

---

# **Rapport d'analyse sur des prélèvements de sol et de poussière collectés à proximité de la plateforme industrielle de Pierre-Bénite (69)**

**Note technique**

**Décembre 2022**

AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE de l'alimentation, de l'environnement et du travail

14 rue Pierre et Marie Curie 94701 Maisons-Alfort Cedex

Tél : +33 (0)1 49 77 13 50 — [www.anses.fr](http://www.anses.fr)

## Citation suggérée

---

Anses. (2022). Rapport d'analyse sur des prélèvements de sol et de poussière collectés à proximité de la plateforme industrielle de Pierre-Bénite (69). Maisons-Alfort : Anses, 27 p.

## Mots clés (à supprimer si sans objet)

---

Alkylpolyfluorés – Contamination - Sol – Poussière – Site industriel

## Présentation des intervenants

### PARTICIPATION ANSES

---

#### Coordination scientifique

M. Xavier DAUCHY - Adjoint Chef d'Unité Chimie des eaux - Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

#### Contribution scientifique

Mme Virginie BOITEUX – Ingénieure Unité Chimie des eaux - Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Mme Adeline COLIN – Technicienne Unité Chimie des eaux - Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

#### Secrétariat administratif

Mme Sophie MARCHAL-MAUER - Documentaliste - Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

## SOMMAIRE

Présentation des intervenants.....	3
Liste des figures.....	5
Liste des tableaux.....	5
<b>1 Contexte de l'étude avec levée de l'anonymat.....</b>	<b>6</b>
1.1 Les différents usages et productions de PFAS sur le site.....	6
1.1.1 La synthèse de polytétrafluoroéthylène (PTFE).....	6
1.1.2 La synthèse de polymère de fluorure de vinylidène (PVDF).....	7
1.1.3 La fabrication de résines fluorées iodées avec (RFEI ou Foralkyl®) ou sans (RFI) groupement éthylène.....	7
1.1.4 La fabrication de Foraperle®.....	7
1.1.5 La synthèse de fluoroélastomères.....	8
1.2 Les précédentes études sur le site.....	8
1.2.1 Etudes réalisées par le LHN.....	8
1.2.2 Autres Etudes.....	8
<b>2 Stratégie d'échantillonnage, méthodes, performances et assurance qualité.....</b>	<b>10</b>
2.1 Stratégie d'échantillonnage.....	10
2.2 Méthode d'analyse.....	11
2.3 Contrôles qualité.....	15
<b>3 Résultats.....</b>	<b>18</b>
3.1 PFAS dans les sols de surface.....	18
3.2 PFAS dans les poussières extérieures.....	21
3.3 Comparaison entre les sols de surface et les poussières extérieures.....	22
<b>4 Synthèse et éléments d'interprétation.....</b>	<b>25</b>
<b>5 Bibliographie.....</b>	<b>26</b>

## Liste des figures

Figure 1 : Localisation des points de prélèvement de sol (carré bleu) et de poussière (carré brun). La rose des vents en haut à droite représente la moyenne annuelle de l'orientation et la force des vents (données issues d'une station de mesure située à 9,3 km à l'est du site). La zone de production du PVDF est encerclé en rouge et celle des fluoroélastomères en vert.....	10
Figure 2 : Concentrations (ng/g poids sec) dans les échantillons de sol pour les PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTrDA).....	19
Figure 3 : a) Concentration (ng/g poids sec) et b) Abondance relative (%) des PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTrDA) selon les données publiées par Washington <i>et al.</i> (2020 pour des sols prélevés autour d'une usine produisant du PVDF. ....	20
Figure 4 : Concentrations (ng/g poids sec) dans les échantillons de poussières extérieures .....	22
Figure 5 : Abondance relative (%) des PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTrDA) dans les sols .....	23
Figure 6 : Abondance relative (%) des PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTrDA) dans les poussières .....	23
Figure 7 : Box plots des PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTrDA) dans les poussières (en bleu) et les sols de surface (en rouge).....	24

## Liste des tableaux

Tableau 1 : PFAS analysés (noms, acronymes, numéros CAS et SANDRE), étalons internes associés, ions de quantification et de confirmation, voltage de cône et énergie de collision. ....	12
Tableau 2 : Résumé des statistiques sur les 3 échantillons (2 poussières et un sol) ayant fait l'objet d'extraction/analyse en triplicat (SD : écart-type ; CV : coefficient de variation (%)) .....	16
Tableau 3 : Rendements de dopage des différents PFAS analysés.....	17
Tableau 4 : Concentrations en PFAS (ng/g de poids sec) dans les sols de surface (seuls les PFAS quantifiés au moins une fois sont notifiés) .....	18
Tableau 5 : Concentrations en PFAS (ng/g de poids sec) dans les poussières extérieures (seuls les PFAS quantifiés au moins une fois sont notifiés).....	21

# 1 Contexte de l'étude

A partir de 1902, un complexe industriel tourné vers la chimie s'est implanté sur la commune de Pierre-Bénite (69). Au cours de son histoire, les installations du site ont connu des changements de dénominations résultant souvent de l'évolution des sociétés (Ugine-Kulmann, Pechiney-Ugine-Kulmann (P.U.K), Atochem, Atofina ...) ayant la responsabilité d'exploitant au titre de la réglementation des ICPE<sup>1</sup>. Actuellement, cette plateforme est la propriété du groupe ARKEMA (Michel 2012) et héberge les sites de production de DAIKIN et KEMIRA (<https://www.georisques.gouv.fr/>, consulté le 1/02/2023).

Le site a fabriqué et fabrique encore différents produits chimiques (acroléine, chlorite, huiles de soja époxydées, acide sulfurique, chlorure ferrique, ...) dont certains contiennent du fluor (acide fluorhydrique, fluorure de vinylidène (VF2 : CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>), différents Foranes®, bromotrifluorométhane (CF<sub>3</sub>Br), trifluorure de bore (BF<sub>3</sub>), polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), ...) (ARKEMA 2007). Plus spécifiquement, le site a connu et connaît encore des développements entraînant la production ou l'usage de PFAS (*Per- and PolyfluoroAlkyl Substances*) (OECD 2021). Ces activités sont détaillées ci-dessous<sup>2</sup>.

## 1.1 Les différents usages et productions de PFAS sur le site

### 1.1.1 La synthèse de polytétrafluoroéthylène (PTFE)

En 1960, une synthèse industrielle de polytétrafluoroéthylène (PTFE) a démarré sur le site, produit commercialisé sous le nom de Soreflon®. En raison de la concurrence, cette production, qui n'a jamais dépassé les 1000 tonnes/an, aurait été arrêtée en 1986 et transférée progressivement en Italie auprès de la société Montedison (Michel 2012).

Quand la polymérisation du PTFE était réalisée en émulsion, le processus utilisait un émulsifiant perfluoré, l'acide perfluorooctanoïque (PFOA), qui était acheté directement auprès de la société américaine 3M. Le paramétrage du processus conduit à utiliser 2 kg de PFOA pour la polymérisation d'une tonne de PTFE. En considérant que la production annuelle oscillait entre 500 et 1000 tonnes de PTFE (ARKEMA 2007; Michel 2012), on peut estimer que 26 à 52 tonnes de PFOA ont été utilisées pour cette production entre 1960 et 1986.

De façon générale, le PFOA n'entre pas dans la composition du PTFE et peut se retrouver dispersé dans l'environnement via les rejets liquides, dans l'atmosphère et dans les déchets issus de la synthèse (Davis *et al.* 2007; Lyons 2007). En fonction de la forme sous laquelle le PTFE est commercialisé (solide (poudre, granulés) ou émulsion), il peut subsister une part plus ou moins importante de PFOA adsorbé sur le produit fini (ECHA 2015; Prevedouros *et al.* 2006; Wang *et al.* 2014). Selon les fabricants, les formulations solides sont quasiment exemptes de PFOA (<1%). En revanche, les émulsions pouvaient contenir jusqu'à 7000 ppm de PFOA résiduel, avec en moyenne moins de 2000 ppm (FMG 2005). Ces émulsions sont principalement utilisées pour la réalisation de revêtements anti-adhérents sur supports métalliques. L'usage d'émulsions riches en

---

<sup>1</sup> Installation classée pour la protection au sens du Code de l'environnement

<sup>2</sup> Certains Foranes® produits sur le site, comme le Forane® 134a (CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub>), peuvent être considérés comme des PFAS au sens de la définition de l'OCDE (OECD 2021), mais n'ont pas été pris en compte dans cette partie.

PFOA pour ce type d'application pourrait être à l'origine de la contamination de ressources en eau potable de la commune de Rumilly (74), récemment découverte (août 2022) (NY Dept Env Conservation 2020; Schroeder *et al.* 2021).

### 1.1.2 La synthèse de polymère de fluorure de vinylidène (PVDF)

La synthèse sur le site a réellement commencé en 1973. Le produit est commercialisé d'abord sous la marque Foraflon®, puis sous la marque Kynar® (ARKEMA 2007).

Comme le PTFE, le PVDF est un polymère fluoré (Lohmann *et al.* 2020) qui nécessite, lorsque la synthèse est réalisée en émulsion, un émulsifiant. La nature de l'émulsifiant et les conditions de synthèse impactent les propriétés de la matière finale.

Deux émulsifiants ont été utilisés sur le site pour cette production : du Surfion® S111 et du Capstone® FS 17.

Le premier aurait été utilisé entre 2003 et 2017. Avec les chiffres de production de différentes qualités de PVDF et les consommations spécifiques de Surfion® S111, on peut estimer que 19 à 36 tonnes de ce produit ont été utilisées. Le Surfion® S111 contient de l'acide perfluorononanoïque (PFNA) à 74% (poids), mais aussi de l'acide perfluoroundécanoïque (PFUnDA) à 20%, de l'acide perfluorotridécanoïque (PFTTrDA) à 5%, du PFOA (0,8%), de l'acide perfluorodécanoïque (PFDA) à 0,3% et de l'acide perfluorododécanoïque (PFDoDA) à 0,1% (Prevedouros *et al.* 2006).

Des produits contenant du 6:2 FTSA (par exemple Capstone® FS 17) (Field and Seow 2017; Yang *et al.* 2014) sont utilisés depuis 1973. Sur les mêmes bases de calcul, on peut estimer que 44 à 117 tonnes de ce produit ont été utilisées entre 1973 et 2017. Il serait toujours utilisé sur le site et ceci jusqu'en 2024.

### 1.1.3 La fabrication de résines fluorées iodées avec (RFEI ou Foralkyl®) ou sans (RFI) groupement éthylène

Cette synthèse aurait commencé en 1973 et se serait arrêtée fin décembre 2002 (RFI) - avril 2003 (RFEI). Entre 1973 et 1984, la production était de 100 tonnes par an et serait passée à 350 tonnes par an entre 1985 et 2003 (ARKEMA 2007).

Il s'agit de PFAS de type fluorotélomères ayant pour formule chimique :  $C_nF_{n+1}-I$  (RFI) ou  $C_nF_{n+1}-C_2H_4-I$  (RFEI). Le nombre d'atome de carbone fluoré (n) est pair et majoritairement compris entre 4 et 6 (jusqu'à 8 ou 10 également, mais dans de moindres proportions).

### 1.1.4 La fabrication de Foraperle®

Cette synthèse aurait commencé en 1984 et se serait arrêtée en 1996, date du transfert de cette activité vers un autre site du groupe (ARKEMA 2007).

Il s'agit d'une gamme de polymères fluorés en émulsion ou en solution, utilisés comme produits imperméabilisants pour différents supports (cuir, textiles, cartons, ...). Pour leur synthèse, on utilise des monomères fluorés (acrylates ou méthacrylates) et des monomères non fluorés (méthacrylates en général).

La production estimée de Foraperle® était de 300 tonnes par an, pour une consommation estimée de monomères fluorés de 150 tonnes par an.

### 1.1.5 La synthèse de fluoroélastomères

En 2002, la société DAIKIN s'est installée sur la plate-forme industrielle de Pierre-Bénite, pour produire notamment des fluoroélastomères (<https://www.georisques.gouv.fr/>, consulté le 1/02/2023). Le PFOA a été d'abord utilisé comme émulsifiant, jusqu'en 2009, avant d'être remplacé par un autre acide carboxyliques perfluorés, l'acide perfluorohexanoïque (PFHxA). Les chiffres de consommation de ces émulsifiants de même que la nature des productions sont inconnus.

## 1.2 Les précédentes études sur le site

### 1.2.1 Etudes réalisées par le LHN

Les émissions en PFAS du site ont été découvertes en 2010 à l'occasion de la campagne nationale menée par le LHN pour le compte de la Direction Générale de la Santé (ANSES 2011; Boiteux *et al.* 2012). Plusieurs études ont été alors menées par le LHN autour du site permettant de :

- Mettre en évidence la contamination de la nappe située sous le site (Dauchy *et al.* 2012),
- Mettre en évidence la contamination des ressources en eau potable immédiatement en aval (ANSES 2015; Bach *et al.* 2017; Dauchy *et al.* 2012),
- Préciser la nature des PFAS rejetés dans le Rhône et leurs quantités respectives (ANSES 2015; Bach *et al.* 2017),
- Mesurer l'impact des rejets sur la présence de PFAS, dans les eaux de surface, souterraines et les sédiments jusqu'en Arles (ANSES 2016).

Ce dernier rapport soulignait l'intérêt qu'il y avait à s'intéresser à d'autres usages de l'eau que la consommation humaine, et notamment l'irrigation, mais aussi à étudier le transfert possible dans la chaîne trophique.

L'ensemble de ces résultats a été restitué en diverses occasions auprès de la DREAL, du Ministère de l'Environnement, de l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse et des industriels exploitant les installations du site (Arkema et Daikin).

### 1.2.2 Autres études

En mai 2022, un documentaire diffusé sur France 2 et basé sur une enquête journalistique, a mentionné la présence de PFAS dans différentes matrices (eau, sol, air et lait maternel) prélevées autour de la plate-forme industrielle de Pierre-Bénite. Dans le sol, au niveau d'un stade, le reportage annonçait une concentration atypique de PFUnDA à environ 250 ng/g poids sec.

Le résultat surprenait en raison de la nature du PFAS majoritaire et de son niveau de concentration. Trois hypothèses pouvaient être émises :

- Une erreur analytique,
- Une contamination aérienne par la cheminée de l'atelier de PVDF située à proximité,
- Une contamination du sol par la présence de déchets de production de l'usine.

Pour étudier ces 3 hypothèses, une équipe du LHN s'est rendue sur le site pour réaliser une série de prélèvements. L'hypothèse d'une contamination du sol par des déchets de production (terre de remblai mélangée avec des déchets industriels ? implantation du stade sur un ancien dépôt de déchets industriels ? ...) était importante à vérifier pour nous, car depuis que nous travaillons sur ce site (2010), nous avons attiré l'attention sur l'absence d'information concernant la localisation du ou des sites où les déchets de production ont été stockés depuis les années 60. Or, il existe de nombreux exemples à travers le monde où des ressources d'eau potable ont été fortement et



**Anses • Note technique**

durablement impactées par ce type de contamination (Lyons 2007; MDH 2007; MDH 2008; Oliaei *et al.* 2006; Skutlarek *et al.* 2006).

## 2 Stratégie d'échantillonnage, méthodes, performances et assurance qualité

### 2.1 Stratégie d'échantillonnage

Le site industriel est ceint par une clôture d'environ 2,3 km et couvre une surface d'environ 260 000 m<sup>2</sup>. Le site est implanté dans une zone urbaine et bordé dans sa partie nord par le Rhône (Figure 1).

Neuf échantillons de sol superficiel (S-1 à S-9) et 5 échantillons de poussières extérieures (D-1 à D-5) ont été collectés en mai 2022, autour du site à moins de 200 mètres de la clôture (Figure 1). Après élimination de la couverture végétale de surface, le sol a été prélevé au moyen d'une petite pelle en inox, rincée au méthanol entre chaque prélèvement. La profondeur de prélèvement n'excédait pas les 3 premiers centimètres depuis la surface. Les échantillons de poussière ont été collectés sur des surfaces asphaltées (des zones de parking et un *skate park*), avec une petite balayette, soigneusement nettoyée entre chaque prélèvement. Les échantillons ont été conservés dans des flacons en polyéthylène haute-densité (PEHD) préalablement nettoyés. Ils ont été stockés à 4°C à l'abri de la lumière jusqu'à leur analyse.

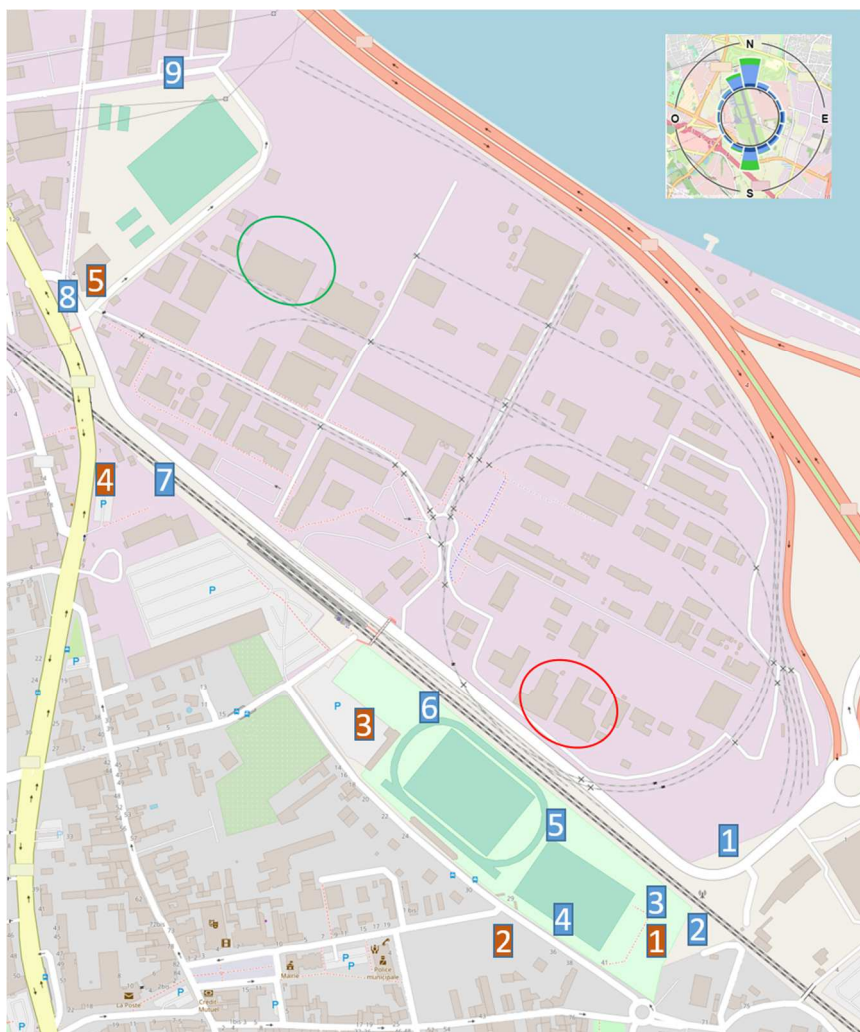


Figure 1 : Localisation des points de prélèvement de sol (carré bleu) et de poussière (carré brun). La rose des vents en haut à droite représente la moyenne annuelle de l'orientation et la force des vents (données issues d'une station de mesure située à 9,3 km à l'est du site). La zone de production du PVDF est cerclée en rouge et celle des fluoroélastomères en vert.

## 2.2 Méthode d'analyse

Avant extraction des PFAS, les sols et les poussières ont été séchés à l'air libre, puis tamisés (tamis en inox de maille 1 mm) afin de retirer les cailloux et débris divers. Les échantillons ont été ensuite homogénéisés après broyage avec un pilon dans un mortier. Les PFAS ont été extraits suivant un protocole déjà éprouvé (Higgins *et al.* 2005) auquel quelques légères modifications ont été apportées (Boiteux *et al.* 2016).

Approximativement 1 g d'échantillon (contrôlé gravimétriquement) est placé dans un tube en polypropylène (PP) et dopé avec 20 µL d'une solution contenant les étalons internes à une concentration de 100 pg/µL. Le tube est ensuite passé au vortex, puis complété avec 10 mL d'une solution d'acide acétique à 1%. Le tube est à nouveau passé au vortex, puis mis dans un bain à ultra-sons pendant 60 minutes à 15°C. Après centrifugation à 4000 rpm pendant 2 minutes, le surnageant est récupéré dans un autre tube en PP de 50 mL. Le tube de départ est alors extrait avec 2,5 mL d'une solution méthanol/acide acétique à 1% (90:10 v/v), puis à nouveau passé au vortex et mis dans un bain à ultra-sons pendant 60 minutes à 15°C avant d'être centrifugé. Le surnageant est alors ajouté à celui déjà contenu dans le tube de 50 mL. L'ensemble de la procédure est répétée une seconde fois, puis le tube de départ est additionné de 10 mL d'une solution d'acide acétique à 1% avant d'être centrifugé à 4000 rpm pendant 2 minutes. Le surnageant est ajouté aux précédents dans le tube de 50 mL, puis celui-ci est centrifugé à 4000 rpm pendant 10 minutes.

Le surnageant (environ 35 mL) est ensuite purifié et concentré sur des cartouches SPE (*Solid Phase Extraction*) de type Strata X-AW® 200 mg/6 mL (Phenomenex, France). Avant l'extraction du surnageant, la cartouche est conditionnée avec 6 mL de méthanol à 0,1% vol. de NH<sub>4</sub>OH, puis 6 mL de méthanol et enfin 6 mL d'eau ultra-pure. Après dépôt du surnageant, la cartouche est ensuite rincée avec 5 mL d'un mélange eau/méthanol (60:40 ; v/v) et séchée sous vide pendant 45 minutes. Les PFAS sont élués en deux fois avec d'abord 2 mL de méthanol à 0,1% vol. de NH<sub>4</sub>OH et ensuite avec 2 mL d'un mélange dichlorométhane/2-propanol (70:30 ; v/v) contenant 0,1% vol. de NH<sub>4</sub>OH. L'extrait est évaporé à sec sous flux d'azote à 45°C, avant d'être repris dans 10 mL d'un mélange eau/méthanol à 50:50 (v/v), puis centrifugé à 4000 rpm pendant 10 minutes. L'échantillon est alors prêt à être injecté.

28 PFAS (sans distinction des éventuelles formes linéaires ou ramifiées) (Tableau 1) ont été recherchés au moyen d'un couplage UHPLC-MSMS en utilisant une chaîne analytique de la marque Waters (Acquity® Ultra Performance LC – Xevo® TQ-XS). Le logiciel Masslynx (v4.1) a été utilisé pour le pilotage de l'instrument, l'acquisition des données, l'intégration des pics et la quantification. La séparation des 28 PFAS a été réalisée sur une colonne C18 de la compagnie Waters (Acquity® BEH C18, 2,1x50 mm, 1,7 µm) avec une colonne de garde (Acquity® BEH C18, 2,1x5 mm, 1,7 µm). Le volume d'injection était de 5 µL. La température de la colonne était maintenue à 50°C. La phase mobile était composée de deux solutions : un mélange 90:10 (v/v) eau/méthanol contenant de l'acétate d'ammonium à 2 mM et une solution pure de méthanol. Le débit de la phase mobile était de 0,65 mL/min. Le gradient démarrait avec 30% de méthanol et augmentait progressivement pour atteindre 100% au bout de 5,1 min, niveau auquel il était maintenu pendant 1,5 min. Les PFAS étaient ionisés dans une source electrospray en mode négatif (ESI-), sauf 2 PFAS (6:2 FTAB et 6:2 FtSaAM) qui étaient ionisés en mode positif (ESI+). Deux transitions ont été utilisées : une pour la quantification (la plus intensive) et une autre pour la confirmation, sauf pour 2 PFAS (PFBA et PFPeA) pour lesquels une seule transition était accessible. Pour ces 2 PFAS, une « pseudo » transition (sans énergie de collision) a été cependant mesurée pour pouvoir calculer un ratio et confirmer ainsi l'identification (Tableau 1).

**Tableau 1 : PFAS analysés (noms, acronymes, numéros CAS et SANDRE), étalons internes associés, ions de quantification et de confirmation, voltage de cône et énergie de collision.**

Nom complet PFAS	Acronyme	N° CAS	SANDRE	Ion de quantification	Ion de confirmation	Etalon interne utilisé	Voltage du cône (V)	Energie de collision (eV)
Acide perfluoropropane sulfonique	PFPrS	423-41-6		249→80	249→99	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	56	22/22
Acide perfluorobutane sulfonique	PFBS	45187-15-3	6025	299→80	299→99	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	22	26/30
Acide perfluoropentane sulfonique	PFPeS	2706-91-4	8738	349→80	349→99	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	48	30/30
Acide perfluorohexane sulfonique	PFHxS	355-46-4	6830	399→80	399→99	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	62	38/34
Acide perfluoroheptane sulfonique	PFHpS	375-92-8	6542	449→80	449→99	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	76	40/32
Acide perfluorooctane sulfonique	PFOS	1763-23-1	6561	499→80	499→99	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	80	40/36
Acide perfluorononane sulfonique	PFNS	474511-07-4	8739	549→80	549→99	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	84	42/42
Acide perfluorodecane sulfonique	PFDS	335-77-3	6550	599→80	599→99	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFD <sub>o</sub> DA	16	50/42
Acide perfluoroundecane sulfonique	PFUnDS	749786-16-1	8740	649→80	649→99	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUnDA	22	66/52
Acide perfluorododecane sulfonique	PFD <sub>o</sub> DS	79780-39-5	8741	699→80	699→99	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFD <sub>o</sub> DA	24	68/52
Acide perfluorotridecane sulfonique	PFT <sub>r</sub> DS	174675-49-1	8742	749→80	749→99	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFT <sub>e</sub> DA	64	66/52
Acide perfluorobutanoïque	PFBA	375-22-4	5980	213→169	213→213	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	12	10/8
Acide perfluoropentanoïque	PFPeA	2706-90-3	5979	263→219	263→263	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA	12	8/8
Acide perfluorohexanoïque	PFHxA	307-24-4	5978	313→269	313→119	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA	12	10/24
Acide perfluoroheptanoïque	PFHpA	375-85-9	5977	363→319	363→169	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA	12	10/16

AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE de l'alimentation, de l'environnement et du travail

14 rue Pierre et Marie Curie 94701 Maisons-Alfort Cedex

Tél : +33 (0)1 49 77 13 50 — [www.anses.fr](http://www.anses.fr)

Nom complet PFAS	Acronyme	N° CAS	SANDRE	Ion de quantification	Ion de confirmation	Etalon interne utilisé	Voltage du cône (V)	Energie de collision (eV)
Acide perfluorooctanoïque	PFOA	335-67-1	5347	413→369	413→169	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	12	10/20
Acide perfluorononanoïque	PFNA	375-95-1	6508	463→419	463→219	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA	16	10/16
Acide perfluorodecanoïque	PFDA	335-76-2	6509	513→469	513→219	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA	22	10/16
Acide perfluoroundecanoïque	PFUnDA	2058-94-8	6510	563→519	563→269	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUnDA	14	12/16
Acide perfluorododecanoïque	PFDODA	307-55-1	6507	613→569	613→319	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDODA	16	14/18
Acide perfluorotridecanoïque	PFTTrDA	72659-94-8	6549	663→619	663→169	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDODA	22	12/28
1H,1H,2H,2H-perfluorohexane sulfonate	4:2 FTSA	757124-72-4		327→307	327→81	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -4:2 FTSA	20	20/28
1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonate	6:2 FTSA	72659-94-8		427→407	427→81	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2 FTSA	56	24/30
1H,1H,2H,2H-perfluorodecane sulfonate	8:2 FTSA	27619-96-1	7893	527→507	527→81	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	56	26/34
Acide tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoïque	HFPO-DA	13252-13-6		285→169	285→119	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -HFPO-DA	14	6/26
4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate	ADONA®	919005-14-4		377→251	377→85	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	10	12/26
N-(carboxyméthyl)-N,N-diméthyl-N-[3-(1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanesulfonamido)propan-1-yl]	6:2 FTAB	34455-29-3	7991	571→104	571→440	n. a.	66	30/28
6:2 Fluorotelomere sulphonamide propyl N.N diméthylamine	6:2 FtSaAM	34455-22-6		513→58	513→86	n. a.	40	34/36
	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS			302→80	n. a.	n. a.	8	30
	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS			402→80	n. a.	n. a.	6	34
	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS			503→99	n. a.	n. a.	80	38
	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA			217→172	n. a.	n. a.	14	10

Nom complet PFAS	Acronyme	N° CAS	SANDRE	Ion de quantification	Ion de confirmation	Etalon interne utilisé	Voltage du cône (V)	Energie de collision (eV)
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA			315→270	n. a.	n. a.	13	10
	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA			417→372	n. a.	n. a.	12	10
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA			515→470	n. a.	n. a.	16	10
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUnDA			565→520	n. a.	n. a.	16	10
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA			615→570	n. a.	n. a.	16	12
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA			715→670	n. a.	n. a.	26	14
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -4:2 FTSA			329→309	n. a.	n. a.	46	20
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2 FTSA			429→409	n. a.	n. a.	56	26
	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -HFPO- DA			287→169	n. a.	n. a.	8	8

## 2.3 Contrôles qualité

En raison des risques de contamination des échantillons, des précautions particulières ont été prises. Aucun matériau à base de fluoropolymères n'a été utilisé au cours des étapes d'échantillonnage et d'analyse. Des blancs « solvants » et de procédure analytique (prenant en compte l'ensemble des étapes d'analyse depuis l'extraction) ont été analysés en même temps que les gammes d'étalonnage et les échantillons, afin de vérifier l'absence de contamination des solvants et des consommables utilisés. Aucun de ces blancs ne présentait de teneur mesurable pour les PFAS recherchés. En outre des blancs « solvants » ont été insérés entre chaque échantillon afin d'éviter des effets mémoires inter-échantillons. De même des échantillons de contrôle (étalons constitués avec des solutions étalons de PFAS provenant d'autres lots que ceux utilisés pour constituer la gamme d'étalonnage) ont été régulièrement passés au sein des séries analytiques (début et fin de série et tous les 15 échantillons).

La concentration de ces échantillons de contrôle étaient de 1 ng/g poids sec (3<sup>ième</sup> point de la gamme d'étalonnage). La série analytique était validée si la concentration des échantillons de contrôle était de  $\pm 25\%$  autour de la valeur cible.

La quantification dans les sols et les poussières a été réalisée avec des gammes en solvant composées de 7 points d'étalonnage. La quantification a été faite par étalonnage interne en utilisant 13 étalons marqués au carbone 13 (Tableau 1). Le domaine d'application allait de 0,25 à 10 ng/g poids sec. Seuls le 6:2 FTAB et 6:2 FtSaAM ont été quantifiés en étalonnage externe. La limite de quantification a été estimée à 0,5ng/g poids sec). La limite de détection (LOD) est définie comme le tiers de la LOQ, soit 0,16 ng/g poids sec (ISO 2009). La régression de la droite d'étalonnage était construite suivant un modèle quadratique en utilisant une pondération en 1/x. Toutes les courbes avaient un coefficient de détermination ( $r^2$ ) supérieur ou égal à 0,99.

Trois échantillons (2 poussières et un sol) ont été extraits et analysés en triplicat. Ces données ont été utilisées pour vérifier l'homogénéité des échantillons et la fidélité de la méthode. Les concentrations en PFAS étaient inférieures à la LOD pour la plupart des composés. De ce fait, les statistiques n'ont pu être calculées que pour les PFAS ayant des teneurs quantifiables (Tableau 2). Les coefficients de variation sont compris dans la fourchette  $\pm 20\%$  dans la majorité des cas. Aucun PFAS n'a des coefficients de variation au-delà des  $\pm 20\%$  dans les 3 échantillons (absence de biais systématique).

**Tableau 2 : Résumé des statistiques sur les 3 échantillons (2 poussières et un sol) ayant fait l'objet d'extraction/analyse en triplicat (SD : écart-type ; CV : coefficient de variation (%))**

Code échantillon	D-1			D-3			S-9		
	Moyenne*	SD*	%CV	Moyenne*	SD*	%CV	Moyenne*	SD*	%CV
PFOS	0,37	0,04	10	0,47	0,09	20	0,68	0,10	14
PFHxA	<0,16	-	-	4,26	0,14	3	7,23	0,19	3
PFHpA	0,14	0,02	14	0,22	0,01	4	1,17	0,03	2
PFOA	0,40	0,07	17	0,32	0,02	8	0,71	0,20	28
PFNA	4,35	1,48	34	1,01	0,08	8	3,88	0,18	5
PFDA	1,78	0,40	23	0,35	0,01	4	3,09	0,09	3
PFUnDA	37,4	4,5	12	7,10	0,03	0	21,1	1,08	5
PFDoDA	3,42	0,06	2	1,21	0,02	2	6,33	0,01	0
PFTTrDA	58,9	2,53	4	8,50	0,41	5	4,82	0,17	3
6:2 FTSA	28,0	1,52	5	6,27	1,07	17	0,30	0,17	58
6:2 FTAB	0,48	0,05	11	<0,16	-	-	<0,16	-	-

\*: ng/g poids sec

Tous les échantillons analysés ont été dopés au moins une fois à une concentration de 2 ng/g de poids sec. Les rendements de récupération des dopages ont été calculés en tenant compte de la concentration initiale en PFAS de l'échantillon (Tableau 3). Ils sont majoritairement compris dans les limites acceptables de 70-130%, sauf pour le PFHpS, le PFUnDS, le PFDoDS, le 8:2 FTSA, le 6:2 FTAB et le 6:2 FtSaAM. Pour ces deux derniers PFAS, les faibles rendements observés proviennent probablement de la quantification réalisée en mode externe qui ne corrige pas un effet de matrice. Les acides sulfoniques perfluorés (PFSA) à longue chaîne comme le PFUnDS et le PFDoDS ont la réputation de s'adsorber assez fortement sur les particules et d'être par conséquent difficiles à extraire correctement. Concernant les PFBA, malgré des rendements acceptables ( $111 \pm 23\%$ ), d'importants effets de matrice ont été observés dans plusieurs échantillons. En conséquence, aucune quantification n'est fournie pour les PFAS ayant des rendements de dopage en dehors des limites de 70-130%, ou pour lesquels des effets de matrice importants ont été constatés (c.à.d., PFBA, PFHpS, PFUnDS, PFDoDS, 8:2 FTSA, 6:2 FTAB, and 6:2 FtSaAM). Ainsi, sur les 28 PFAS initialement ciblés, seuls 21 PFAS ont été quantifiés. Le CV important observé pour le PFNA est lié à deux rendements sur-évalués, en raison probablement de la disparité entre la valeur de dopage et la contamination initiale de l'échantillon.



Tableau 3 : Rendements de dopage des différents PFAS analysés

Statistiques	Rendements			
	Moyenne	SD	%CV	N / 16
PFPPrS	103	10,0	9,6	16
PFBS	102	8,5	8,4	16
PFPeS	111	11,2	10,0	16
PFHxS	85	27,6	32,5	16
PFHpS	62	20,5	33,1	15
PFOS	108	21,8	20,3	16
PFNS	97	15,7	16,3	16
PFDS	102	19,7	19,4	16
PFUnDS	60	8,7	14,5	16
PFDoDS	62	10,9	17,6	16
PFTTrDS	77	11,7	15,2	16
PFBA	111	25,9	23,3	5*
PFPeA	84	12,2	14,5	16
PFHxA	106	17,6	16,5	16
PFHpA	104	10,0	9,7	16
PFOA	102	10,5	10,3	16
PFNA	128	91,5	71,3	14
PFDA	109	14,8	13,6	16
PFUnDA	96	37,0	38,6	10*
PFDoDA	105	17,8	17,0	16
PFTTrDA	87	38,8	44,4	10*
4:2 FTSA	109	12,3	11,3	16
6:2 FTSA	111	32,5	29,4	16
8:2 FTSA	166	67,9	40,8	15
HFPO-DA	110	10,2	9,3	16
ADONA	94	31,5	33,5	16
6:2 FTAB	59	8,0	13,5	16
6:2 FtSaAM	22	11,6	54,0	15

\* : Pour le PFBA, seuls 5 essais ont été pris en compte en raison de l'effet de matrice, et pour le PFUnDA et le PFTTrDA, il n'y en a que 10, en raison des niveaux de contamination initiaux qui ont rendu certains dopages hors domaine d'application.

## 3 Résultats

### 3.1 PFAS dans les sols de surface

Parmi les 21 PFAS pour lesquels la méthode d'analyse a été jugée robuste, seuls 10 ont été quantifiés au moins une fois dans un de ces échantillons (Tableau 4). Dans un seul échantillon (S-7), ces 10 PFAS ont été simultanément quantifiés. La somme des PFAS quantifiés variaient de 42 (S-8) à 347 ng/g poids sec (S-4) (Tableau 4). De faibles concentrations ont été mesurées pour le PFOS (<0,5-1,8 ng/g poids sec), le PFHpA (<0,5-1,2 ng/g poids sec) et le PFOA (<0,5-0,7 ng/g poids sec). Il n'y a pas d'usage connu de PFOS sur ce site industriel et les niveaux de concentration observés sont de l'ordre de ceux habituellement mesurés dans des terrains éloignés d'activités humaines utilisant ce type de composé (Brusseau *et al.* 2020; Rankin *et al.* 2016; Söregård *et al.* 2022; Zhu *et al.* 2022).

**Tableau 4 : Concentrations en PFAS (ng/g de poids sec) dans les sols de surface (seuls les PFAS quantifiés au moins une fois sont notifiés)**

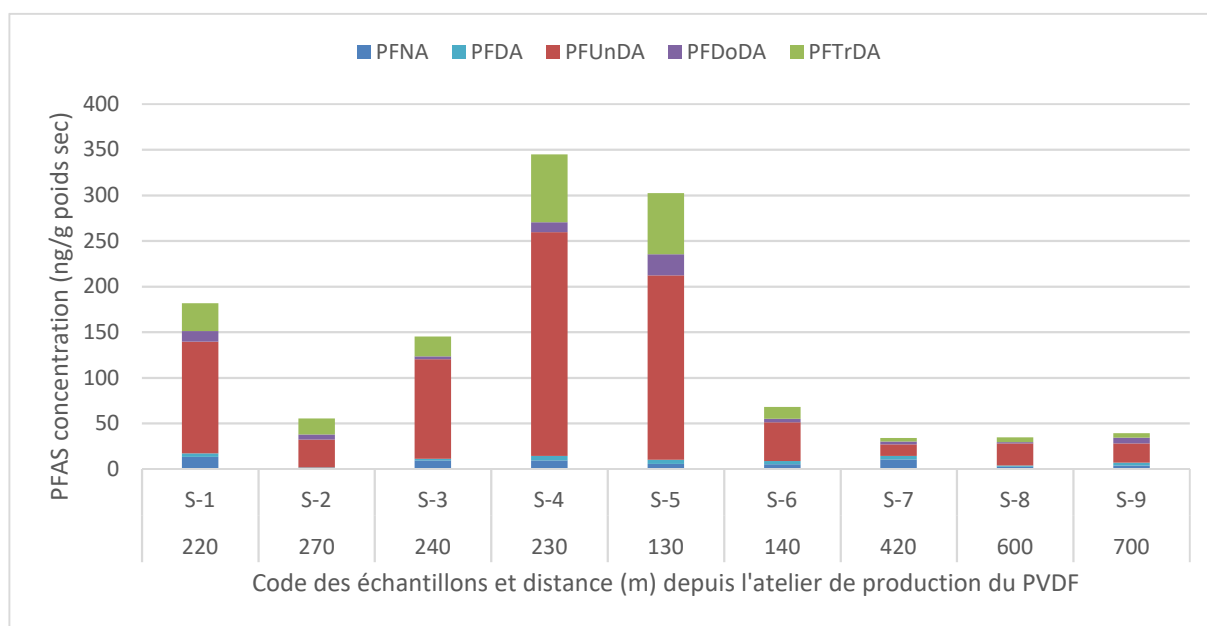
Code échantillon	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9
Distance (m)*	220	270	240	230	130	140	420	600	700
PFOS	1,8	<0,5	<0,5	0,6	1,2	1,5	1,5	0,8	0,7
PFHxA	1,5	1,0	1,1	<0,5	2,1	5,2	7,8	6,6	7,2
PFHpA	0,6	0,8	0,7	<0,5	0,9	0,6	0,8	<0,5	1,2
PFOA	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	0,7
PFNA	13,2	0,9	9,3	9,4	5,4	5,3	10,3	2,3	3,9
PFDA	3,9	0,8	1,8	4,9	4,6	3,3	4,1	1,4	3,1
PFUnDA	122,5	30,4	109,3	245,1	202,2	42,4	12,4	24,2	21,1
PFDoDA	11,5	5,9	3,0	11,0	23,0	4,1	3,5	1,4	6,3
PFTTrDA	30,3	17,2	21,8	74,5	67,2	13,0	3,6	5,4	4,8
6:2 FTSA	0,9	1,1	2,4	2,0	3,3	3,2	0,5	<0,5	<0,5
<b>Somme PFAS</b>	<b>187</b>	<b>58</b>	<b>149</b>	<b>347</b>	<b>311</b>	<b>79</b>	<b>45</b>	<b>42</b>	<b>49</b>

\*Distance estimée depuis l'atelier de production du PVDF (Figure 1)

A notre connaissance, il n'existe aucune application industrielle pour le PFHpA. C'est un produit de dégradation ultime de divers fluorotélomères qui a déjà été retrouvé dans des sols à des concentrations similaires (Rankin *et al.* 2016; Söregård *et al.* 2022; Zhu *et al.* 2022). Comme le PFOA a été utilisé sur ce site industriel entre 1960 et 1986, puis entre 2002 et 2009, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les relativement faibles concentrations observées. La dispersion du PFOA dans l'air sur plusieurs kilomètres autour d'usines de fluoropolymères a déjà été documentée (Barton *et al.* 2010; Davis *et al.* 2007; Galloway *et al.* 2020; Hangen *et al.* 2010). En faisant des prélèvements réguliers de sol sous les vents dominants à proximité d'une usine produisant du PVDF, Washington *et al.* (2020) ont enregistré les plus fortes concentrations à 9 et 12 km. Il se peut que dans notre étude l'échantillonnage soit trop proche du site pour observer de plus fortes concentrations en PFOA. Autre hypothèse, une fois déposé en surface, le PFOA a tendance à s'infiltrer rapidement dans le sol avec les précipitations (Davis *et al.* 2007).

Le PFHxA et le 6:2 FTSA, actuellement utilisés sur le site, ont été quantifiés dans plusieurs échantillons de sol (Tableau 4). Dans la bibliographie, les données d'occurrence (bruit de fond) du 6:2 FTSA dans les sols sont rares. Les niveaux retrouvés ici sont similaires à ceux rapportés par Söregård *et al.* (2022). Il faut cependant noter que les plus fortes concentrations ont été enregistrées dans l'axe des vents dominants de l'atelier produisant du PVDF (S-3 à S-6). De façon identique, les plus fortes concentrations en PFHxA ont été observées près de la zone de production des fluoroélastomères où il est utilisé (S7 à S9). Ces concentrations sont supérieures à celles rapportées pour des sols en général (Rankin *et al.* 2016; Söregård *et al.* 2022; Zhu *et al.* 2022).

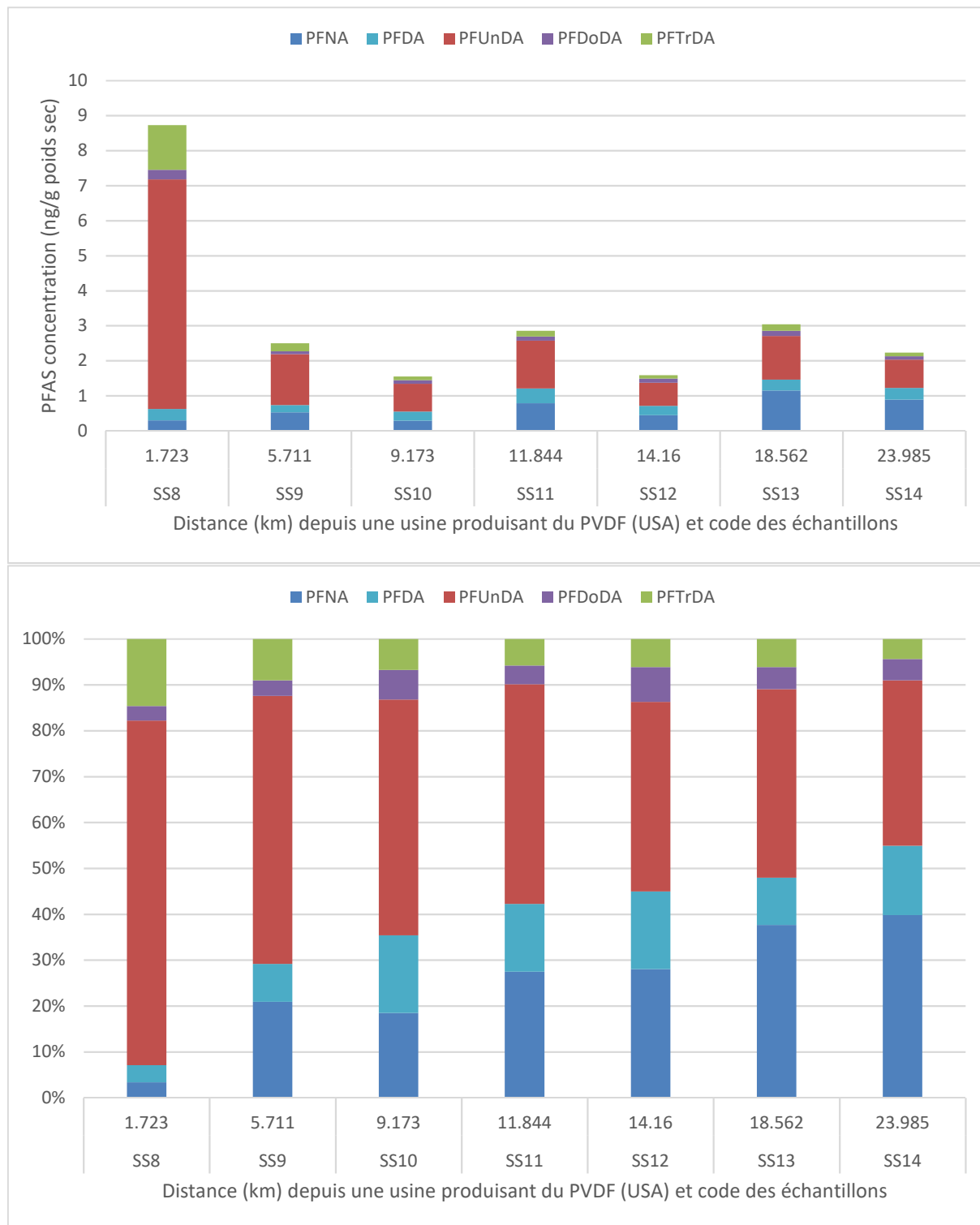
Des acides carboxyliques perfluorés (PFCA) à longue chaîne (entre C9 (PFNA) et C13 (PFTrDA)) ont été quantifiés dans tous les échantillons de sol et à des niveaux qui dépassent souvent largement le bruit de fond généralement mesuré (Rankin *et al.* 2016; Söregård *et al.* 2022; Zhu *et al.* 2022). Le PFUnDA (C11) et le PFTrDA étaient les PFCA majoritaires avec des concentrations variant de 12,4 à 245 ng/g poids secs et de 3,6 à 74,5 ng/g poids sec, respectivement (Figure 2). A notre connaissance et par comparaison avec une usine similaire (Washington *et al.* 2020), ce sont les plus fortes concentrations jamais rapportées pour ces 2 PFAS. Les échantillons de sol prélevés à proximité de l'atelier de production du PVDF et sous les vents dominants (S-5 et S-6) présentaient les plus fortes concentrations. Le PFUnDA et le PFTrDA sont des impuretés connues du Surflon® S111 (Prevedouros *et al.* 2006), émulsifiant massivement utilisé sur le site entre 2003 et 2017. Le PFUnDA et le PFTrDA n'ayant pas d'autres origines industrielles connues, il est donc fort probable que cette contamination du sol provienne de cet usage. Les profils des PFCA à longues chaînes ( $\geq C9$ ) montrent aussi une présence systématique de PFDA et de PFDoDA (Figure 2), qui sont des impuretés mineures du Surflon® S111 (Prevedouros *et al.* 2006) et sans autres origines industrielles connues. Des profils similaires de PFCA ont été observés autour d'une usine ayant produit du PVDF avec du Surflon® S111 aux Etats-Unis entre 1985 et 2010 (Washington *et al.* 2020) (Figure 3a).



**Figure 2 : Concentrations (ng/g poids sec) dans les échantillons de sol pour les PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTrDA).**

Bien que le PFNA soit le composé majoritaire du Surflon® S111, les concentrations de ce PFCA dans les sols ne sont pas celles qui prédominent dans les profils (Figure 2). Comme pour le PFOA, on peut penser que ce PFCA est transporté dans l'atmosphère sur des distances plus importantes que le PFUnDA, PFDoDA et PFTrDA. En effet, Washington *et al.* (2020) ont observé un accroissement de la contribution du PFNA et du PFDA au fur et à mesure qu'ils s'éloignaient de l'usine produisant le PVDF (Figure 3b).

En outre, le PFNA possède une plus grande mobilité une fois déposé sur le sol que le PFUnDA ou le PFTrDA (Washington *et al.* 2020). Ceci peut aussi expliquer les relativement faibles teneurs en PFNA observés en surface sur les sols. Kim *et al.* (2015) ont montré que la volatilité et la solubilité aqueuse des PFCA décroissaient avec l'augmentation de la longueur de la chaîne perfluorée et Chen *et al.* (2018) ont estimé que les PFCA à chaînes courtes avaient un plus long temps de séjour dans l'atmosphère que leurs homologues à longues chaînes.



**Figure 3 : a) Concentration (ng/g poids sec) et b) Abondance relative (%) des PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTrDA) selon les données publiées par Washington *et al.* (2020 pour des sols prélevés autour d'une usine produisant du PVDF.**

### 3.2 PFAS dans les poussières extérieures

Parmi les 21 PFAS pour lesquels la méthode d'analyse a été jugée robuste, seuls 8 ont été quantifiés au moins une fois dans un de ces échantillons (Tableau 5). Les poussières collectées dans l'axe des vents dominants par rapport à l'atelier de PVDF (D-1 et D-2) avaient les plus fortes concentrations totales en PFAS (134 et 99 ng/g poids sec, respectivement). Les PFAS prédominants étaient PFTrDA>PFUnDA>6:2 FTSA, un profil très spécifique jamais décrit auparavant dans les études ayant conduit des investigations autour de sites industriels de la chimie du fluor (Chen *et al.* 2018; Su *et al.* 2016; Wang *et al.* 2010). On peut raisonnablement attribuer la présence de PFUnDA et de PFTrDA dans les poussières à l'usage historique du Surflon® S111 et celle du 6:2 FTSA à son usage depuis 1973 pour la synthèse de PVDF. Les concentrations totales relevées dans les poussières restent cependant inférieures à celles relevées ailleurs. Ainsi, Chen *et al.* (2018) ont rapporté des concentrations totales dépassant les 500 ng/g dans 5 échantillons sur 12 et Su *et al.* (2016) dans 5 de leurs 17 échantillons. Dans cette dernière étude, la concentration moyenne totale en PFAS dans les poussières prélevées à 5 km de l'usine était de 319 ng/g.

**Tableau 5 : Concentrations en PFAS (ng/g de poids sec) dans les poussières extérieures (seuls les PFAS quantifiés au moins une fois sont notifiés)**

Code échantillon	D-1	D-2	D-3	D4	D-5
Distance (m)*	240	240	180	460	590
PFOS	<0,5	0,5	<0,5	0,5	1,4
PFHxA	<0,5	2,4	4,3	1,3	1,1
PFHpA	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
PFOA	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
PFNA	4,4	1,9	1,0	<0,5	<0,5
PFDA	1,8	0,6	<0,5	<0,5	<0,5
PFUnDA	37,4	25,5	7,1	2,5	<0,5
PFDoDA	3,4	2,8	1,2	<0,5	<0,5
PFTrDA	58,9	55,1	8,5	1,7	<0,5
6:2 FTSA	28,0	10,7	6,3	1,4	1,4
<b>Somme PFAS</b>	<b>134</b>	<b>99</b>	<b>28</b>	<b>7</b>	<b>4</b>

\*Distance mesurée depuis l'atelier de production du PVDF (Figure 1)

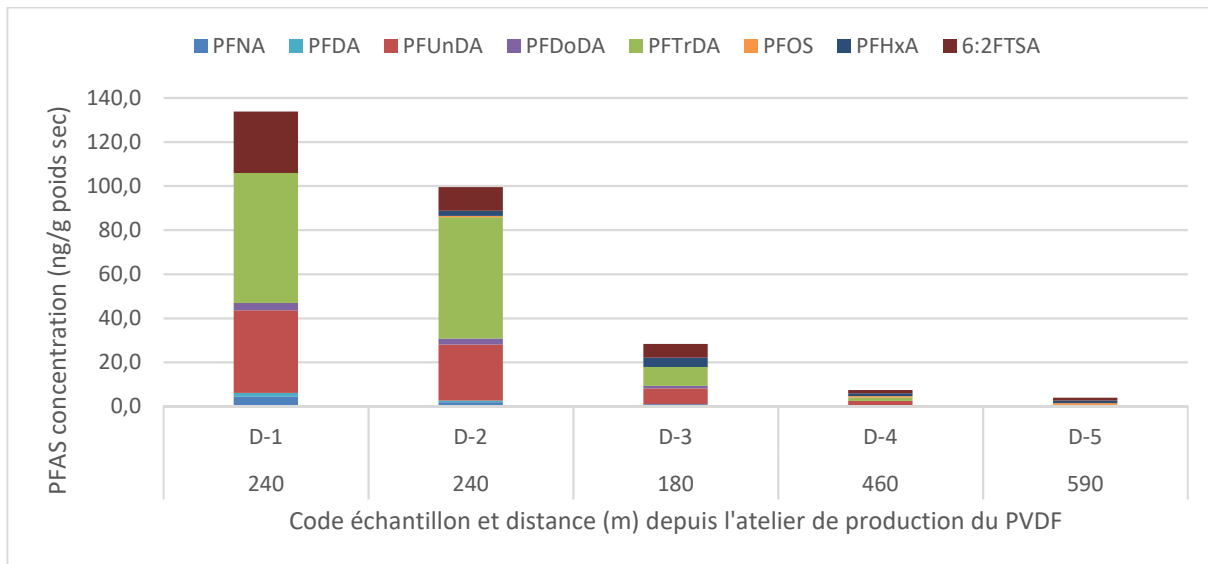


Figure 4 : Concentrations (ng/g poids sec) dans les échantillons de poussières extérieures

### 3.3 Comparaison entre les sols de surface et les poussières extérieures

La comparaison des abondances relatives (%) des PFCA à longue chaîne (entre C9 (PFNA) et C13 (PFTrDA)) entre les sols et les poussières montrent une nette différence entre les deux matrices (Figure 5 et Figure 6). La contribution du PFTrDA était significativement plus élevée dans les poussières ( $p < 0,01$ ), alors que celle du PFUnDA l'était dans les sols de surface ( $p < 0,05$ ) (Figure 7). Chen *et al.* (2018) ont également observé des profils de PFCA différents entre des échantillons de sol et de poussière extérieure. De tous les ingrédients du Surflon® S111, le PFTrDA est celui possédant la plus forte hydrophobicité et la plus grande affinité pour la phase particulaire. Par conséquent, il est raisonnable de penser qu'une fois déposé sur le sol, le PFTrDA va rester longtemps fortement adsorbé sur les éléments superficiels du sol et que l'érosion (ruissellement et/ou vent) vont l'entraîner. Il est également raisonnable de penser que le PFTrDA est principalement associé à de fines particules dès la sortie des cheminées de l'usine, car la proportion dans la phase particulaire augmente avec la longueur de la chaîne carbonée (Chen *et al.* 2018). Le PFTrDA serait transporté sur une courte distance et retomberait principalement sous forme de dépôts par voie sèche.

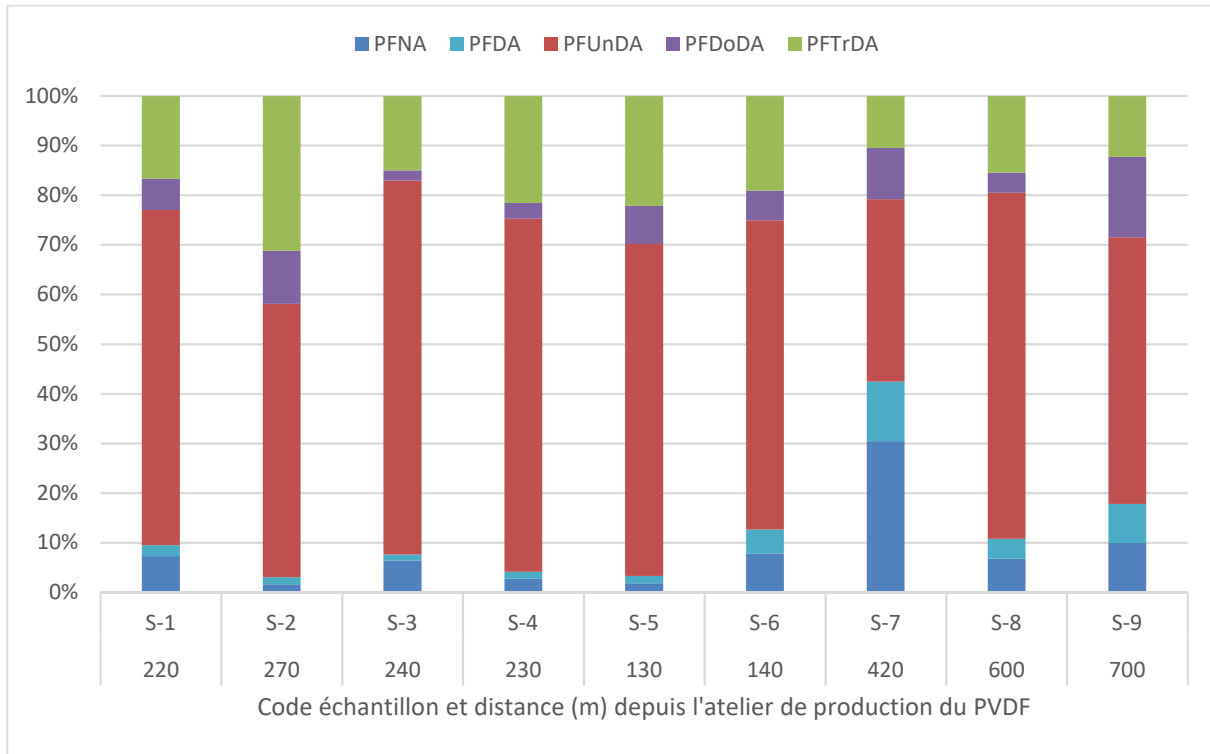


Figure 5 : Abondance relative (%) des PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTTrDA) dans les sols

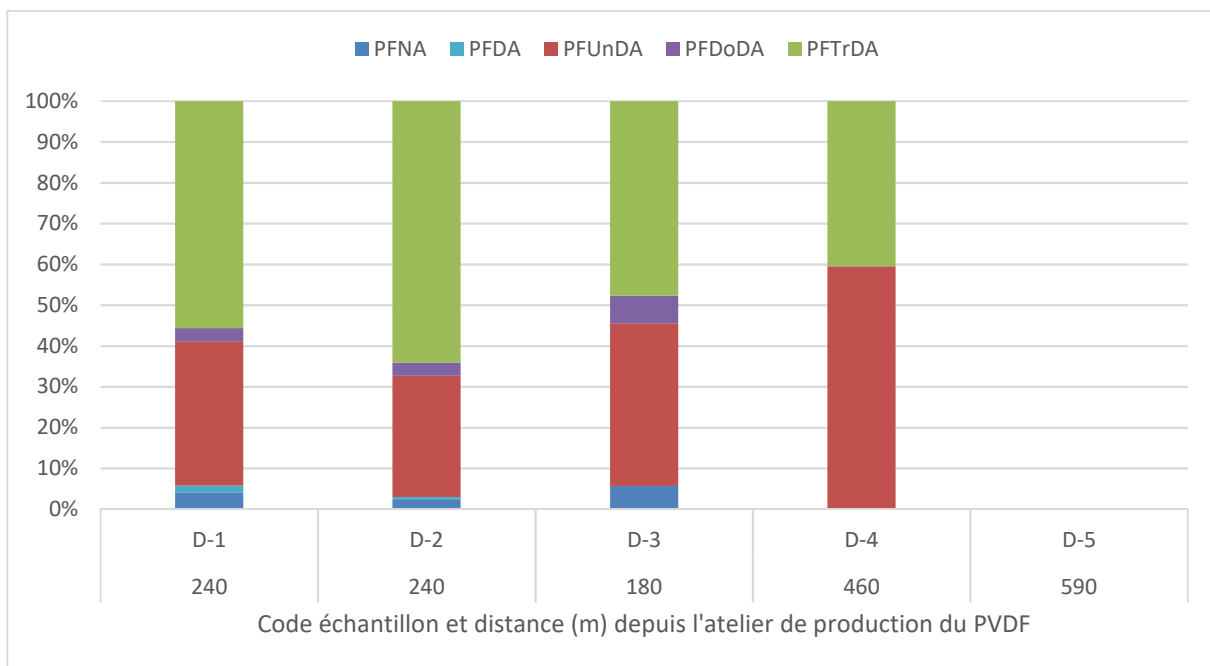


Figure 6 : Abondance relative (%) des PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTTrDA) dans les poussières

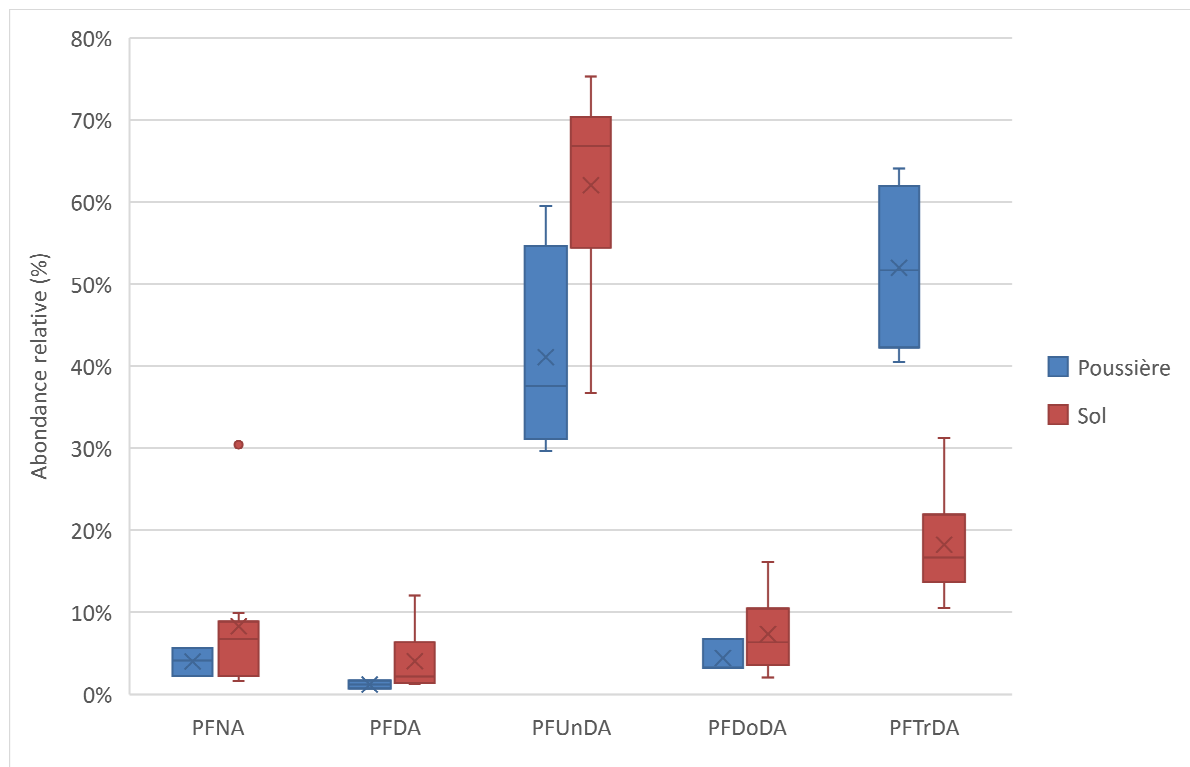


Figure 7 : Box plots des PFCA ayant au moins 9 atomes de carbone (c.à.d. PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA et PFTrDA) dans les poussières (en bleu) et les sols de surface (en rouge)



## 4 Synthèse et éléments d'interprétation

Les niveaux de concentration en PFCA à longues chaînes ( $\geq C9$ ) relevés autour de ce site sont les plus élevés jamais publiés pour des sols prélevés en dehors de l'enceinte d'une usine. De ces premiers échantillons, peu nombreux, il apparaît que la position des zones d'émission et l'orientation des vents dominants influencent la distribution spatiale des profils et des concentrations, entraînant de très fortes disparités quant aux niveaux de concentration et la nature des PFAS retrouvés dans les échantillons récoltés autour de l'enceinte. La présence majoritaire d'ingrédients du Surflon® S111 et de 6:2 FTSA dans les deux compartiments indique un lien avec les activités de la plateforme de Pierre-Bénite. Les réservoirs ultimes de PFAS à très longues chaînes perfluorées, comme le PFOA et le PFTrDA, sont probablement le sol et les poussières.

Les résultats obtenus sur le sol au niveau du stade sont cohérents avec les données mentionnées suite à l'enquête des journalistes. Cela écarte l'hypothèse d'une erreur analytique. Les profils de PFAS observés et leur distribution spatiale semblent accréditer davantage un dépôt atmosphérique en lien avec les anciens usages de Surflon® S111 qu'une contamination du sol par une présence de déchets industriels. Il est possible qu'avant l'arrêt du Surflon® S111, la répartition de ses différents ingrédients perfluorés entre le sol et les poussières ait été différente de celle observée aujourd'hui. On peut penser que maintenant la contamination tend vers un état d'équilibre entre les deux matrices, et que les transferts dans les deux phases ne suivent plus la même dynamique qu'entre 2003 et 2017. En effet à cette période, la phase gazeuse était très probablement contaminée et devait aussi jouer un rôle à travers notamment des dépôts par voie humide et voie sèche. Ces hypothèses devront être étayées par des travaux complémentaires plus spécifiques.

En effet, cette étude préliminaire ne fournit – compte tenu de la volumétrie du plan d'échantillonnage - que des informations limitées, quant à la nature des PFAS présents dans les sols et les poussières extérieures, les niveaux de concentration, la source potentielle de leur présence, le mode de transport et les facteurs gouvernant la distribution spatiale.

En particulier, elle ne permet pas de délimiter la zone concernée, ni de caractériser d'autres compartiments potentiellement impactés comme l'air, les eaux souterraines ou les poussières intérieures et les mécanismes et dynamiques de transferts entre ces différents compartiments. S'agissant de ces dynamiques, certains travaux ont identifiés une corrélation des profils en PFAS avec ceux observés dans les poussières extérieures (Su *et al.* 2016). La présente étude ne répond pas non plus à d'autres questions sous-jacentes comme une possible translocation de certains PFAS dans les végétaux (feuilles, racines) qui a également été suggérée (Su *et al.* 2016).

Enfin cette étude préliminaire montre que la recherche et la quantification de PFAS dans de telles matrices ne sont pas toujours simples et nécessitent un certain nombre de précautions analytiques ainsi qu'une information précise sur la robustesse des résultats rendus. Elle montre également que la liste des PFAS à prendre en compte dans le suivi d'un « *hot-spot* » est étroitement dépendante des matrices visées et des usages du site d'émission. Dans le cas présent, en complément des matrices visées dans le programme de mesure demandé par la Préfecture du Rhône (DREAL 2022) à la société ARKEMA, ces résultats préliminaires soulignent l'intérêt d'ajouter les poussières déposées au sol. Concernant les PFAS à rechercher spécifiquement dans cette matrice, hormis les classiques PFCA (notamment PFOA, PFHxA, ...), le 6:2 FTSA apparaît comme une substance d'intérêt dans le contexte de ce site.

## 5 Bibliographie

### 5.1 Publications

- ANSES (2011) Rapport sur la Campagne Nationale d'Occurrence des Composés Alkyls Perfluorés dans les Eaux Destinées à la Consommation Humaine. Ressources en Eaux Brutes et Eaux Traitées. <https://www.anses.fr/fr/system/files/LABO-Ra-Perfluorates.pdf>
- ANSES (2015) Occurrence et devenir de certains précurseurs d'acides carboxyliques perfluorés (PFCA) dans des rejets industriels, des stations d'épuration, l'environnement aquatique et des filières de potabilisation.
- ANSES (2016) Dissémination dans l'environnement aquatique lié au fleuve Rhône (fleuve, sédiment et nappe d'accompagnement) d'alkyls per- et polyfluorés (PFAS) suite à leur usage intensif pendant plus de 40 années.
- ARKEMA. Réunion CLIC ARKEMA Pierre Bénite, Préfecture du Rhône, le 15 novembre 2007. 2007, pp. 26.
- Bach C, Dauchy X, Boiteux V, Colin A, Hemard J, Sagres V, Rosin C, Munoz JF (2017) The impact of two fluoropolymer manufacturing facilities on downstream contamination of a river and drinking water resources with per- and polyfluoroalkyl substances. *Environ Sci Pollut Res Int* 24:4916-4925
- Barton CA, Zarzecki CJ, Russell MH (2010) A site-specific screening comparison of modeled and monitored air dispersion and deposition for perfluorooctanoate. *Journal of the Air and Waste Management Association* 60:402-411
- Boiteux V, Bach C, Sagres V, Hemard J, Colin A, Rosin C, Munoz J-F, Dauchy X (2016) Analysis of 29 per- and polyfluorinated compounds in water, sediment, soil and sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Int J Environ Anal Chem* 96:705-728
- Boiteux V, Dauchy X, Rosin C, Munoz JF (2012) National Screening Study on 10 Perfluorinated Compounds in Raw and Treated Tap Water in France. *Arch Environ Contam Toxicol* 63:1-12
- Brusseau ML, Anderson RH, Guo B (2020) PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites. *Sci Total Environ* 740:140017
- Chen H, Yao Y, Zhao Z, Wang Y, Wang Q, Ren C, Wang B, Sun H, Alder AC, Kannan K (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
- Dauchy X, Boiteux V, Rosin C, Munoz JF (2012) Relationship between industrial discharges and contamination of raw water resources by perfluorinated compounds. Part I: case study of a fluoropolymer manufacturing plant. *Bull Environ Contam Toxicol* 89:525-30
- Davis KL, Aucoin MD, Larsen BS, Kaiser MA, Hartten AS (2007) Transport of ammonium perfluorooctanoate in environmental media near a fluoropolymer manufacturing facility. *Chemosphere* 67:2011-2019
- DREAL (2022) Arrêté n° DDPP-DREAL 2022-171 imposant des prescriptions complémentaires à la société ARKEMA FRANCE, 6. <https://www.rhone.gouv.fr/content/download/51694/284475/file/2022-07-01-APC-ARKEMA-Pierre%20B%C3%A9nite.pdf>. Accessed
- ECHA (2015) Background document to the opinion on the annex XV dossier proposing restrictions on Perfluorooctanoic acid (PFOA), FOA salts and PFOA-related substances. <https://echa.europa.eu/documents/10162/636bc688-82a2-bf43-2119-b01f72264ea7>
- Field JA, Seow J (2017) Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Doi: 10.1080/10643389.2017.1326276:1-49
- FMG (2005) Dispersion Processor Material Balance Project. <https://www.weitzlux.com/wp-content/uploads/62-Shin-Ex.-D-Dispersion-Processor-Material-Balance-Project-report.pdf>

## Anses • Note technique

- Galloway JE, Moreno AVP, Lindstrom AB, Strynar MJ, Newton S, May AA, Weavers LK (2020) Evidence of Air Dispersion: HFPO–DA and PFOA in Ohio and West Virginia Surface Water and Soil near a Fluoropolymer Production Facility. *Environ Sci Technol* 54:7175-7184
- Hangen E, Klemm A, Kronawitter H, Schubert A (2010) Perfluorooctanoate (PFO) in forest soils near a fluoropolymer manufacturing facility. *Water, Air, Soil Pollut* 212:491-499
- Higgins CP, Field JA, Criddle CS, Luthy RG (2005) Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge. *Environ Sci Technol* 39:3946-3956
- ISO. Qualité de l'eau - Lignes directrices pour le contrôle de qualité analytique pour l'analyse chimique et physicochimique de l'eau. ISO/TS 13530. 2009.
- Kim M, Li LY, Grace JR, Yue C (2015) Selecting reliable physicochemical properties of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) based on molecular descriptors. *Environ Pollut* 196:462-472
- Lohmann R, Cousins IT, DeWitt JC, Glüge J, Goldenman G, Herzke D, Lindstrom AB, Miller MF, Ng CA, Patton S, Scheringer M, Trier X, Wang Z (2020) Are Fluoropolymers Really of Low Concern for Human and Environmental Health and Separate from Other PFAS? *Environ Sci Technol* 54:12820-12828
- Lyons C (2007) Stain-Resistant, Nonstick, Waterproof, and Lethal: The Hidden Fangers of C8. Praeger
- MDH (2007) Investigating PFCs in Groundwater near the Washington Co. Landfill. Minnesota Department of Health December:1-4
- MDH (2008) PFBA in the Groundwater of The South East Metro Area. Minnesota Department of Health.1 - 4
- Michel J-M. Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France. B4-Les polymères fluorés. 2022, 2012.
- NY Dept Env Conservation. PFAS: Air Emission Testing Results from Manufacturing Sources. A&WMA/NYWEA 23rd Annual Joint Seminar. Burgundy Basin, Pittsford NY, 2020, pp. 34.
- OECD (2021) Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance. [file:///I:/Laboratoires\\_donn%C3%A9es/GRES/VEILLE/BIBLIOGRAPHIE%20\(Ancien%20Fichiers%20GED\)/MPO/Perfluorates/Rapports/OECD%202021%20Terminology%20of%20the%20Universe%20of%20PFAS.pdf](file:///I:/Laboratoires_donn%C3%A9es/GRES/VEILLE/BIBLIOGRAPHIE%20(Ancien%20Fichiers%20GED)/MPO/Perfluorates/Rapports/OECD%202021%20Terminology%20of%20the%20Universe%20of%20PFAS.pdf)
- Oliaei F, Kriens D, Kessler K (2006) Investigation of Perfluorochemical (PFC) Contamination in Minnesota - Phase One. <https://www.leg.mn.gov/archive/leg/minutes/database/84-s-1261-0-20060227-a.pdf>
- Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH (2006) Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol* 40:32-44
- Rankin K, Mabury SA, Jenkins TM, Washington JW (2016) A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: Distribution patterns and mode of occurrence. *Chemosphere* 161:333-341
- Schroeder T, Bond D, Foley J (2021) PFAS soil and groundwater contamination via industrial airborne emission and land deposition in SW Vermont and Eastern New York State, USA. *Environmental Science: Processes & Impacts* 23
- Skutlarek D, Exner M, Färber H (2006) Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environmental Science and Pollution Research* 13:299-307
- Söregård M, Kikuchi J, Wiberg K, Ahrens L (2022) Spatial distribution and load of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in background soils in Sweden. *Chemosphere* 295:133944
- Su H, Lu Y, Wang P, Shi Y, Li Q, Zhou Y, Johnson AC (2016) Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in indoor and outdoor dusts around a mega fluorochemical industrial park in China: Implications for human exposure. *Environment International* 94:667-673
- Wang Y, Fu J, Wang T, Liang Y, Pan Y, Cai Y, Jiang G (2010) Distribution of Perfluorooctane Sulfonate and Other Perfluorochemicals in the Ambient Environment around a Manufacturing Facility in China. *Environ Sci Technol* 44:8062-8067
- Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, Buck RC, Hungerbühler K (2014) Global emission inventories for C4-C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: Production and emissions from quantifiable sources. *Environment International* 70:62-75
- Washington JW, Rosal CG, McCord JP, Strynar MJ, Lindstrom AB, Bergman EL, Goodrow SM, Tadesse HK, Pilant AN, Washington BJ, Davis MJ, Stuart BG, Jenkins TM (2020)

#### **Anses • Note technique**

Nontargeted mass-spectral detection of chloroperfluoropolyether carboxylates in New Jersey soils. *Science* 368:1103-1107

Yang X, Huang J, Zhang K, Yu G, Deng S, Wang B (2014) Stability of 6:2 fluorotelomer sulfonate in advanced oxidation processes: Degradation kinetics and pathway. *Environmental Science and Pollution Research* 21:4634-4642

Zhu W, Khan K, Roakes H, Maker E, Underwood KL, Zemba S, Badireddy AR (2022) Vermont-wide assessment of anthropogenic background concentrations of perfluoroalkyl substances in surface soils. *J Hazard Mater* 438:129479

## **5.2 Réglementation**

DREAL. 2022. Arrêté n° DDPP-DREAL 2022-171 imposant des prescriptions complémentaires à la société ARKEMA FRANCE.

## **5.3 Normes**

ISO. 2009. ISO ISO/TS 13530 *Qualité de l'eau - Lignes directrices pour le contrôle de qualité analytique pour l'analyse chimique et physicochimique de l'eau.*