



COMPOSÉS POLY- ET PERFLUORÉS (PFAS) ET ADDITIFS DE SOLVANT CHLORÉ

Geoffrey BOISSARD, BRGM

7 novembre 2019



Plan de la présentation

- **PFAS :**

- Typologies des substances
- Sources de pollution
- Comportement des polluants
- Toxicologie
- Réglementation
- Occurrence dans l'environnement
- Outil – Diagnostic
- Outil – Gestion

- **Additifs du 1,1,1-TCA :**

- Typologies des substances
- Sources de pollution
- Comportement des polluants
- Toxicologie
- Réglementation
- Occurrence dans l'environnement
- Outil – Diagnostic
- Outil – Gestion

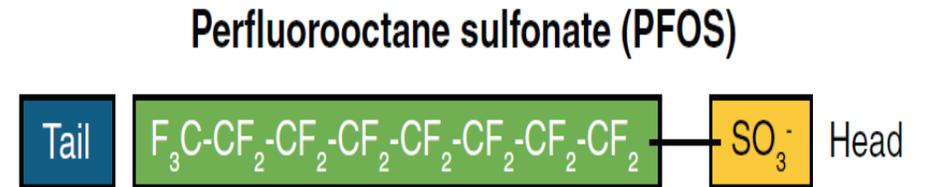


PFAS



La famille des PFAS

- Substances per- et polyfluorés alkylés (PFAS) : au moins un atome H est substitué par un atome de F
 - **Non-polymères perfluorés**, dont les acides perfluorés (**PFOA et PFOS**)
 - **Non-polymères polyfluorés**
 - Polymères
- Comprend de nombreux composés (environ 3 000 substances)

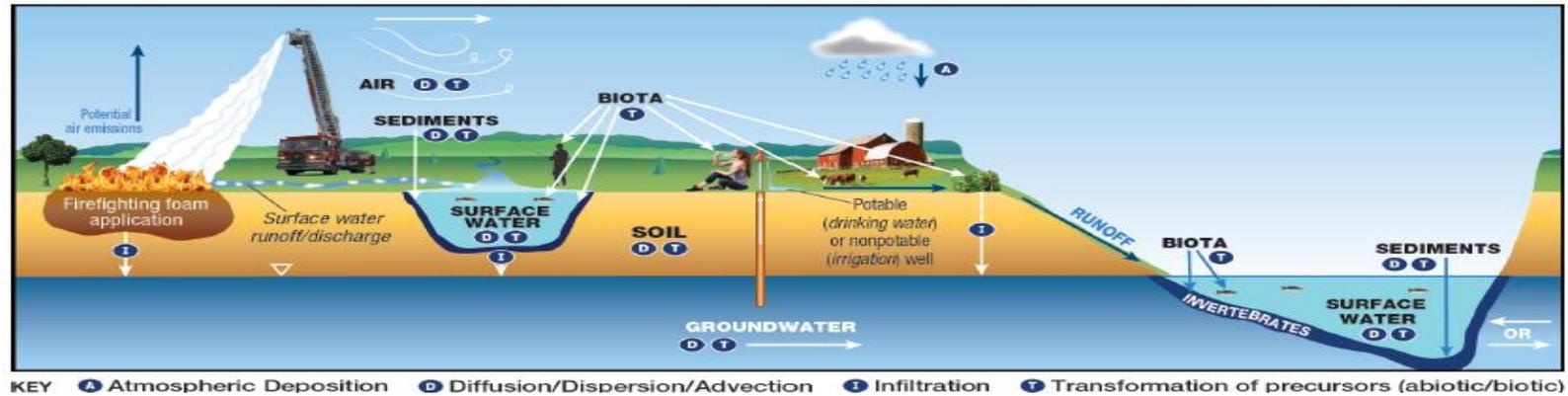


Les sources

- **Sites industriels de production et d'utilisation :**
industrie du cuir, du textile, du papier, des résines et plastiques, dans les pesticides et les insecticides, ...
- **Mousses anti-incendie**
- **Produits de consommation courante :**
emballages, vêtements, cosmétiques, équipements de sport, ustensiles de cuisine anti-adhésifs, ...
- **Installation de stockage et stations d'épuration des eaux usées.**

Comportement environnemental

- **Comportement complexe**
- Données existantes : PFOA / PFOS >> Acides carboxyliques et sulfoniques >> Fluorotélomères >> Autres PFAS
- Pour **les acides perfluorés** :
 - Grande solubilité dans l'eau, sorption faible à moyenne
 - Milieu récepteur principal = les eaux (souterraines et superficielles)
 - Résistant à la dégradation chimique et biologique
- Pour **les polyfluorés** : dégradation biotique aérobie vers les acides perfluorés



Toxicité

- Possiblement cancérigènes : PFOS (USEPA) et PFOA (USEPA, IARC)
- Voies d'exposition principale: ingestion d'eau ou de nourriture

Réglementation

Production et utilisation

- Convention de Stockholm sur les POP : PFOS (PFOA et PFHxS proposés)
- REACH : PFOS, PFOA, PFHxS

Protection des milieux récepteurs

- Critères de qualité principalement définis pour le PFOS et le PFOA (parfois PFHxS)
- Et très variables selon les sources de données :
 - Eaux de consommation (> 3 OG)
 - Eaux de surface (> 7 OG)
 - Sols (> 6 OG)
- Au niveau européen :
 - Eaux potables (proposition) : 0,1µg/L pour chaque PFAS ; 0,5µg/L pour la Σ PFAS
 - Eaux de surface (PFOS) : EQS = 0,65 ng/L mais < LQ

Etat des milieux

Eaux

- Données existantes sur les eaux de consommation, eaux de surface, eaux souterraines ;
- PFOS et PFOA quantifiés dans de nombreux points d'eau mais généralement $< 0,1 \mu\text{g/L}$;
- Répartition géographique non homogène ;
- Limites de quantification parfois $> 0,1 \mu\text{g/L}$.

Sols et sédiments

- Globalement peu de données ;
- Selon la typologie des sites US : Sites d'entraînement contre incendie >> Sols amendés avec des boues >> Sites industriels >> Sites éloignés de sources.

Outils - Diagnostic

Enjeux du diagnostic

- Large gamme de composés → **Importance d'une étude historique robuste pour cibler les bonnes substances**
- Mélange complexe de PFAS qui évolue avec le temps et dont le comportement environnemental évolue aussi
→ **Difficulté d'identifier l'origine d'une source**

Enjeux d'échantillonnage

- Risque de **sorption** des PFAS sur le matériel d'échantillonnage et risque de **relargage** du matériel
- Peu de données quantifiées existent sur ces interférences avec l'équipement
- Recommandation (Concawe, 2016) d'utiliser des équipements et matériaux adaptés : Polyéthylène et Polypropylène

Outils - Diagnostic

Méthodes d'analyses

- Beaucoup de PFAS ne peuvent pas être analysés séparément dû à un manque d'échantillon de référence
- Mais 2 types de méthodes ont été développées pour pallier cette difficulté (méthodes AOF et TOP)
- Importance des **blancs de contrôle** pour quantifier les interférences

Outils – gestion

Technologies de remédiation - SOL

- Confinement / Excavation et envoi en ISD / Excavation et Incinération : coûteux (> 1000°C) ;
- Sorption et stabilisation ;
- Autres : solidification, lavage des sols.

Technologies de remédiation - EAU

- Pompage & traitement
- Procédés Redox : R&D
 - La transformation incomplète d'un mélange contenant des précurseurs peut conduire à une augmentation des concentrations en perfluorés

➔ **Technologies de gestion limitées, coûteuses et peu durables**



ADDITIFS DU 1,1,1,-TCA

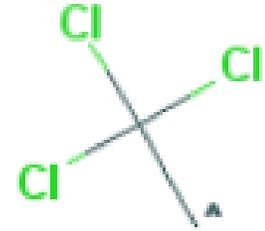


MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE
ET SOLIDAIRE



Typologie des substances

- **1,1,1-TCA** : solvant utilisé pour le nettoyage des métaux, aérosols, nettoyage à sec / détachant et de nombreux autres usages
- **Rôle des additifs** : éviter que le 1,1,1-TCA ne se détériore lors de son stockage ou de son utilisation
- **Plus de 180 composés** (ou familles de composés)
- **Sélection de 11 composés** : 1,4-Dioxane ; 1,3-Dioxolane ; 1,2-Butylène oxide ; Nitrométhane ; Nitroéthane ; Acétonitrile ; Tert-butyl alcool ; Tert-amyl alcool ; 2-méthyl-3-butyn-2-ol ; 3-méthyl-1-butyn-1-ol ; Isopropyl nitrate



Sources de pollution

- **Là où on peut trouver des additifs** : Sites de production et d'utilisation
- **Là où on peut trouver du TCA** :
 - Sites de production
 - Sites d'utilisation :
 - Installations de dégraissage, de nettoyage à sec ;
 - Fabrications d'aérosols, de colle, de peinture et d'encre ;
 - Installations de recyclage de solvants ;
 - Installations de stockage de déchets et station de traitement des eaux usées ;
 - ...

Comportement des polluants

- **Solubilité dans l'eau** : solubles à totalement solubles ;
- **Sorption** : mobiles dans les eaux souterraines (1,4-dioxane plus mobile que le TCA) ;
- **Volatilisation** : volatils à faiblement volatils ;
- **Dégradation** : très variable selon les substances et les conditions du milieu ;
1,4-dioxane: relativement récalcitrant à la dégradation mais atténuation naturelle récemment documentée.

Toxicologie

- Existence d'une **VTR à seuil** (voie orale et inhalation) et **sans seuil** (voie orale et inhalation) uniquement pour le 1,4-dioxane ;
- **Aucune VTR** pour: 1,3-Dioxolane; Nitroethane; 2-methyl-3-butyn-2-ol; 3-methyl-1-butyn-1-ol; Isopropyl nitrate.

Réglementation

1,4-dioxane :

- Intégré dans REACH ;
- Recommandation internationale de l'OMS pour l'eau de boisson (50 µg/L) ;
- Plusieurs pays ont adopté cette valeur comme valeur réglementaire ou de gestion ;
- Existence de valeurs de gestion au Canada et USA pour Air, Sol, Eau du robinet (valeur de 0,35 µg/L de l'USEPA).

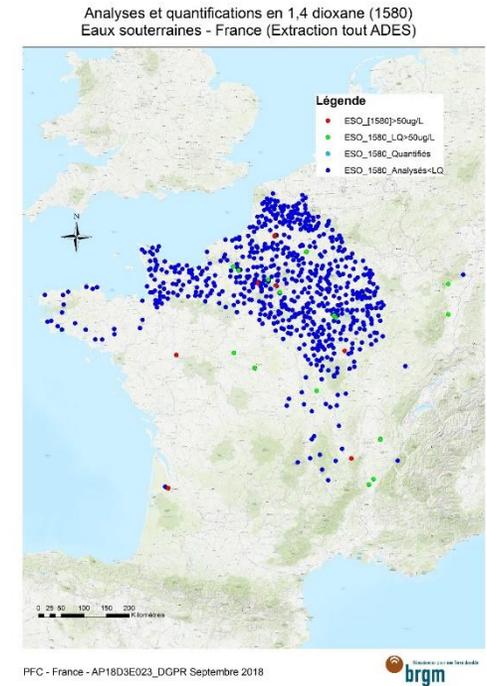
Autres substances :

- Valeurs de gestion dans au moins un pays étranger pour l'époxybutane, le nitrométhane, le nitroéthane, acétonitrile, le TBA, le TAA.

Occurrence dans l'environnement

1,4-dioxane

- Eaux souterraines
 - Détection du 1,4-dioxane très souvent associée à celle du 1,1,1-TCA avec des concentrations et des longueurs de panache parfois élevées ;
 - France (ADES) : Répartition géographique non homogène et gamme de concentrations étendue.
- Eaux de surface – France (NAIADES): idem
- Eaux de distribution – France (Etude de Suez-AESN) :
Quantification dans 1 des 7 usines de traitement analysées, à tous les stades de traitement (de l'eau brute à l'eau traitée)
➔ Confirme les difficultés de traitement du 1,4-dioxane avec les procédés conventionnels.



Outils - Diagnostic

1,4-dioxane (DX)

- La caractérisation des sites pose plusieurs défis :
 - Il n'existe aucune méthode de terrain (p. ex., détecteur à photo-ionisation) ;
 - L'extraction de DX dans les échantillons d'eau est rendue difficile en raison de la forte miscibilité et du faible coefficient de Henry ;
 - DX n'est pas détecté à l'aide des méthodes d'analyse standard des composés organiques volatils ;
 - Les limites de détection des méthodes sont souvent trop élevées pour être comparées à certaines valeurs de gestion existantes.

Outils – Gestion

1,4-dioxane

- Les eaux souterraines peuvent être traitées (in situ et ex situ) par oxydation ;
- La résine synthétique a été identifiée comme une solution de recharge viable au charbon actif ;
- Il a été démontré que la biodégradation (in situ et ex situ) peut avoir lieu dans des conditions appropriées (ajout d'oxygène et culture bactérienne appropriée) ;
- La phytoremédiation est prometteuse à des profondeurs accessibles aux racines des plantes.

Conclusions

- Des **données déjà nombreuses** sur le PFOS, PFOA et 1,4-dioxane
- Mais encore de nombreux **verrous et manques de connaissance** :
 - Sources :
 - Quid des substances / types d'activités à retenir en priorité ?
 - Quid de la multi-exposition ?
 - Toxicité
 - Réglementation :
 - Critères de qualité très différents (plusieurs ordres de grandeur)
 - Et uniquement pour certaines substances
 - Occurrence dans les milieux
 - Diagnostic :
 - Interférences avec l'équipement
 - Difficultés analytiques (manques de référentiel, LQ élevées)
 - Besoin de développement des solutions de traitement

MERCI DE VOTRE ATTENTION