

Note d'information sur les enjeux analytiques concernant le paramètre « Total PFAS »

Togola Anne

Octobre 2023

Document final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Cette note a été rédigée dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2023, au titre de l'action « A » « thème Recommandations, aide à la décision ».

Auteur :

Anne TOGOLA
BRGM
a.togola@brgm.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Laurence AMALRIC
BRGM
l.amalric@brgm.fr

Nina HUYNH
INERIS
Nina.HUYNH@ineris.fr

Hugues BIAUDET
INERIS
Hugues.biaudet@ineris.fr

Lauriane GREAUD
INERIS
lauriane.greaud@ineris.fr

Les correspondants

OFB : N. GAURY, nicolas.gaury@ofb.gouv.fr

BRGM : JP GHESTEM, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document Anne Togola - Note d'information sur les enjeux analytiques concernant le paramètre « Total PFAS » - Rapport AQUAREF 2023 - 13p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1. CONTEXTE ET ENJEUX	7
2. DEFINITIONS.....	8
3. METHODES ENVISAGEES.....	9
3.1 Approches indiciaires ciblées (par dégradation de précurseurs).....	9
3.2 Approches indiciaires non ciblées.....	10
3.2.1 AOF (Adsorbable Organic Fluorine) par CIC	10
3.2.2 EOF (Extractable Organic Fluorine) par CIC.....	12
3.2.3 Analyses par LC-HRMS.....	12
4. CONCLUSIONS.....	13

NOTE D'INFORMATION SUR LES ENJEUX ANALYTIQUES CONCERNANT LE PARAMETRE « TOTAL PFAS »
Anne TOGOLA

RESUME

Cette note a pour objectif de présenter les enjeux analytiques liés à l'introduction ou aux projets d'introduction du paramètre « Total PFAS » dans la réglementation relative à la surveillance des eaux (santé et environnement). Les différentes définitions de la famille des PFAS sont présentées ainsi que les principales options analytiques actuellement discutées.

Mots clés (thématique et géographique) : Eau, Analyse, PFAS , Indicateur

INFORMATION NOTE ON ANALYTICAL ISSUES CONCERNING THE "TOTAL PFAS" PARAMETER
Anne TOGOLA

ABSTRACT

The aim of this note is to present the analytical issues related to the introduction or planned introduction of the "Total PFAS" parameter in water monitoring regulations (health and environment). The various definitions of the PFAS group are presented, along with the main analytical options currently under discussion.

Key words (thematic and geographical area): Water, analysis, PFAS, indicator

1. CONTEXTE ET ENJEUX

Les préoccupations croissantes concernant la famille des composés per et polyfluoroalkylés (PFAS), et l'ampleur des crises environnementales et sanitaires soulevées depuis plusieurs années en Europe et dans le monde, ont conduit à légiférer sur des molécules de cette famille, que ce soit pour leur surveillance ou pour des interdictions d'usages (ECHA ¹).

Dans le domaine de la santé, la refonte de la directive européenne sur les eaux destinées à la consommation humaine (Directive EDCH (UE) 2020/2184), transposable en droit national au 23 janvier 2023, a introduit les PFAS dans la réglementation ; ainsi, 20 composés de la famille des PFAS devront être obligatoirement surveillés à partir de janvier 2026 et une norme de qualité a été définie pour leur somme (0,1 µg/L). Au-delà de ces 20 paramètres et de leur somme, pour la première fois, la notion de « Total PFAS » a été introduite, utilisable, au choix de chaque état membre, à la place du paramètre « somme des 20 PFAS ». Dans la transcription nationale ², la France a choisi le paramètre « somme des 20 PFAS » avec une valeur de référence de 0,1 µg/L dans les EDCH et de 2 µg/L dans les eaux brutes. Dans la directive européenne, le paramètre « Total PFAS » est associé à une norme de qualité de 0,5 µg/L.

Le 12 septembre 2023, le Parlement Européen ^{3,4} a, de son côté, proposé l'introduction de nouveaux amendements pour la modification de la DCE, notamment l'introduction, en plus de molécules spécifiques, du paramètre « Total PFAS ».

Si l'intérêt d'un tel paramètre englobant, sans distinction, « tous les PFAS », paraît pertinent en raison du nombre particulièrement important de substances de cette famille (plus de 8000), de nombreux enjeux, notamment analytiques se posent.

Cette note a pour objectif de préciser quelques définitions et de présenter les solutions actuellement en discussion concernant des méthodes d'analyse du paramètre « Total PFAS », en indiquant les avantages et inconvénients de ces solutions, selon l'état des connaissances actuelles.

1 <https://echa.europa.eu/fr/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal>

2 Arrêté du 30 décembre 2022 modifiant l'arrêté du 11 janvier 2007 relatifs aux limites et références de qualités des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine

3 Amendments adopted by the European Parliament on 12 September 2023 on the proposal for a directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy (COM(2022)0540 – C9-0361/2022 – 2022/0344(COD))(1)

4 https://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2014_2019/plmrep/COMMITTEES/ENVI/AMC/2023/06-26/CA_1-16_Brglez_PR_EN.pdf

2. DEFINITIONS

Le principal enjeu analytique est lié à la définition de ce qui doit être mesuré dans le paramètre « Total PFAS » et donc sur la définition d'un composé PFAS.

Différentes définitions coexistent actuellement dans les textes réglementaires ou autres documents officiels. Elles renvoient souvent à des objectifs différents en termes de surveillance et donc aussi à des interprétations différentes des résultats et des mesures de gestion associées. Ces définitions variées sont une difficulté pour l'identification de méthodes d'analyse adaptées.

La définition de PFAS utilisée dans la directive EDCH 2020-2184 et dans l'arrêté national pour les eaux destinées à la consommation humaine définit les PFAS comme le « *sous-ensemble des substances alkylées per et polyfluorées qui contiennent un groupement de substances perfluoroalkylées comportant trois atomes de carbone ou plus (C_nF_{2n} , $n \geq 3$) ou un groupement de perfluoroalkyléthers comportant deux atomes de carbone ou plus (à savoir, $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n et $m \geq 1$)* 5. ».

La définition de l'OCDE (2021) reprise par l'ECHA dans ses travaux pour les propositions de restriction en 2023 est la suivante : toute substance qui contient au moins un groupement CF_3 ou $(-CF_2-)$ sans aucun atome H/Cl/Br/I, à l'exclusion des molécules de structure CF_3-X ou $X-CF_2-X'$,

- où $X = -OR$ ou $-NRR'$
- et $X' = (-CH_3)$, $(-CH_2)$, un groupe aromatique, ou carbonyle $(-C(O)-)$, $-OR''$, $-SR''$ ou $-NR''R'''$,
- et où $R/R'/R''/R'''$ est un $(-H)$, méthyl $(-CH_3)$, méthylène $(-CH_2-)$, un groupe aromatique, ou carbonyle.

A titre d'exemple des différences entre ces définitions, l'acide trifluoroacétique (TFA, CF_3-COOH) entre dans la définition OCDE 2021 mais pas dans la définition de la directive EDCH.

Par ailleurs, certaines molécules déjà connues et utilisées pour d'autres propriétés et usages, comme le sulfluramide qui est un insecticide, entrent aussi dans la famille chimique des PFAS. On peut également citer les substances actives suivantes : flufenacet, fluazinam, flurochloridone, flutianil, isoxaflutole, penhiopyrad, pyroxsulam, tefluthrin, tembotrione, triflurosulfuron methyl.

La liste de composés correspondant à la définition de l'OCDE s'avère très large, impliquant plus de 10000 substances, et renvoyant à des composés présentant des longueurs de chaînes et des structures chimiques très différentes.

Ces définitions très complexes rendent difficile le développement d'une méthode de type « Total PFAS ».

⁵ Définition OCDE 2018

Les différences entre définitions entraînent la nécessité de lier au paramètre « Total PFAS » une définition précise de la famille des PFAS considérée. Il ne s'agit pas de la seule difficulté pour développer une méthode d'analyse mais c'est un préalable.

3. METHODES ENVISAGEES

Depuis une dizaine d'années, les travaux de recherche se sont saisis de la problématique de déterminer des méthodes d'analyse d'un paramètre intégrateur de la famille des PFAS (« Total PFAS »), paramètre le plus à même de proposer une réponse couvrant un large spectre de molécules. Comme indiqué ci-dessus, un tel paramètre aurait vocation à répondre à la difficulté de doser de façon individuelle les milliers de molécules de cette famille (un recensement effectué dans le projet PARC en début 2023 a recensé « seulement » 147 PFAS pour lesquels des méthodes d'analyses ciblées étaient disponibles).

Pour répondre à ce besoin, notamment dans le cadre de la mise en place de la directive EDCH, la commission européenne a mis en place une action de recensement des méthodes existantes et une évaluation de leur compatibilité avec les exigences de la directive (norme de qualité de 0,5 µg/L pour le paramètre « Total PFAS » et donc une limite de quantification à atteindre de l'ordre de 0,15 µg/L). Une première réunion de restitution de l'avancement des travaux a eu lieu le 21 septembre 2023.

Les méthodes d'analyse du paramètre proxy « Total PFAS » présentées sont subdivisées en 2 catégories :

- **les méthodes indiciaires ciblées (par dégradation des précurseurs).** L'échantillon subit une préparation (digestion ou photocatalyse) et l'analyse associée est une analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS-MS) de PFAS prédéterminés, présents dans l'échantillon et/ou issus de la dégradation des précurseurs.
- **Les méthodes indiciaires « non ciblées ».** L'analyse ne permet pas d'identifier la nature des molécules. En règle générale, le traitement de l'échantillon par exemple après combustion totale de l'échantillon (technique CIC - Combustion Ion Chromatography) ou bien le type d'analyse réalisée, ICP-MS, 19F-RMN, Particule induced gamma-ray emission (PIGE) a pour objectif un dosage de l'élément fluor.

3.1 APPROCHES INDICIAIRES CIBLEES (PAR DEGRADATION DE PRECURSEURS)

Une première approche consiste à prétraiter les échantillons afin de dégrader les PFAS présents (« précurseurs ») en molécules considérées comme produits de dégradation ultime puis à analyser ces dernières de façon « classique » (LC/MS/MS) ; ces molécules sont pour la plupart des formes acides carboxyliques (PFCA). Pour cela, différentes approches de digestion ont été développées, basées sur des méthodes chimiques d'oxydation, d'hydrolyse ou de photocatalyse. Ces méthodes sont appelées TOP assay pour « Total Oxydizable Precursors ».

Cette approche permet de caractériser la présence de précurseurs par le suivi de leurs produits de dégradation. Du point de vue de la sensibilité, cette méthode

basée sur une analyse finale par LC/MS/MS permettrait d'atteindre les objectifs attendus en termes de limite de quantification (0,15 µg/L), malgré des effets matrices inhérents à la préparation de l'échantillon.

Néanmoins, à l'heure actuelle, la faiblesse majeure de cette approche est le manque d'évaluation de la capacité de conversion des précurseurs dans les molécules finales qui seront dosées. Celle-ci n'a pas été évaluée pour tous les PFAS, donc son efficacité pour chaque molécule d'intérêt n'est pas connue. Le taux de conversion (précurseurs – produits d'oxydation (PFCA)) semble de plus très variable selon la nature et la complexité des échantillons et les procédés chimiques choisis.

Par ailleurs, les molécules à chaîne courte (longueur de chaîne <C4) n'étant pas incluses dans les méthodes chromatographiques de routine, les produits d'oxydation (PFCA <C4) ne seront pas analysés, ce qui mène à une sous-estimation de la valeur « Total PFAS » par cette méthode.

Enfin, le principe de la dégradation fait que les molécules précurseurs ne peuvent pas être identifiées. Un même précurseur pouvant se dégrader en plusieurs composés, qui sont communs à tous les précurseurs, la quantification des précurseurs n'est pas possible.

Aucune de ces approches par digestion n'est à ce jour considérée comme répondant aux critères d'acceptabilité fixés pour la Directive EDCH (complétude de la conversion, compatibilité avec les méthodes normalisées, sensibilité, faisabilité de l'analyse des produits terminaux...)

3.2 APPROCHES INDICIAIRES NON CIBLEES

Parmi les différentes alternatives analytiques explorées, dont certaines sont utilisées par très peu de laboratoires (LC-HRMS) et dans des approches très prospectives, les principales sont présentées ci-dessous.

3.2.1 AOF (ADSORBABLE ORGANIC FLUORINE) PAR CIC

Ce paramètre est dérivé du paramètre AOX couramment utilisé en contexte réglementaire (principalement pour les eaux résiduaires) et décrit dans la norme NF EN ISO 9562.

La méthode consiste en l'extraction des molécules organiques présentes dans l'échantillon d'eau par adsorption sur cartouche de charbon actif, puis le lavage de la cartouche pour éliminer les ions fluorures et enfin l'analyse du charbon actif par chromatographie ionique couplée à la combustion (CIC) : le charbon actif est brûlé (>900°C), le fluor gazeux produit est piégé dans un tube d'absorption contenant de l'eau qui est ensuite analysée par chromatographie ionique. Cette méthode fait l'objet actuellement d'un projet de norme au niveau international (projet ISO 18127).

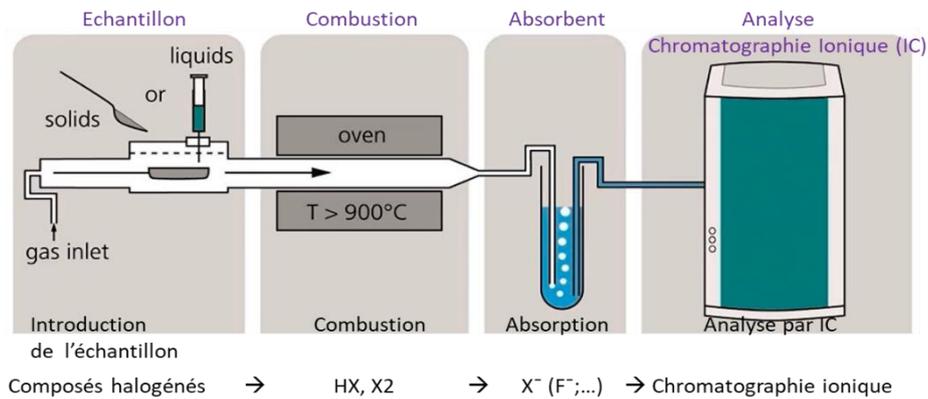


Figure 1 Schéma de principe de la chromatographie ionique couplée à la combustion (CIC)

Cette mesure permet d'acquérir l'information sur les composés organiques fluorés présents dans l'échantillon, sans aucune spécificité pour les PFAS. Des molécules d'origine et de structure très diverses sont donc prises en compte dans cette méthode. Ainsi, plus de 300 substances pharmaceutiques sont des composés organofluorés (par exemple, fluoxétine, ciprofloxacine...). C'est le cas aussi de nombreuses substances phytopharmaceutiques (flurtamone, trifloxystrobine, flufénacet...). Il est à noter que selon les définitions prises en référence pour la famille PFAS, ces molécules peuvent être incluses dans le paramètre « Total PFAS » ou non (voir section 2).

D'un autre côté, l'adsorption sur charbon actif n'est pas efficace sur les molécules à courte chaîne carbonée qui ne sont donc pas retenues. Parmi ces molécules, on peut citer l'acide trifluoroacétique (TFA, $\text{CF}_3\text{-COOH}$) ou le PFPrEA (acide perfluoropropionique).

Si cette évaluation de capacité de rétention a été menée pour quelques molécules, elle n'est pas exhaustive, notamment à cause de l'absence de disponibilité de certains étalons analytiques, laissant le doute sur la prise en compte de tous les PFAS. La question de la prise en compte ou pas de composés fluorés autres que des PFAS se pose également.

Enfin, l'extraction d'eau sur charbon actif n'est réalisable que sur un volume d'échantillon de l'ordre de 100 mL. Au-delà, le phénomène de percée entraîne la désorption des molécules adsorbées. De ce fait, la limite de quantification atteignable par cette méthode est seulement de l'ordre de 1 à 2 $\mu\text{g/L}$ en équivalent fluor ce qui est incompatible avec les exigences de la directive EDCH (LQ de 0,15 $\mu\text{g/L}$).

A noter que dans les considérations autour des notions de « Total PFAS », il sera nécessaire de s'accorder sur les unités d'expression des résultats. En effet, certaines méthodes donnent des résultats en équivalent fluor (AOF, EOF) alors que d'autres donnent plutôt des concentrations en référence à des composés ciblés (méthode TOP Assay).

3.2.2 EOF (EXTRACTABLE ORGANIC FLUORINE) PAR CIC

La méthode EOF est une alternative à la méthode AOF. Elle consiste à réaliser une extraction sur cartouche polymérique (type Weak anion exchange) classiquement utilisée pour l'analyse ciblée des PFAS. La phase adsorbante contenant les PFAS pourrait, une fois débarrassée du fluor inorganique, être soit analysée directement, soit éluée et l'extrait, après reconcentration, analysé par CIC.

Le volume d'eau pouvant être extrait est plus élevé sur les cartouches polymériques que sur les charbons actifs, ce qui pourrait lever le verrou de sensibilité. Mais encore une fois, comme pour les autres méthodes indiciaires, le manque d'exhaustivité des essais et l'absence de disponibilité des étalons analytiques pour vérifier la prise en compte de toutes les familles de PFAS, font que la méthode n'est pas considérée comme acceptable à ce jour.

Comme pour les AOF, l'analyse par CIC permet d'obtenir des concentrations en fluorure. Le mode de calcul pour l'obtention d'une valeur exprimée en équivalent « Total PFAS » n'est pas encore discuté.

Il est à noter que dans les dernières réunions de normalisation internationale (ISO), des premiers échanges ont eu lieu, pouvant conduire à la préparation d'une norme EOF en complément de la méthode AOF décrite ci-dessus.

3.2.3 ANALYSES PAR LC-HRMS

En parallèle des approches par analyse en CIC, quelques travaux proposent une analyse non-ciblée par LC-HRMS, à coupler à une extraction préalable (préférentiellement sur phase polymérique, compte-tenu des limites des charbons actifs).

Cette technique est prometteuse pour permettre l'identification de nouveaux composés, les PFAS pouvant être mis en évidence dans les analyses par la recherche de défaut de masse, de schéma de fragmentations caractéristiques, permettant de proposer une structure chimique. Néanmoins, elle ne permet pas de remonter à une concentration dans l'échantillon, ce qui ne permet pas son utilisation pour répondre au paramètre « Total PFAS ».

Cette méthode reste très prospective, uniquement utilisée dans des laboratoires de recherche, et qui est loin du stade de la normalisation, contrairement aux méthodes AOF et EOF.

4. CONCLUSIONS

A ce jour, aucune méthode n'est considérée comme adéquate pour la mesure du paramètre « Total PFAS ». Si les laboratoires doivent continuer à explorer les possibilités analytiques, un effort doit aussi être fait pour bien définir les attentes réglementaires, notamment en termes de définition de la famille PFAS. Des règles consensuelles devront également être définies concernant le mode d'expression des résultats pour un tel paramètre.

De plus, les discussions portent sur l'usage qui pourrait être fait de ce paramètre : au vu de l'information limitée qu'il apporte en termes de caractérisation des substances présentes, il pourrait être utile préférentiellement comme indicateur de « hot-spot » et permettre de prioriser des sites sur lesquels mener des investigations plus poussées et plus spécifiques. Enfin il permettrait de répondre à l'enjeu de considérer une famille chimique globale plutôt que des molécules individuelles. Ce paramètre reste peu applicable et interprétable en termes d'impact sanitaire ou environnemental, les données de toxicité et d'écotoxicité restant, à ce jour, basées sur des approches individuelles (ces données sont par ailleurs très variables pour les différents composés de la famille).