowledge and the experience developed by the authors, this study will collect the available data on diagnosis (metrology, analyses, cross contamination), general characteristics (physicochemical, behavior in soils...), toxicity (human toxicity, environmental toxicity, risk studies...), regulation (laws, guidelines, limit values, legal risk.) on PFAS in the contaminated site and soils context. Furthermore, this study will provide a reflection on the challenges and the implications of the metrology of PFAS and will propose a strategy to create toxicological reference values adapted to contaminated soils. Finally, to be more reliable, this study was presented to a panel of external experts to provide their knowledge and their experience to the final report.

KEY WORDS

PFAS, Perfluoroalkyl substances, Polyfluoroalkylsubstances, Toxicity, Ecotoxicity, Analysis, Sampling Cross contamination, contaminated site management

La problématique des composés per et polyfluorés constitue une thématique particulièrement évolutive et complexe à étudier du fait :

- De la multiplicité des composés (plus de 10 000),
- De leurs caractéristiques physico-chimiques particulièrement variées,
- De la difficulté à les analyser,
- Du manque de données fiables sur certains aspects,
- De l'absence de consensus scientifique sur d'autres thématiques.

Les études de caractérisation d'une éventuelle contamination de l'environnement sont également difficiles à réaliser. En effet l'utilisation de méthodes analytiques usuelles comme la spectrométrie de masse LC MS MS n'est pas toujours la plus informative. Les PFAS étant ubiquistes dans l'ensemble des matrices environnementales, lors de la phase d'interprétation des résultats il est difficile de faire la différence entre le bruit de fond, la contamination croisée et les contaminations avérées. Enfin, du fait des seuils environnementaux particulièrement bas, il convient de réaliser des analyses avec de très faibles limites de quantification. Pour toutes ces raisons, il convient de mettre en œuvre une stratégie de prélèvement et d'analyse fiable afin d'étudier convenablement la contamination réelle.

Ce rapport a donc poursuivi plusieurs objectifs. Il s'est agi tout d'abord de faire l'état des lieux des connaissances, à date, sur des thématiques variées telles les caractéristiques physico-chimiques des PFAS, la réglementation internationale, les données toxicologiques et écotoxicologiques ou encore les méthodes d'analyses existantes.

Après avoir relevé les différents usages de ces composés, ce rapport a recensé les différents paramètres physico-chimiques disponibles dans la littérature scientifique, puis a tenté de brosser un portrait du comportement usuel de ces composés dans l'environnement. Compte tenu de leurs caractéristiques physico-chimiques, notamment de leur forte hydrosolubilité, les PFAS ruissèlent dans les eaux de surface et/ou lixivient rapidement dans les eaux souterraines. Une fois dans l'hydrosphère, ces composés deviennent particulièrement mobiles. On notera que ces composés, du fait de leur grande persistance ainsi que de leur potentiel de bioaccumulation, entrent dans la catégorie des « vPvM substances » (very Persistent and very Mobile substances) mais également dans celle des « vPvB substances » (very Persistent and very Bioaccumulative substances). Au regard de ces caractéristiques et de leur toxicité, les PFAS sont particulièrement encadrés par la réglementation.

Cette réglementation est particulièrement variable selon les zones géographiques mais aussi particulièrement évolutive depuis quelques années. Ainsi ce rapport a recensé les différents textes législatifs en vigueur lors de sa rédaction et a tenté d'explicitier les points d'intérêts et modes d'actions des différentes autorités administratives. Dans ses conclusions, le rapport s'est attaché à lister les matrices dont les aspects de la réglementation ne sont pas encore matures et qui devraient évoluer du fait de la création de valeurs toxicologiques, écotoxicologiques ou de méthodes analytiques dédiées. Ce rapport a également dressé la liste des principaux effets toxiques et écotoxiques observés et des valeurs toxicologiques de référence existantes à date de sa rédaction.

Enfin, ce rapport a cherché à préciser les enjeux de la métrologie de ces composés, mais aussi de proposer une méthodologie cohérente et structurée pour définir convenablement la contamination.

The issue of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) represents a particularly evolving and complex thematic to study due to several factors:

- *The multitude of compounds (more than 10,000),*
- *Their highly varied physicochemical characteristics,*
- *The difficulty in analyzing them,*
- *The lack of reliable data on some aspects,*
- *The absence of scientific consensus on other field of study.*

Characterization studies of potential environmental contamination are also challenging to conduct. Indeed, the use of common analytical methods such as LC MS MS mass spectrometry is not always the most informative. Since PFAS are ubiquitous in all environmental matrices, it is difficult to distinguish between background noise, cross-contamination, and confirmed contaminations. Additionally, due to particularly low environmental thresholds, analyses with very low limits of quantification are necessary. For all these reasons, it is necessary to implement a reliable sampling and analysis strategy to properly study real contamination.

Therefore, this report pursued several objectives. First, it aimed to provide an overview of current knowledge on various topics such as the physicochemical characteristics of PFAS, international regulations, toxicological and ecotoxicological data, and existing analysis methods.

After outlining the many uses of these compounds, this report lists the various physico-chemical parameters available in the scientific literature, and then attempts to sketch a picture of the usual behaviour of these compounds in the environment. Given their physico-chemical characteristics, particularly their high water-solubility, PFASs run off into surface water and/or leach rapidly into groundwater. Once in the hydrosphere, these compounds become particularly mobile. Because of their high persistence and bioaccumulation potential, these compounds fall into the category of 'vPvM substances' (very Persistent and very Mobile substances) as well as 'vPvB substances' (very Persistent and very Bioaccumulative substances). In view of these characteristics and their toxicity, PFASs are particularly closely regulated.

These regulations vary considerably from one geographical area to another, and have also changed considerably in recent years. This report has therefore listed the various legislative texts in force at the time it was written, and has attempted to explain the points of interest and modes of action of the various administrative authorities. In its conclusions, the report set out to list the matrices for which the regulatory aspects are not yet mature and which should evolve as a result of the creation of toxicological or ecotoxicological values or dedicated analytical methods. The report also lists the main toxic and ecotoxic effects observed and the toxicological reference values in existence at the time of writing.

Finally, the report sought to clarify the metrological challenges of these compounds and to propose a coherent and structured methodology for defining contamination accurately.

This methodology first involves implementing a rigorous conceptual sampling scheme identifying all potential secondary sources and, importantly, assessing background noise using samples taken outside the influence zone of different sources. The implementation of a conceptual scheme is well described in existing guidelines, so the report

Cette méthodologie passe tout d'abord par la mise en œuvre d'un schéma conceptuel d'échantillonnage rigoureux identifiant toutes les éventuelles sources secondaires, mais surtout évaluant le bruit de fond à l'aide d'échantillons prélevés hors de la zone d'influence des différentes sources. La réalisation d'un schéma conceptuel est particulièrement bien décrite dans les guides existants, le rapport s'est donc attaché à détailler les spécificités des PFAS en relevant les différentes sources primaires, secondaires, tout en précisant les voies de transfert.

Il convient ensuite de réaliser les prélèvements en portant une attention toute particulière à la gestion de la contamination croisée lors de l'échantillonnage, mais également lors de la réalisation des analyses. Pour ce faire il faut :

- Interdire de nombreux produits et équipements,
- Nettoyer méticuleusement des équipements entre deux prélèvements,
- Mettre en œuvre une stratégie d'assurance et de contrôle qualité,
- Mettre en œuvre une stratégie de surveillance à l'aide d'échantillons blancs (de terrain, de laboratoire, d'équipements...), de replicats, et d'échantillons d'évaluation des performances.

Le rapport a précisé les différentes méthodologies existantes, tout en mettant à profit l'expérience des rédacteurs ainsi que des adhérents de RECORD qui ont participé au comité de pilotage pour évaluer leur efficacité.

L'élément essentiel dans la réalisation d'un bon diagnostic environnemental est le choix de la ou des méthodes d'analyse pertinentes. En effet, chaque technologie (LC MS MS, CIC, FTICR...) et chaque méthode d'analyse (ciblée, fluor organique total, TopAssay...) n'apporte pas la même information. Ainsi si les méthodes de spectrométrie de masse ciblées permettent de connaître précisément et avec une faible limite de quantification, les concentrations de PFAS dans les matrices, elles sont limitées à une liste réduite de composés (jusqu'à 350 composés dans le meilleur des cas, ou 40 pour les laboratoires commerciaux). De même, la chromatographie ionique à combustion permet d'estimer la concentration totale en composés organiques fluorés mais n'apporte aucune information sur les PFAS individuellement et présente une limite de quantification particulièrement élevée.

Ainsi, il convient d'utiliser ces méthodes dans le contexte adéquat, en cohérence avec les objectifs poursuivis, voire, dans certains cas, d'associer plusieurs méthodes analytiques afin de disposer d'une vue d'ensemble. Pour ce faire, plusieurs scénarios ont été définis et des schémas analytiques types conçus. Ces schémas analytiques ont été pensés pour couvrir les problématiques retrouvées dans le milieu des sites et des sols pollués tout en proposant différents niveaux de précision avec des analyses principales et complémentaires. Ces schémas sont présentés dans le tableau suivant :

detailed the specificities of PFAS by identifying different primary and secondary sources while specifying transfer pathways.

Next, sampling should be conducted with particular attention to managing cross-contamination during sampling and analysis. This involves:

- *Prohibiting many products and equipment,*
- *Thoroughly cleaning equipment between two samplings,*
- *Implementing a quality assurance and control strategy,*
- *Employing a monitoring strategy using blank samples (field, laboratory, equipment...), replicates, and performance evaluation samples.*

The report specified the different existing methodologies while leveraging the experience of the authors and RECORD members who participated in the steering committee to evaluate their effectiveness.

The crucial element in conducting a good environmental diagnosis is the choice of relevant analysis method(s). Indeed, each technology (LC MS MS, CIC, FTICR...) and each analysis method (targeted, total organic fluorine, TopAssay...) does not provide the same information. Therefore, it is necessary to use these methods in the appropriate context, in line with the objectives pursued, and in some cases, to combine several analytical methods to have a comprehensive view. To do this, several scenarios were defined, and typical analytical schemes were designed. These analytical schemes were designed to cover issues found in polluted sites and soils while offering different levels of precision with primary and complementary analyses. These schemes are presented in the following table:

Caractérisation initiale d'un site	Dimensionnement et suivi de l'efficacité d'un traitement	Suivi régulier des émissions	Suivi régulier de la qualité d'un milieu	Criblage d'un site Screening
<p>Objectifs :</p> <p>Déterminer la contamination réelle en vue de la conception d'une Interprétation de l'Etat des Milieux et/ou d'un Plan de Gestion.</p>	<p>Objectifs :</p> <p>Evaluer l'efficacité d'un traitement et la concentration en PFAS dans les matrices traitées, Evaluer l'efficacité d'un traitement visant à minéraliser les PFAS.</p>	<p>Objectifs :</p> <p>Surveiller la conformité des émissions potentielles d'une installation classée.</p>	<p>Objectifs :</p> <p>Suivi régulier de l'état de la contamination dans une matrice</p>	<p>Déterminer la contamination potentielle d'un site.</p>
<p>Analyse(s) principale(s) :</p> <p>1/ Analyse par spectrométrie de masse ciblée (Liste la plus étendue possible) sur les différents points de prélèvement prévus. 2/ Analyse par spectrométrie de masse non ciblée à proximité des sources potentielles ou avérées.</p>	<p>Analyse(s) principale(s) :</p> <p>Analyse par spectrométrie de masse ciblée sur les différents points de prélèvement prévus, Analyse par spectrométrie de masse couplée à une mesure du fluor organique total par CIC</p>	<p>Analyse(s) principale(s) :</p> <p>Spectrométrie de masse usuelle, liste des 20 composés de l'Union Européenne.</p>	<p>Analyse(s) principale(s) :</p> <p>Spectrométrie de masse usuelle (liste analytique la plus étendue possible).</p>	<p>Analyse(s) principale(s) :</p> <p>1/ Analyse intégrative – Top Assay</p>
<p>Analyse(s) complémentaire(s) :</p> <p>Méthodes non ciblées : Chromatographie ionique à combustion ou TOP Assay au niveau de la source concentrée afin de dimensionner au mieux le traitement si nécessaire.</p>	<p>Analyse(s) complémentaire(s) :</p> <p>Aucune analyse complémentaire nécessaire.</p>	<p>Analyse(s) complémentaire(s) :</p> <p>Dans une logique proactive : Analyse du fluor organique total par chromatographie ionique à combustion pour estimer la part des PFAS non identifiés si les concentrations observées par spectrométrie sont supérieures ou égales à 100 ng/L pour les matrices liquides ou 100 ng/g pour les sols.</p>	<p>Analyse(s) complémentaire(s) :</p> <p>Dans une logique proactive : Analyse du fluor organique total par chromatographie ionique à combustion pour estimer la part de PFAS non identifiés si les concentrations observées par spectrométrie sont supérieures ou égales à 100 ng/L pour les matrices liquides ou 100 ng/g pour les sols.</p>	<p>Analyse(s) complémentaire(s) :</p> <p>Aucune analyse complémentaire nécessaire</p>
<p>Remarques techniques :</p> <p>La mise en œuvre d'analyses non ciblées et intégratives apparaît comme particulièrement utile lors de la réalisation de la caractérisation de la contamination d'un site. En effet, les précurseurs à chaîne longue pouvant se dégrader en composés à chaîne plus courte au fil du temps, ou au cours d'un traitement, ces analyses permettent d'estimer la part de cette contamination non mise en évidence par la spectrométrie de masse usuelle.</p> <p>La réalisation de duplicats et/ou de triplicats est conseillée pour éviter une valeur aberrante ou des variations importantes lors de l'analyse.</p> <p>Il convient de conserver le même laboratoire analytique afin d'éviter la variabilité inter-laboratoire qui peut être importante.</p>	<p>Remarques techniques :</p> <p>Dans le cas du dimensionnement d'un traitement il convient de réduire la liste des PFAS à analyser par spectrométrie de masse ciblée à l'aide des résultats issus de l'étape de caractérisation du site.</p> <p>Au regard de la saturation rapide de certains traitements, il convient de réaliser des mesures régulières de l'efficacité d'un traitement. La difficulté majeure de ce suivi réside surtout dans les délais analytiques des laboratoire commerciaux.</p> <p>La réalisation de duplicatas et/ou de triplicatas est conseillée pour identifier d'éventuels résultats aberrants ou des variations importantes lors de l'analyse.</p> <p>Il convient de conserver le même laboratoire analytique au cours du traitement afin de se prémunir des risques liés à la variabilité inter-laboratoire.</p> <p>La réalisation d'études poussées lors du diagnostic du site peut permettre de réduire la liste analytique durant la phase de traitement, et ainsi de réduire les coûts analytiques. Cependant, cette réduction de la liste de PFAS à surveiller n'est pertinente que pour les traitements qui n'impliquent pas l'oxydation, la réduction ou la minéralisation des PFAS.</p>	<p>Remarques techniques :</p> <p>La réalisation de duplicats et/ou de triplicats n'est pas essentielles pour des rejets faibles.</p> <p>Il convient de conserver le même laboratoire analytique afin d'éviter la variabilité inter-laboratoire qui peut être importante.</p> <p>Pour la surveillance des émissions atmosphériques, il convient d'étendre à liste à certains PFAS se dégradant rapidement en composés perfluorés à chaîne courte comme ceux de la famille des FTOH.</p>	<p>Remarques techniques :</p> <p>Il convient de conserver le même laboratoire analytique afin d'éviter la variabilité inter-laboratoires qui peut être importante.</p>	<p>Remarques techniques :</p> <p>La mise en œuvre d'analyses intégratives apparaît comme particulièrement utile lors de l'étape de criblage. Du fait de sa limite de quantification élevée, la TOP assay apparaît ici comme préférable à la Chromatographie Ionique à Combustion.</p> <p>Au regard du nombre important de sites à étudier lors d'un criblage, il convient de réduire au maximum le nombre d'analyse dans l'objectif de réduire la durée et le coût des opérations.</p> <p>La réalisation de duplicatas et/ou de triplicatas est conseillée pour identifier d'éventuels résultats aberrants ou des variations importantes lors de l'analyse.</p> <p>Il convient de conserver le même laboratoire analytique au cours de la caractérisation d'un site afin de se prémunir des risques liés à la variabilité inter-laboratoire.</p>

Tableau 1 : Résumé des caractéristiques des différentes méthodes analytiques (RECORD 2024)

Site characterization	Design and monitoring of treatment effectiveness	Regular emissions monitoring	Regular monitoring of environmental quality	Site assessment
Objectives: Determining actual contamination for the design of an Environmental State Interpretation and/or a Management Plan.	Objectives: Evaluate treatment effectiveness and PFAS concentration in treated matrixe. Evaluate treatment effectiveness aimed at mineralizing PFAS	Objectives: Monitor the compliance of potential emissions from a classified installation	Objectives: Regular monitoring of contamination status in a matrix	Objectives: Assessing the potential contamination of a site
Main Analysis : 1/ Targeted Mass Spectrometry Analysis (Most Comprehensive List) at Various Planned Sampling Points. 2/ Untargeted Mass Spectrometry Analysis Near Potential or Confirmed Sources.	Main Analysis : Targeted Mass Spectrometry Analysis at Various Planned Sampling Points Mass Spectrometry Analysis Coupled with Total Organic Fluorine Measurement by CIC	Main Analysis : Usual Mass Spectrometry, list of regulated PFAS	Main Analysis : Usual Mass Spectrometry (Comprehensive Analytical List)	Main Analysis : 1/ Integrative analysis – Top Assay
Optional analysis : Non-targeted methods: Combustion ion chromatography or TOP Assay at the concentrated source level to better size the treatment if necessary.	Optional analysis : Not relevant	Optional analysis : In a proactive way: Analysis of total organic fluorine by combustion ion chromatography to estimate the portion of unidentified PFAS if the concentrations observed by spectrometry are equal to or greater than 100 ng/L for liquid matrices or 100 ng/g for soils	Optional analysis : In a proactive way: Analysis of total organic fluorine by combustion ion chromatography to estimate the portion of unidentified PFAS if the concentrations observed by spectrometry are equal to or greater than 100 ng/L for liquid matrices or 100 ng/g for soils.	Optional analysis : Not Relevant
Technical notes: The implementation of non-targeted and integrative analyses appears to be particularly useful during the characterization of site contamination. Indeed, long-chain precursors may degrade into shorter-chain compounds over time or during treatment, and these analyses allow for estimating the portion of contamination not identified by standard mass spectrometry. The use of duplicates and/or triplicates is recommended to avoid outliers or significant variations during analysis. It is advisable to stick with the same analytical laboratory to avoid inter-laboratory variability, which can be significant.	Technical notes : In the case of treatment design, it is appropriate to reduce the list of PFAS to be analyzed by targeted mass spectrometry using the results obtained from the site characterization phase. Considering the rapid saturation of some treatments, regular monitoring of treatment effectiveness is necessary. The major challenge of this monitoring lies mainly in the analytical turnaround times of commercial laboratories. Conducting duplicates and/or triplicates is recommended to identify any potential outliers or significant variations during analysis. It is advisable to stick with the same analytical laboratory throughout the treatment to mitigate risks associated with inter-laboratory variability. Conducting thorough studies during the site diagnosis can help reduce the analytical list during the treatment phase, thereby reducing analytical costs. However, this reduction in the list of PFAS to be monitored is only relevant for treatments that do not involve oxidation, reduction, or mineralization of PFAS.	Technical notes: The duplication and/or triplication of samples is not essential for low-level emissions. It is advisable to stick with the same analytical laboratory to avoid inter-laboratory variability, which can be significant. For atmospheric emissions monitoring, it is necessary to expand the list to include certain PFAS that degrade rapidly into short-chain perfluorinated compounds, such as those in the FTOH family.	Technical notes: It is advisable to retain the same analytical laboratory to avoid inter-laboratory variability, which can be significant.	Technical notes : The implementation of integrative analyses appears to be particularly useful during the screening phase. Due to its high quantification limit, the TOP assay appears preferable to Combustion Ion Chromatography here. Considering the large number of sites to be studied during screening, it is necessary to minimize the number of analyses in order to reduce the duration and cost of operations. Conducting duplicates and/or triplicates is recommended to identify any potential outliers or significant variations during analysis. It is advisable to retain the same analytical laboratory throughout the site characterization to mitigate risks associated with inter-laboratory variability

Table 1: Summary of the characteristics of the different analytical methods (RECORD 2024)