



Usages industriels d'alkyls per- et polyfluorés et impacts sur des ressources en eau

***Séminaire « Transferts des composés perfluorés dans les
milieux aquatiques » – Villeurbanne – 22/01/2013***

Plan de la présentation

- 1. Les acides carboxyliques et sulfoniques perfluorés (terminologie et usages),**
- 2. Intérêts et limites de la recherche de ces molécules dans le milieu aquatique,**
- 3. Les autres alkyls per- et polyfluorés (terminologie et usage),**
- 4. Intérêts et limites de la recherche de ces précurseurs dans le milieu aquatique.**

Terminologie des acides carboxyliques et sulfoniques perfluorés

PFAS = Per- and Polyfluoroalkyl Substances

Molécules pour lesquelles une partie (polyfluoroalkyl) ou la totalité (perfluoroalkyl) des atomes de carbones porte des atomes de fluor

PFAS \neq PFC = CF_4 , C_2F_6 , ...  PFC \in PFAS

PFAA: PerFluoroAlkyl Acids

○ Perfluoroalkyl Carboxylic Acids (PFCA)



○ Perfluoroalkane Sulfonic Acids (PFSA)



Usages des acides carboxyliques et sulfoniques perfluorés

PFAA : tensioactifs, très puissants à très faible concentration (agent mouillant, agent d'écoulement, émulsifiants, agent moussant, agent dispersant).



PFOA : aide à la polymérisation du polytétrafluoroéthylène (PTFE)

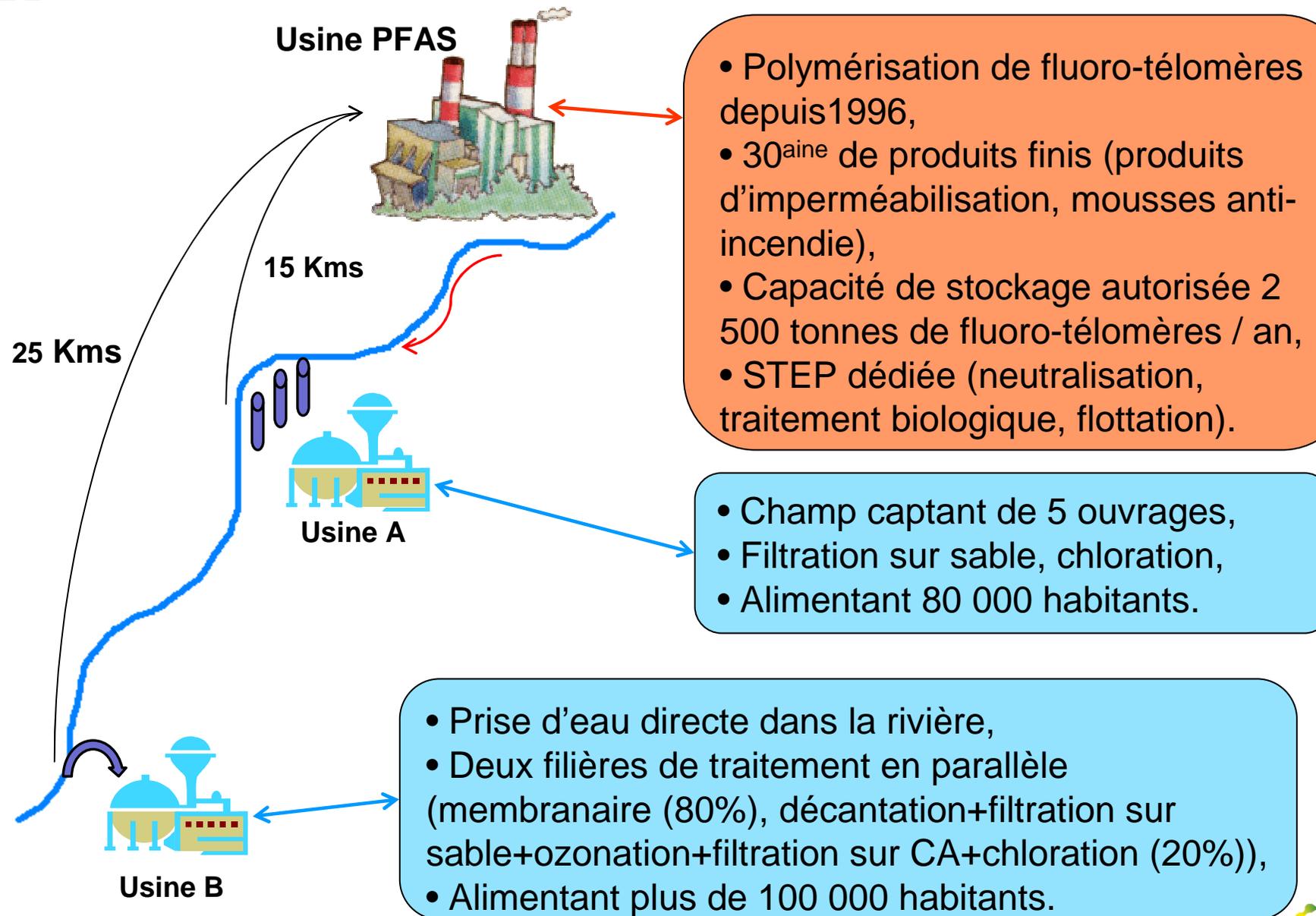
PFNA : aide à la polymérisation du polyfluorure de vinylidène (PVDF)

Intérêts de la recherche des PFAA dans le milieu aquatique

- Relativement facilement analysables ($C_nF_{2n+1} < C_{13}F_{27}$)
- Bons traceurs de certains rejets industriels et d'émissions plus diffuses ou globales
 - Des molécules persistantes et fortement bio-accumulables ($C_nF_{2n+1} \geq C_7F_{15}$)
- Données épidémiologiques et toxicologiques de plus en plus nombreuses (PFOA, PFOS).

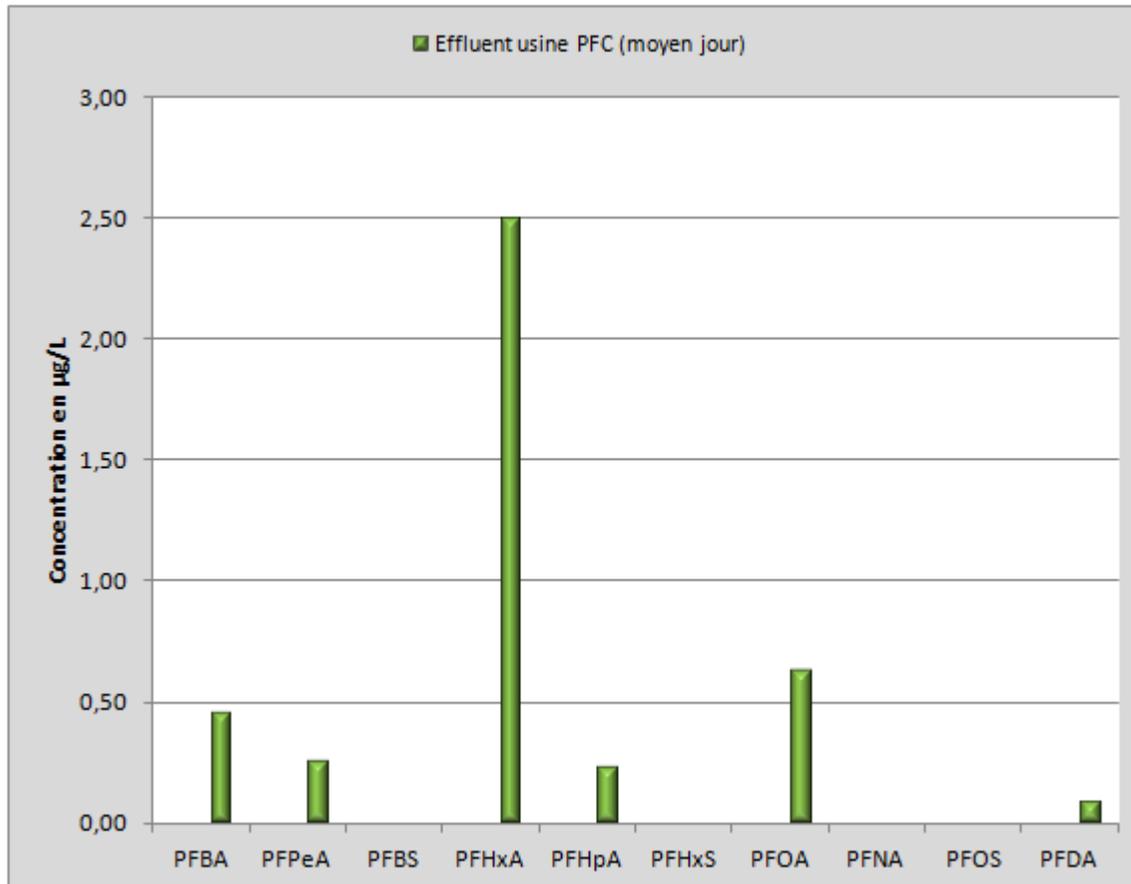


Intérêts et limites de la recherche des PFAS dans le milieu aquatique



Intérêts et limites de la recherche des PFAA dans le milieu aquatique

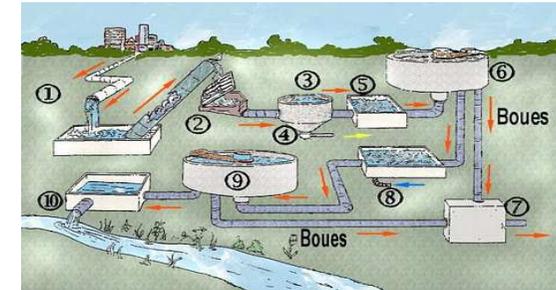
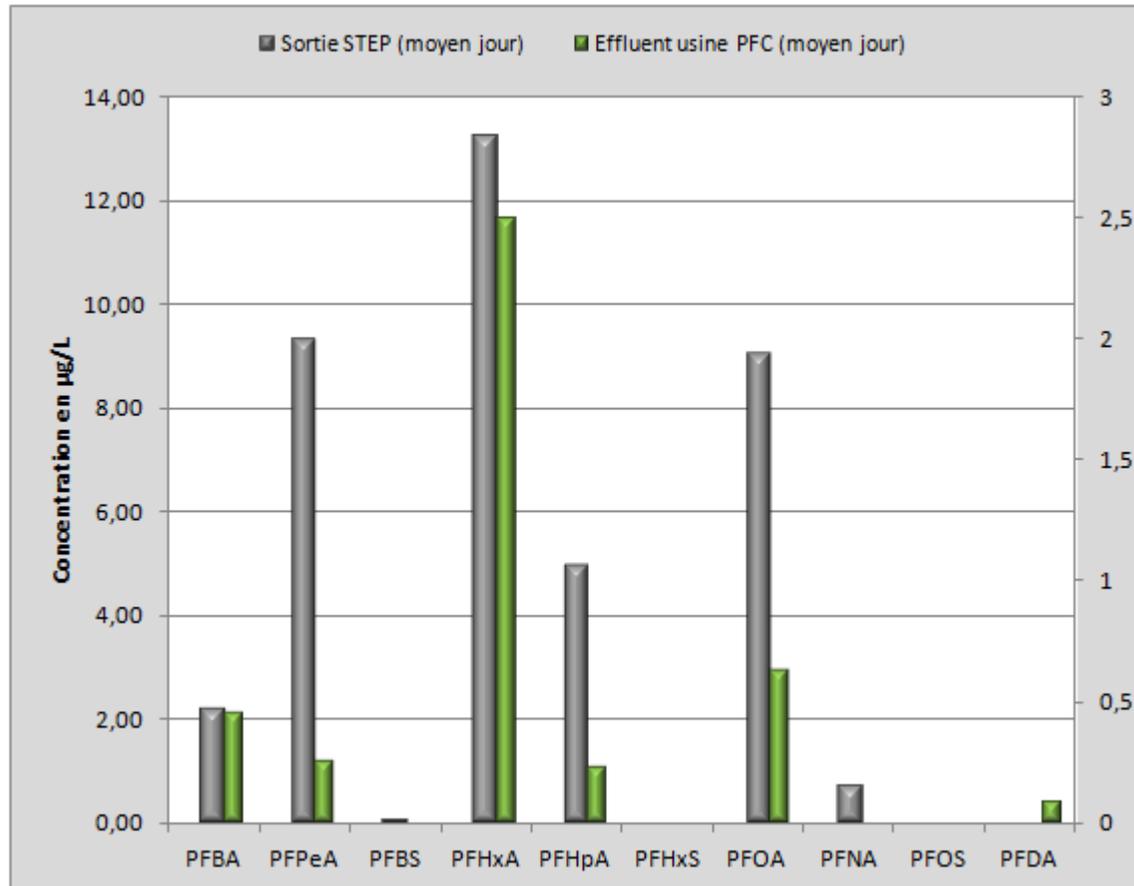
- Au niveau de l'usine de PFAS :



- 6 PFCA dans les eaux brutes du rejet industriel,
- PFHxA majoritaire.

Intérêts et limites de la recherche des PFAA dans le milieu aquatique

- Au niveau de la sortie de la STEP :

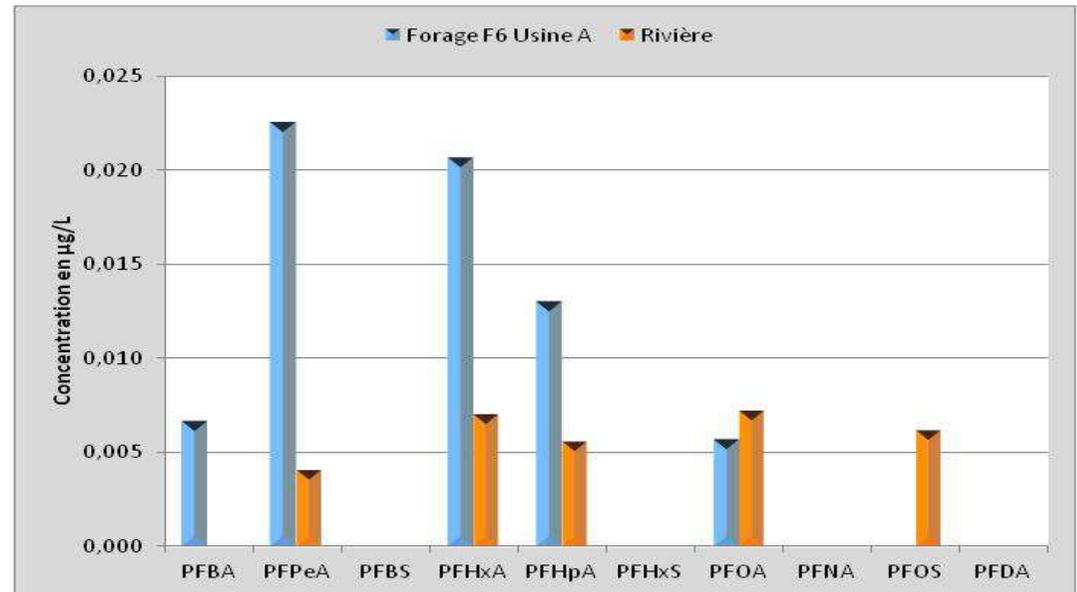
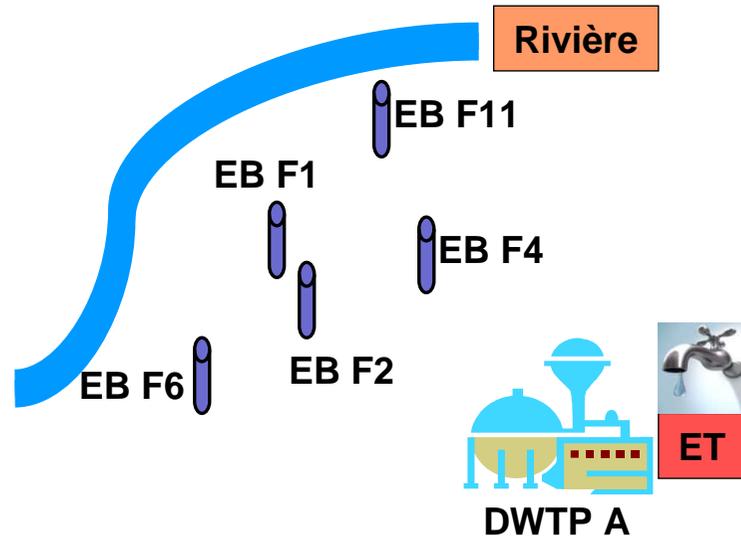


- 6 PFCA dans l'effluent de la STEP,
- PFHxA, PFHpA et PFOA majoritaires,
- \cong PFCA que le rejet industriel
- (PFDA \rightarrow PFNA),
- \neq concentrations.

Augmentation d'un facteur 50 entre le débit massique rejeté par l'industriel (8 g de PFCA/semaine) et celui de la STEP (420 g de PFCA /semaine). 20 Kg PFCA /an dans la rivière.

Intérêts et limites de la recherche de PFAA dans le milieu aquatique

- Au niveau de Usine A:



- Même profil entre effluent STEP et Forage F6
- Niveaux de concentration très différents entre la rivière et le Forage F6 (PFPeA, PFHxA et PFHpA)

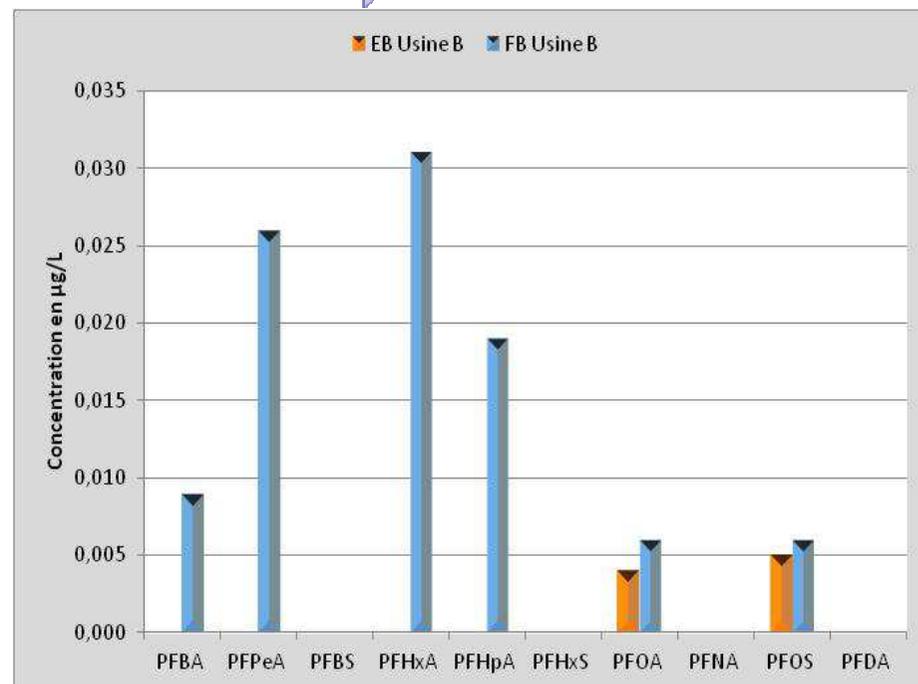
Intérêts et limites de la recherche de ces molécules dans le milieu aquatique

- Au niveau de l'usine B:



- **Même profil entre effluent STEP et sortie filière biologique**

- **Niveaux de concentration très différents entre la rivière et la sortie filière biologique (PFBA, PFPeA, PFHxA et PFHpA)**



Intérêts par rapport à ce site:



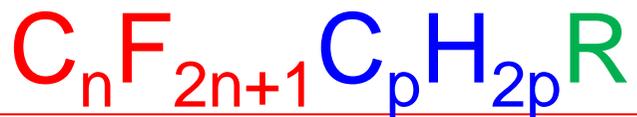
- Bons traceurs :
 - En amont du site industriel, on ne retrouve aucun PFCA dans la rivière et dans les eaux traitées,
 - Les profils en sortie de STEP sont très similaires à ceux en sortie du puits F6 (usine A) et en sortie de filière biologique (usine B).

Limites par rapport à ce site:

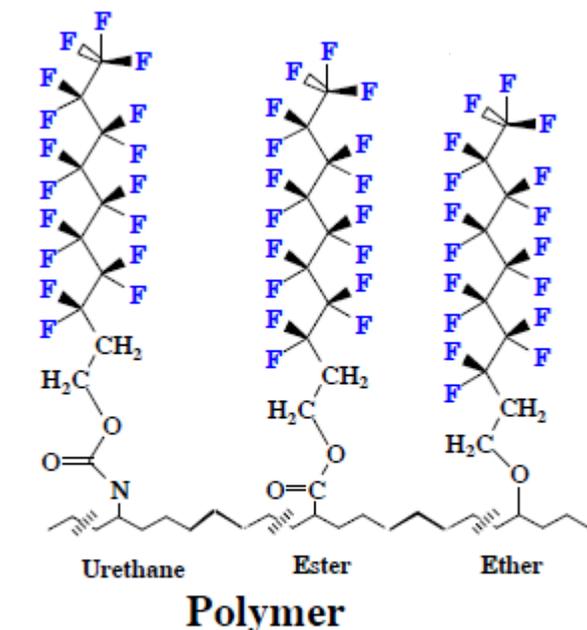


- On explique plus difficilement :
 - Augmentation significative des teneurs en carboxylates en sortie de la STEP industrielle,
 - Plus fortes concentrations en carboxylates dans les puits de la nappe alluviale que dans la rivière (usine A),
 - Augmentation significative des teneurs en carboxylates en sortie de la filière biologique (usine B).

Autres PFAS : les alkyls polyfluorés



Tensioactifs, matière première pour des agents tensioactifs et des produits de protection de surface,



Divers produits fluorés (intermédiaires de dégradation)

Ultimate degradation products = PFAA (PFCA, PFSA, ...)

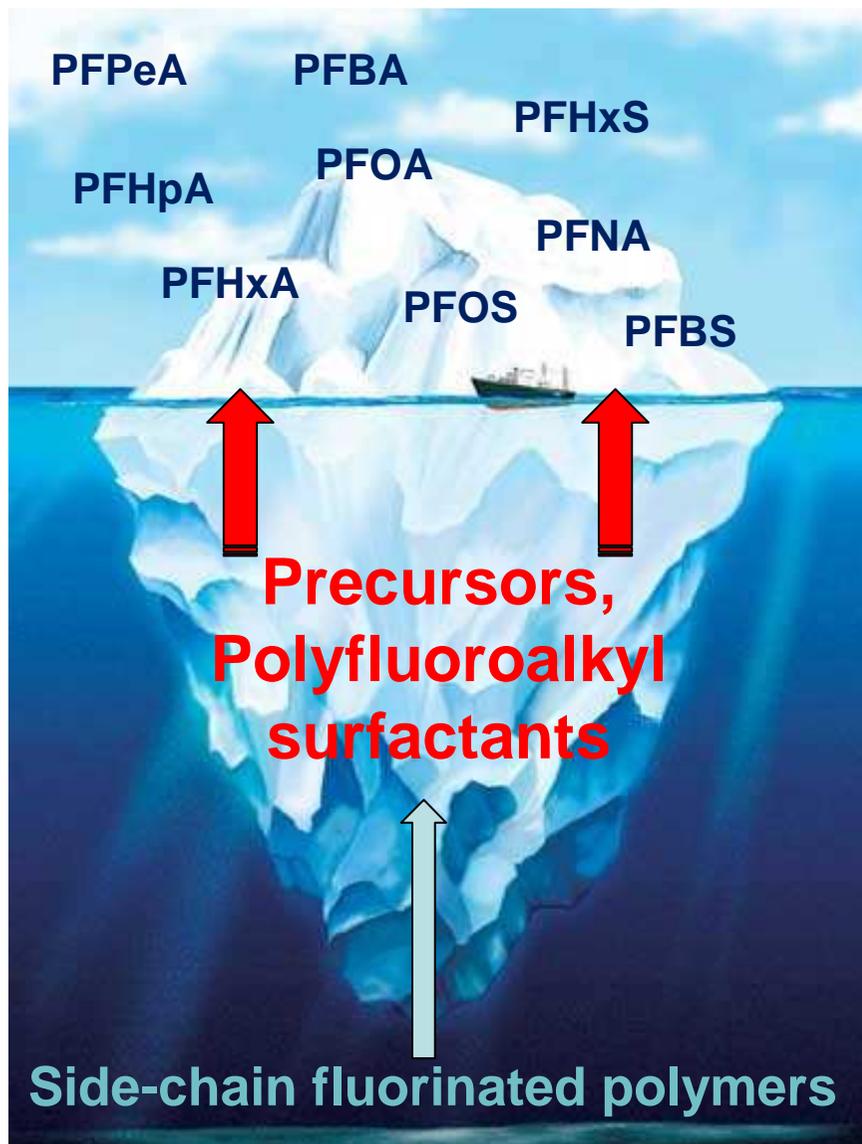
Mabury S. *et al.*, EPA/UNEP, Geneva, Feb. 2009

Etude en cours sur les précurseurs : Objectifs

- Etablir la présence des précurseurs de PFAA dans l'environnement et leur lien avec les évolutions des concentrations de PFCA
- Tenter de comprendre leur comportement:
 - Dans diverses filières de traitement (eaux usées et potables)
 - Dans l'environnement aquatique (adsorption, transport, dégradation)
- Travailler sur des « hot spots » pour accroître les chances d'atteindre les objectifs.



Recensement des précurseurs d'intérêt: stratégie



Dosable de façon
précise et
exhaustive



Dosable
exhaustivement ?



1. Etablir une liste prioritaire de précurseurs potentiellement présents (littérature, activités des industriels),
2. Vérifier et affiner la pertinence de cette liste sur le terrain,
3. Tenter d'identifier d'autres précurseurs présents, mais non référencés dans la littérature.

Cas des précurseurs de PFCA quantifiables

16 PFAA : 11 PFCA, 5 PFSA

Quantification \approx 30 précurseurs de PFAA + 4 PFAI



- **Dans le rejet de l'industriel** : 12 précurseurs potentiels de PFCA quantifiés (50 ng/L à 1,1 mg/L), dont 5 à des concentrations supérieures à 2,5 μ g/L (PFHxA)
- **Dans l'effluent de la STEP**: 5 précurseurs potentiels de PFCA quantifiés (200 ng/L à 270 μ g/L), dont 1 à une concentration supérieure à 14 μ g/L (PFHxA)

En fonction des précurseurs, comportement très variable dans la STEP (flux massique):

- Aucune diminution pour certains précurseurs,
- Augmentation pour certains métabolites intermédiaires.

Cas d'un précurseur de PFCA non quantifiable

F → F' et F'' (métabolites intermédiaires) → ? PFCA

	Ratio F/F' (aire de pic)	Ratio F/F'' (aire de pic)	Ratio F'/F'' (aire de pic)
Rejet industriel	1.4	27	19.5
Effluent STEP	9.4	32	3.4

La teneur relative en F' diminue après passage par la STEP, à la différence des teneurs relatives de F et F''.

Point de prélèvement	Ratio F/F'' (aire de pic)
Rivière	15
Forage B1	0.4
Forage B2	1.3
Forage B3	0.6
Forage B4	0.4

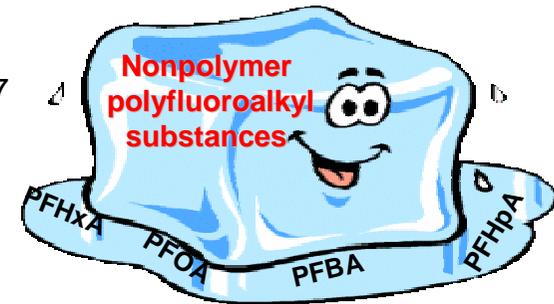
F'' plus présent dans les forages que F (différence de mobilité dans les sédiments? Dégradation de F ?)

Intérêts et limites de la recherche des polyfluoroalkyls

Intérêts :

- Mieux appréhender les évolutions de teneurs en PFCA,
- Suivi de métabolites réputés plus toxiques que les PFCA * ,
- Meilleure évaluation de la charge polluante totale en PFAS (facteur 6 dans le cas présent: 120 kg PFAS / an),

* Phillips M et al., Environ. Sci. Technol., 2007, 41, 7159-7163
Mitchell R. et al., Ecotox. Environ. Safety, 2011, 74, 2260-2267



Limites :

- Interprétation sanitaire et environnementale difficile par manque de données,
- Intérêts limités principalement à des « hot spots »,
- Investissements analytiques de départ lourds,
- Absence d'exhaustivité (complément de l'approche Fluor organique total).

Merci pour votre attention

Contact Information : Cristina Bach/Virginie Boiteux / Xavier Dauchy
**Email: cristina.bach@anses.fr,
virginie.boiteux@anses.fr,
xavier.dauchy@anses.fr**



Boiteux V et al., National Screening Study on 10 Perfluorinated Compounds in Raw and Treated Tap Water in France; Archives Environ. Contam. Toxicol. (2012) 63:1–12

Dauchy X et al., Relationship between Industrial Discharges and Contamination of raw water Ressources by Perfluorinated Compounds: Part I: Case Study of a Fluoropolymer Manufacturing Plant, Bull. Environ. Contam. Toxicol. (2012) 89:525–530

Dauchy X et al., Relationship between Industrial Discharges and Contamination of raw water Ressources by Perfluorinated Compounds: Part II: Case Study of a Fluorotelomer Polymer, Bull. Environ. Contam. Toxicol. (2012) 89:531–536