

SURVEILLANCE DES PFAS DANS LES EAUX SOUTERRAINES EN FRANCE : ETATS DES LIEUX ET ENJEUX

Groundwater Monitoring of PFAS in France: Current status and challenges

Julie LIONS, Abel HENRIOT, Anne TOGOLA, Benjamin LOPEZ, Corinne MERLY
Brgm, Service géologique national, France

13 juin 2023 - PFAS 2^{ème} congrès international - PARIS

ENJEUX DES PFAS AU BRGM

Des états des lieux sur les polluants émergents à l'identification des verrous scientifiques

- **2009-2011** (MEDDE - ONEMA) : Campagne exceptionnelle nationale eaux souterraines
- **2017-2020** (MTES – DG-ENV) : CIS Voluntary Groundwater Watch List. Study on PFAS – Monitoring Data Collection and Initial Analysis
- **2020** (MTE) : Etat de l'art et enjeux sur les PFAS dans un contexte de sites et sols pollués - Rapport public - BRGM/RP-69594-FR
- **2022** (MTeCt) : Mise à jour de la matrice Activités-Polluants **BD ActiviPoll** pour le compte du : [SSP-InfoTerre \(brgm.fr\)](https://ssp-info.terre.brgm.fr)

Activité du BRGM sur la thématique des PFAS

Verrous scientifiques

- Méthodes analytiques
- Transfert et identification des sources
- Dépollution



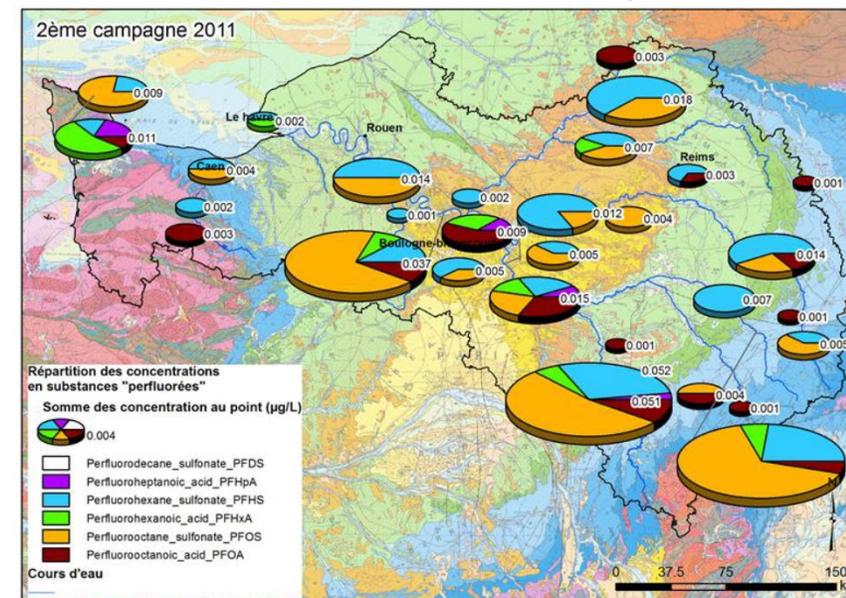
Appui à la réglementation

- Surveillance des masses d'eau (DCE)
- Sensibilisation des inspecteurs ICPE

Réponses aux problématiques locales

- Expertises
- Appuis aux administrations

PFAS dans les eaux souterraines - bassin Seine-Normandie, CAMPEX 2011



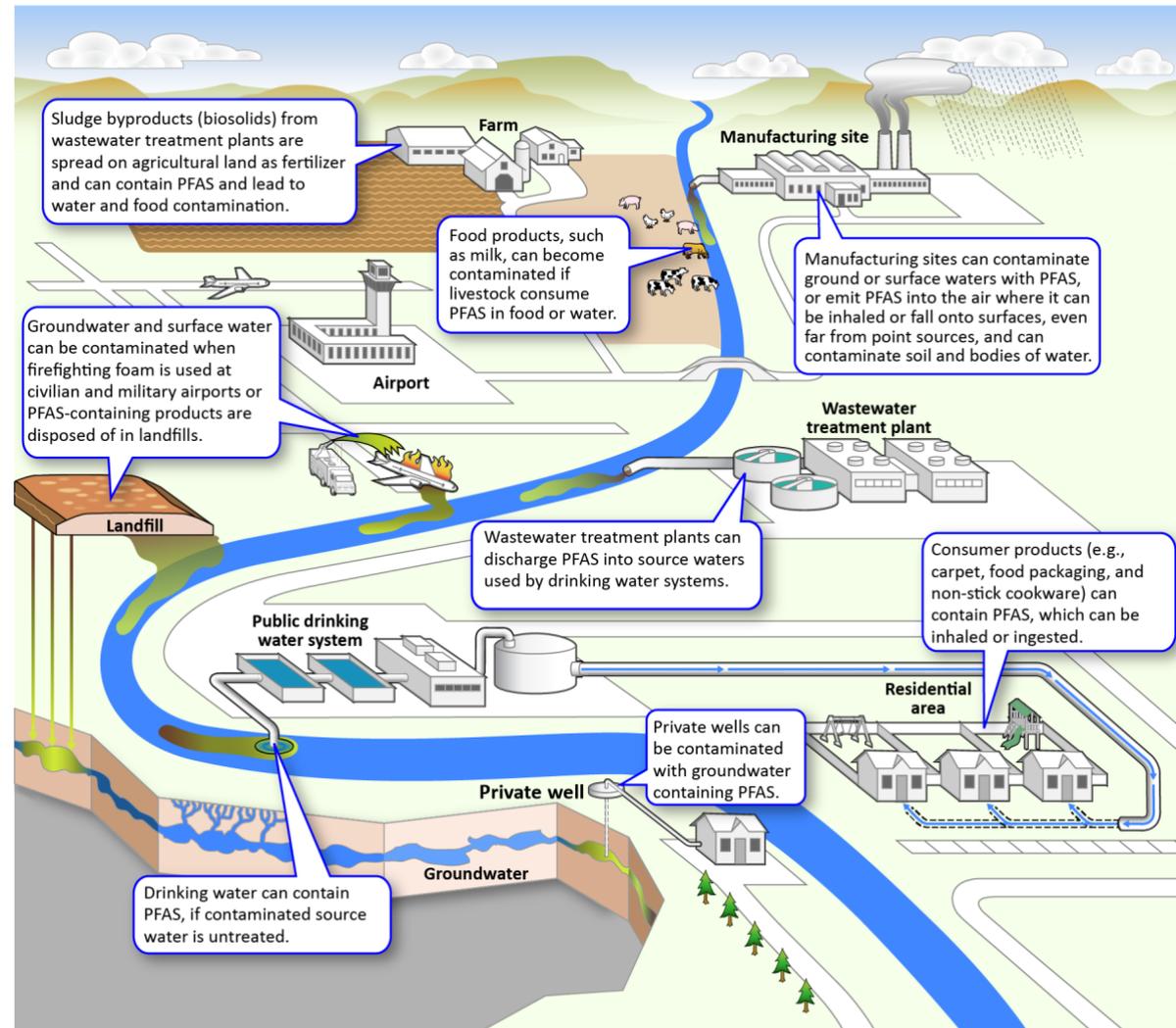
BRGM/RP-61853-FR, 2013

Substance Name	Acronym	CAS #
Perfluorooctane Sulfonate	PFOS	1763-23-1
Perfluorooctanoic Acid	PFOA	335-67-1
Perfluorohexanoic Acid	PFHxA	307-24-4
Perfluoroheptanoic Acid	PFHpA	375-85-9
Perfluorohexane Sulfonate	PFHxS	432-50-8
Perfluorobutane Sulfonate	PFBS	375-73-5
Perfluorodecanoic Acid	PFDA	335-76-2
Perfluorononanoic Acid	PFNA	375-95-1
Perfluoropentanoic Acid	PFPeA	2706-90-3
Perfluorobutanoic Acid	PFBA	375-22-4

CIS Voluntary Groundwater Watch List, 2020



Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) can enter the environment and cause human exposure in a variety of ways



Source: GAO. | GAO-22-105088

ETAT DE L'ART

Exposition des eaux souterraines aux PFAS

Les PFAS peuvent contaminer l'air, le sol, les sédiments et l'eau (ESO/ESU) selon différentes voies.

En raison de leur grand nombre d'utilisations par la société, les PFAS peuvent se disperser dans l'environnement depuis des sources très variées:

- Site industriel de fabrication ou d'utilisation de PFAS
- Utilisation des mousses anti-incendie (aéroports, sites d'entraînement, sites incendiés)
- Rejet des eaux usées traitées
- Epanchage des boues de station d'épuration sur les sols
- Installation de stockage de déchets et la dispersion des lixiviats
- Site d'incinération des déchets (voie aérienne)

ETAT DE L'ART

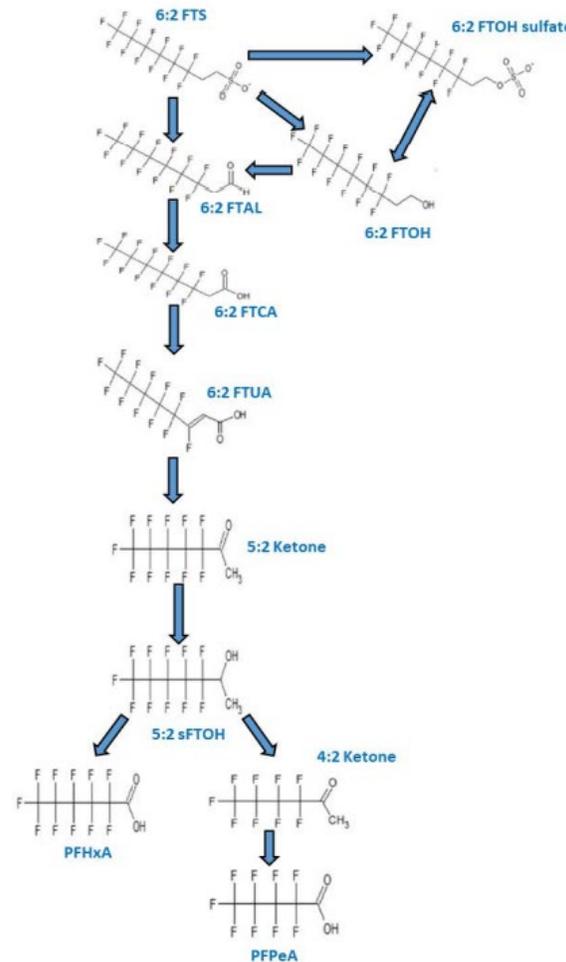
Les chaînes de dégradation des PFAS

Il existe de nombreux composés précurseurs, des composés à chaînes longues qui se dégradent.

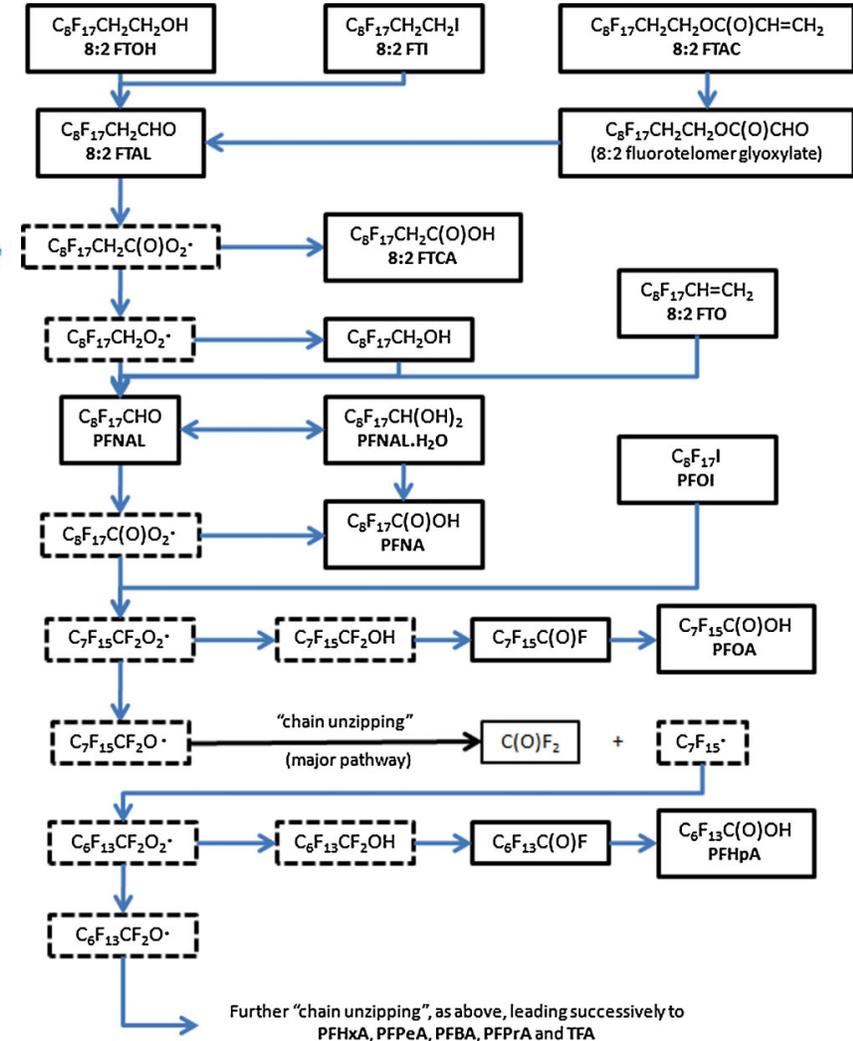
Il existe des signatures chimiques différentes entre les **sources** : rejets des activités utilisant et/ou produisant des PFAS et celles des **milieux impactés** du fait de la dégradation et de la transformation partielle des composés durant leur transfert dans l'environnement.

Leurs propriétés et leurs mobilités vont évoluer pendant leur dégradation.

Les eaux souterraines vont être impactées par les composés les plus mobiles, principalement ceux à chaînes courtes ($C \leq \sim 8$) tandis que le sol et les sédiments accumulent principalement les composés à chaînes longues ($C \geq \sim 8$).



Proposed major degradation pathway for 6:2 FTS. Adapted from Shaw et al. (2019).



Simplified atmospheric degradation scheme for 8:2 fluorotelomer derivatives.

ETAT DE L'ART

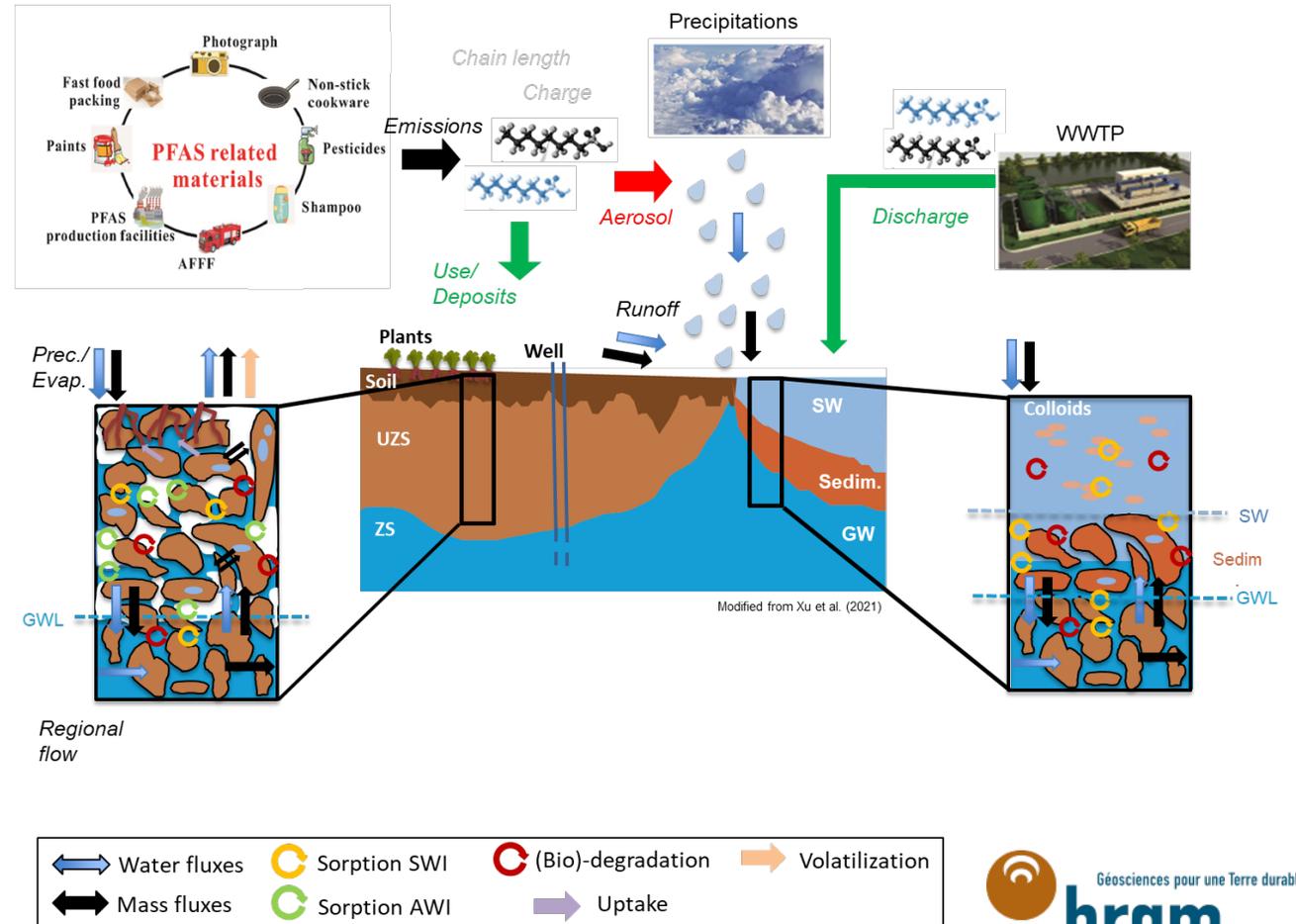
Devenir et transport des PFAS dans le sol et les eaux souterraines

Le sol constitue une réserve de PFAS qui s'accumulent et représentent un risque potentiel à long terme pour la qualité des eaux souterraines

Le devenir et le transport des PFAS sont contrôlés par des processus complexes : sorption, accumulation à l'interface, volatilisation, absorption par le biote, lixiviation vers les eaux souterraines.

Les enjeux sont de développer des outils capable de :

- Déterminer les propriétés physico-chimiques (ex. solubilité, K_{ow} ...) et toxicologiques des composés
- Prédire le transfert des PFAS en considérant les interfaces où ils peuvent s'accumuler (ZNS-ZS)



Enjeux analytiques autour des PFAS

Le challenge de l'analyse !

- Une variété de composés aux propriétés physico-chimiques différentes
- Méconnaissance des molécules à suivre (strictement les listes réglementaires, besoins d'acquérir des données sur les précurseurs et les chaînes des dégradation)
- Des objectifs variés entraînant des exigences analytiques différentes
 - De la surveillance de 20 PFAS (EDCH) à la caractérisation globale de la contamination
 - Des limites de quantification inférieures au ng/L au suivi de rejets (mg/L)



L'univers des PFAS

Fluor organique adsorbable

Univers des PFAS

Screening non ciblé

Précurseurs oxydables

Liste des
PFAS ciblés

Fluor organique adsorbable sur charbon actif (CA) (AOF)
Inclus la majorité (?) des PFAS mais aussi de nombreux autres composés chimiques fluorés (composé phyto-pharmaceutiques,...)

Paramètre non exclusif aux PFAS
CIC (Combustion ion chromatography)
Sensibilité µg/L

Screening non ciblé
recherche sans a priori; identification de composés dans des bases de données partagées, identification de produits de dégradation (remédiation, biodégradation...)

LC-HRMS ou GC-HRMS
Mesure qualitative (identification : présence /absence)

TOP Assay:
Oxydation de l'échantillon puis
LC/MS/MS ciblés

PFAS non adsorbable sur CA ?

PFAS ciblés :
62 dans PROMISCES
recensement dans PARC : 147 PFAS
ayant une méthode d'analyse
LC/MS/MS ou GC/MS/MS
Sensibilité ng/L à sub ng/L

Des perspectives sur les méthodes analytiques



Des solutions analytiques en constante évolution

- Des approches complémentaires co-existantes
- Des capacités analytiques en constante évolution (nombre de molécules intégrées aux méthodes, sensibilité...)
- Un besoin fort d'adapter les stratégies de monitoring aux objectifs de la surveillance et de connaitre les limites des outils analytiques pour en interpréter les résultats.



Surveillance des eaux souterraines

Surveillance de l'état chimique ESO (Arrêté surveillance)

- Depuis 2015, **6 PFAS** sont analysés dans le cadre du contrôle de surveillance de l'état chimique des eaux souterraines (Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010).
- Depuis 2022, **20 PFAS** sont inscrits dans l'Annexe VIII de l'Arrêté du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010.

Proposition de valeur seuil (Directive 2006/118, GWD)

- La révision en cours de la DCE (amendement du 26 octobre 2022) propose d'inclure 24 PFAS et une valeur seuil de **4,4 ng/l pour la somme pondérée des 24 composés**.

Norme de potabilité (Directive 2020/2184, EDCH)

- La Directive EDCH (2020/2184) régle les PFAS, elle a été transposée au niveau national par l'arrêté du 30 décembre 2022 modifiant l'arrêté du 11 janvier 2007 :
 - 0,1 µg/L pour la somme de 20 PFAS dans l'eau distribuée
 - 2 µg/l dans les eaux brutes (eaux souterraines et de surface).

	N° CAS forme neutre	somme des PFAS (24 composés) - Proposition d'amendement 26 octobre 2022	Arrêté du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux souterraines (Annexe 8)	Directive 2020/2184 (EDCH)
C604	1190931-27-1	x		
HFPO-DA (= GenX)	13252-13-6	x		
PFODA	16517-11-6	x		
PFTTrDS	174675-49-1		x	x
PFOS	1763-23-1	x	xx	x
PFUnDA	2058-94-8	x	x	x
PFPeA	2706-90-3	x	x	x
PFPeS	2706-91-4	x	x	x
PFHxA	307-24-4	x	xx	x
PFDoDA	307-55-1	x	x	x
PFOA	335-67-1	x	xx	x
PFDA	335-76-2	x	x	x
PFDS	335-77-3	x	xx	x
PFHxS	355-46-4	x	xx	x
PFBA	375-22-4	x	x	x
PFBS	375-73-5	x	x	x
PFHpA	375-85-9	x	xx	x
PFHpS	375-92-8	x	x	x
PFNA	375-95-1	x	x	x
PFTeDA	376-06-7	x		
6:2 FTOH	647-42-7	x		
8:2 FTOH	678-39-7	x		
PFHxDA	67905-19-5	x		
PFNS	68259-12-1		x	x
PFTTrDA	72629-94-8	x	x	x
PFUnDS	749786-16-1		x	x
PFDoDS	79780-39-5		x	x
NaDONA/ Adona	958445-44-8	x		

XX depuis 2015

Bilan de la surveillance en France



Les données de surveillance sur les eaux souterraines sont publiques et accessibles via la base de données ADES.

ADES est le portail national d'**Accès aux Données sur les Eaux Souterraines** pour la France métropolitaine et les départements d'outre-mer. Il rassemble sur un site Internet public des données quantitatives et qualitatives relatives aux eaux souterraines.

Historique des données PFAS bancarisées dans ADES

- 2009-2010 : premières analyses en PFOA, PFOS produit par le CG d'Alsace.
- 2011 : données nationales de la campagne exceptionnelle (CAMPEX) sur 12 composés en Métropole
- 2012-2013 : données nationales de la campagne exceptionnelle (CAMPEX) sur 4 composés sur les départements d'Outre-Mer
- 2014-2015: début des suivis par les départements, certaines agences de l'eau et offices de l'eau
- 2016 : localement une campagne a investigué 28 composés PFAS
- 2017: début des suivis réguliers à l'échelle du territoire (6 Agences de l'Eau)
- 2022: début du suivi à l'échelle nationale des 20 PFAS réglementés

Traitement des données

Extraction des données disponibles

- Extraction réalisée le 30/5/2023
- Sélection des points appartenant aux réseaux RCS, RCO et SISE-EAUx

Identification des molécules

- Les composés sont identifiés par un code du SANDRE rattaché au numéro CAS
- Toutes les données traitées sont en µg/l

Traitement statistiques

- Pour chaque paramètre, les valeurs suivantes ont été calculées sur la période étudiée:
 - nombre de mesure,
 - nombre d'analyse quantifiée,
 - fréquence de quantification ($f = \frac{nb\ analyse\ quantifiées}{nb\ mesures\ total}$);
 - minimum des concentrations quantifiées,
 - maximum des concentrations quantifiées;
 - moyenne des concentrations quantifiées;
 - quantile 90 (q90).

LISTE DES 20 PFAS DE LA DIRECTIVE EDCH (2020/2184)

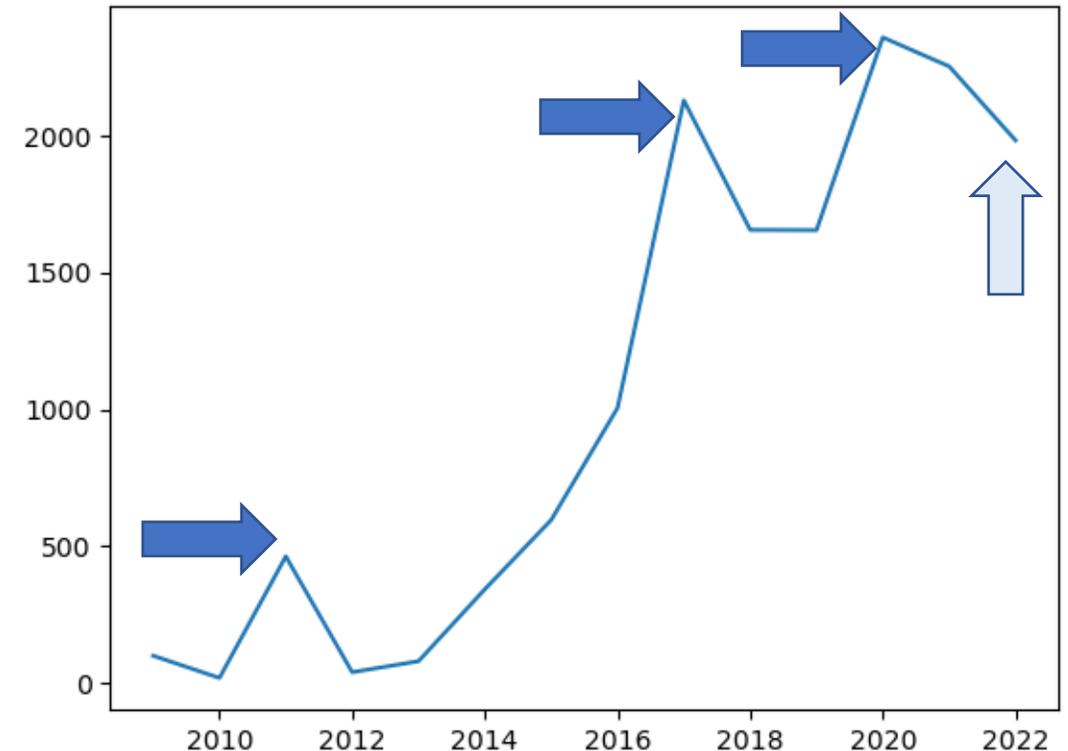
Acronyme	Code SANDRE
PFOA	5347
PFOS	5975 gelé
PFHpA	5977
PFHxA	5978
PFPeA	5979
PFBA	5980
PFBS	6025
PFDODA	6507
PFNA	6508
PFDA	6509
PFUnDA	6510
PFHpS	6542
PFTTrDA	6549
PFDS	6550
PFOS	6560*
Sul PFOS	6561*
PFHxS	6830
PFPeS	8738
PFNS	8739
PFUnDS	8740
PFDODS	8741
PFTTrDS	8742

Evolution du réseau de surveillance en France

Evolution du nombre de points d'eau suivis

- A ce jour, il y a 3 642 points d'eau (qualitomètres) pour lesquels des analyses PFAS sont bancarisées sur un nombre total de 32318 qualitomètres bancarisés (RCS, RCO, SISE-eaux).
- Le nombre de points d'eau évolue en fonction des événements tel que la campagne exceptionnelle (2011) et la mise en œuvre des modifications de l'arrêté surveillance (2015-2022).
- ✓ L'année 2022 présente un déficit de données bancarisées (retard de bancarisation / téléchargement par les producteurs de données) ce qui induit un biais.

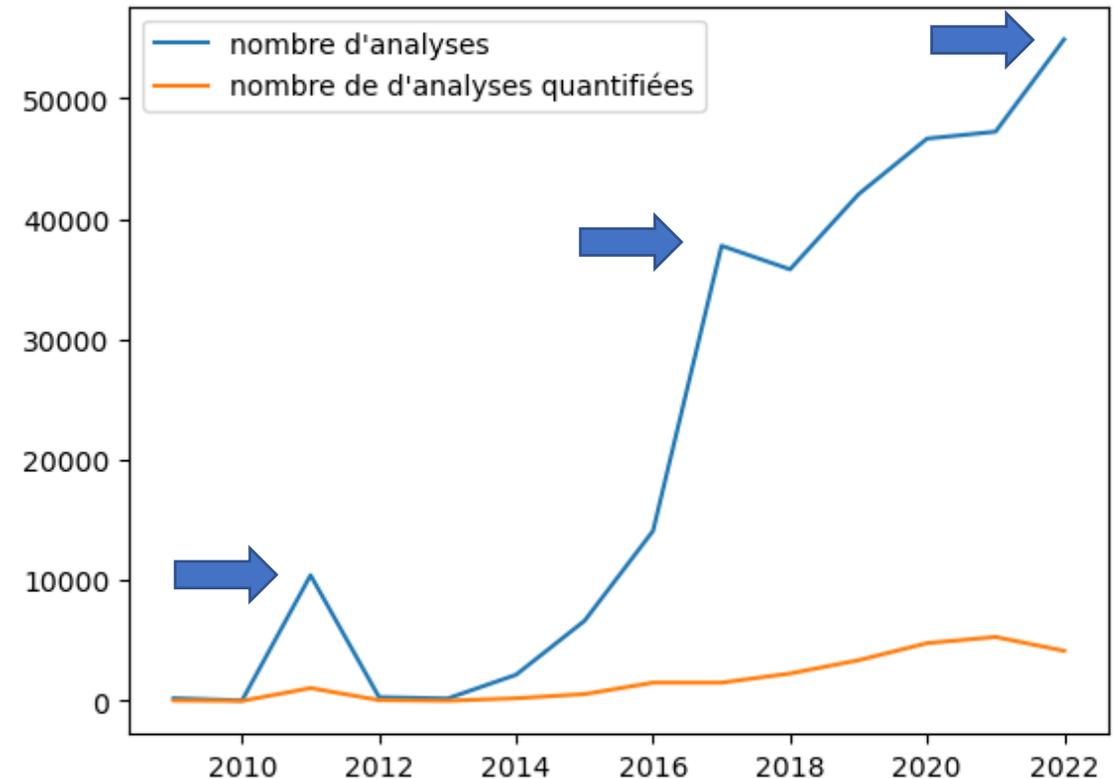
Evolution du réseau :
nb de bss avec analyse au cours du temps



Evolution de la surveillance en France

Evolution du nombre d'analyses bancarisées

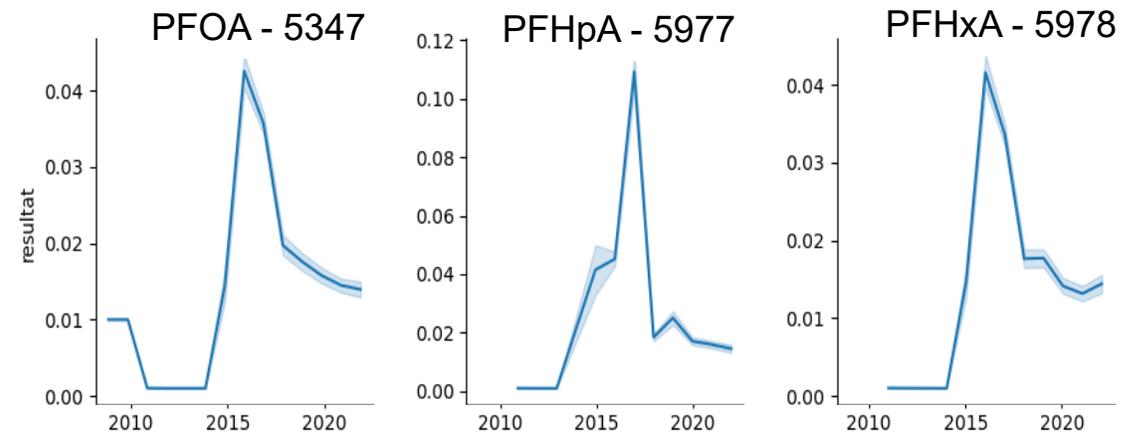
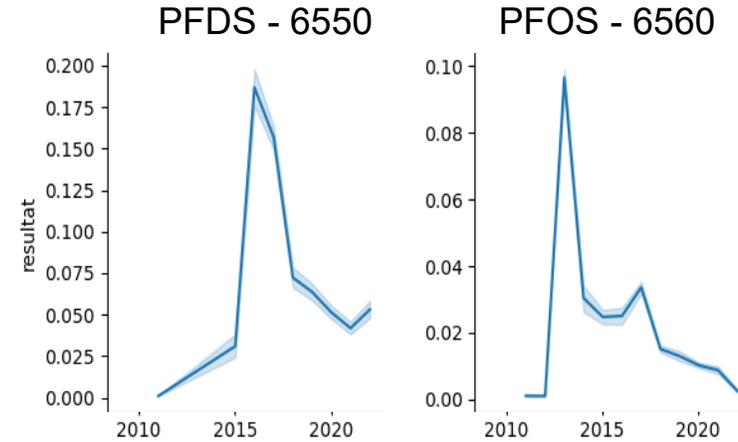
- A ce jour, pour les 20 PFAS réglementés, il y a près de 300 000 analyses bancarisées dont 15% de mesures quantifiées.
 - Le nombre d'analyse évolue en fonction des événements tel que la campagne exceptionnelle (2011) et la mise en œuvre des modifications de l'arrêté surveillance (2015-2022).
 - A l'échelle de l'ensemble du jeu de données, les paramètres les plus régulièrement suivis sont PFOA, PFHpA, PFHxA, PFOS et PFHxS. Il s'agit principalement des paramètres de la liste de l'arrêté du 7 août 2015.
 - Le suivi des composés, PFPeS, PFNS, PFUnDS, PFDoDS, PFTrDS a débuté en 2022.
- ✓ L'année 2022 présente un déficit de données bancarisées



Evolution des limites de quantification

Analyse des limites de quantification bancarisées (LQ)

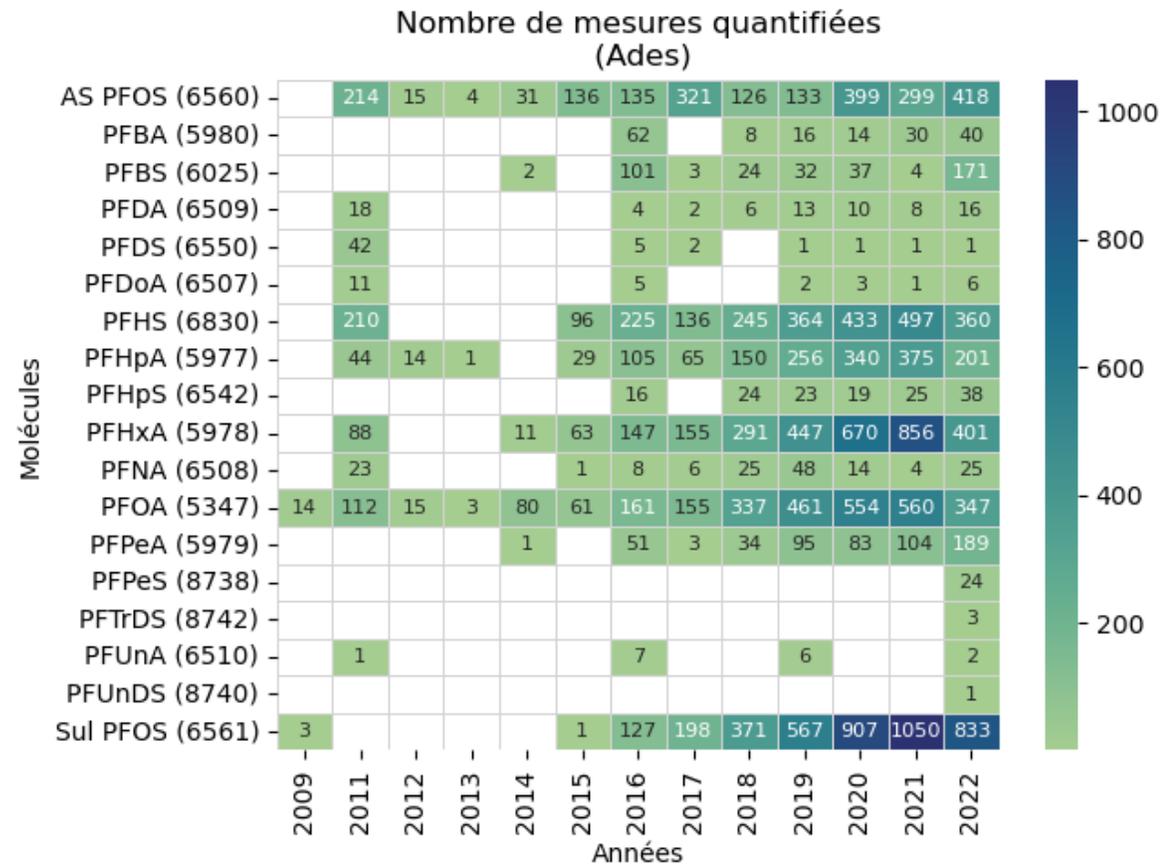
- LQ sont variables quelque soit le paramètre
- LQ ont baissé entre 2017 - 2020
- LQ sont variables selon les laboratoires y compris pour une même année (ruban bleu clair)
- Les données de la CAMPEX (2010-2012) ont des LQ basses adaptées aux objectifs de cette campagne de connaissance prospective



Bilan de la surveillance en France

Le traitement statistique des données permet d'évaluer la disparité des concentrations quantifiées

- Il est possible d'identifier les principales molécules présentes dans les eaux souterraines sur la base de la **proportion de mesures quantifiées** :
 - PFOS : 18% ;
 - PFHxA: 11 %; PFOA: 10 %; PFHxS: 9%
 - PFPeA / PFHpA : 6 %; PFBS : 5%
 - PFNA / PFHpS / PFBA / PFPeS : 1-2 %
- Les **valeurs les plus fortes** sont mesurées pour les composés les plus fréquemment quantifiés, illustrant leur plus forte mobilité:
 - 1 à 10 µg/l : PFOA, PFHxA, PFOS, PFHpA
 - 0,1 à 1 µg/l : PFHxS, PFPeA
- A l'échelle nationale, les **centiles 90 calculés pour les mesures quantifiées** pour chacun des paramètres présentent des concentrations beaucoup plus faibles que les concentrations maximales
 - 0,025 à 0,050 µg/l : PFPeA, PFHxA, PFHxS
 - 0,010 à 0,025 µg/l : PFOS, PFHpA, PFOA, PFBS
- A l'inverse, PFTrDA, PFNS et PFDoDS n'ont jamais été quantifiée d'après les données disponibles en mai 2023.



Merci de votre attention

Contact:
Julie LIONS – PROMISCES Coordinator - j.lions@brgm.fr

<https://www.linkedin.com/company/promisces/>
www.promisces.eu

