

Lignes directrices pour les PFAS pour les études décret sols

Le présent document ne vise pas à réaliser une revue bibliographique complète des PFAS, mais uniquement à reprendre une série d'éléments que les experts agréés doivent prendre en compte pour la réalisation des études décret sols.

Les éléments repris ci-dessous sont basés sur l'expertise de l'ISSeP, de la SPAQuE et du SPW ARNE, fondés sur la littérature technique et scientifique ainsi que sur les retours d'expérience en Région wallonne, en Belgique et dans les pays voisins.

Toutes les données relatives aux PFAS sont centralisées dans le présent document ; aucune donnée additionnelle n'est reprise dans la base de données PNN.

Attention, les lignes directrices pour les PFAS sont évolutives, merci de toujours tenir compte de la dernière version publiée sur le site.

Versioning

- Version 1.0 : 21/12/2023
- Version 1.1 : 30/01/2024
- Version 2.0 : 25/02/2025

Les sections modifiées par rapport à la version 1.1 sont surlignées en jaune

Les experts sont invités à contacter la DAS via l'adresse assainissement.sols@spw.wallonie.be pour toute question relative à la mise en œuvre des consignes.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Lexique..... | 4 |
| 1) Définition des PFAS | 5 |
| 2) Sources potentielles de pollution..... | 7 |
| 2.1) Liste des activités présentant un risque de rejet de PFAS | 7 |
| 2.2) Mousses anti-incendie AFFF..... | 12 |
| 2.3) Secteur du traitement des déchets..... | 14 |
| 2.4) Installations de purification d'eau - STEP..... | 15 |
| 2.5) TFA – acide trifluoroacétique – informations de base et sources de pollution spécifiques..... | 16 |
| 2.6) Faut-il s'inquiéter des PFAS lors des investigations de remblai ? | 17 |
| 3) Méthodes analytiques | 18 |
| 3.1) Remarque préliminaire – définitions | 18 |
| 3.2) Méthodes analytiques recommandées..... | 18 |
| 3.3) Limites des méthodes quantitatives..... | 21 |
| 3.4) informations complémentaires méthode TF | 22 |
| 3.5) informations complémentaires méthodes AOF/EOF..... | 22 |
| 3.6) informations complémentaires méthode TOP..... | 23 |
| 3.7) informations complémentaires - limites de quantification..... | 24 |
| 3.8) Interprétation des analyses AOF/EOF et des analyses TOP | 25 |
| 3.9) Numéros CAS et nomenclature, formes acides et anioniques, formes linéaires et ramifiées..... | 27 |
| 4) Valeurs limites..... | 30 |
| 4.1) eaux souterraines..... | 30 |
| 4.2) sol | 31 |
| 4.3) Eaux de surface | 35 |
| 5) Etudes décret sols | 35 |
| 5.1) Etude d'orientation..... | 35 |
| 5.2) Etude de caractérisation | 37 |
| 5.3) Prise en compte des risques de contamination des échantillons et des potentiels bruit de fond/pollutions extérieures..... | 37 |
| 5.3.1) Prélèvement des échantillons..... | 37 |
| 5.3.2) Prise de blancs | 40 |
| 5.3.3) Bruit de fond/pollutions extérieures | 40 |
| 5.4) Etude de risques | 41 |
| 5.4.1) Volet santé humaine | 41 |

| | | |
|--------|--|----|
| 5.4.2) | Volet santé humaine - Observations spécifiques pour les usages de type II et III | 42 |
| 5.4.3) | Volet lessivage | 44 |
| 5.4.4) | Volet dispersion | 45 |
| 5.5) | Projet d'assainissement | 46 |
| 6) | Données PFOS / PFOA / PFDA / PFHxS / PFNA | 46 |
| 6.1) | VTR PFOA et PFOS | 47 |
| 6.2) | VTR PFDA..... | 50 |
| 6.3) | VTR et BTF/BCF pour le PFHxS et PFNA | 54 |
| 6.4) | Sélection des Paramètres physicochimiques pour les PFAS | 57 |
| 6.5) | Sélection des VL _{nappe} - valeurs limites pour les nappes | 59 |

Lexique

- AFFF: « aqueous film forming foam »
- AOF: analyse « adsorbable organic fluorine »
- BD PNN : base de données diffusée aux experts, reprenant l'ensemble des données liées aux PNN
- BCF : facteur de transfert dans les végétaux
- BTF : facteur de transfert dans les produits animaux
- EO : étude d'orientation
- EC : étude de caractérisation
- ECO : étude combinée
- EOF: analyse « extractable organic fluorine »
- ER : étude de risques
- LoQ : limite de quantification
- **LR : limite de rapportage**
- MCS : modèle conceptuel du site
- **PFCAs : perfluoroalkyl carboxylic acids**
- **PFSAs : perfluoroalkane sulfonic acids**
- PNN : polluant non normé (pas de valeurs seuil dans le décret sols)
- TF : analyse « total fluorine »
- **TFA : acide trifluoroacétique**
- TOP : analyse « total oxidizable precursors »
- Types d'usage : type I – usage naturel ; type II – usage agricole ; type III – usage résidentiel ; type IV - usage commercial et/ou récréatif ; type V – usage industriel
- VL : valeur limite
- VLsol : valeur limite pour le sol
- VLH : valeur limite dans le sol pour les risques pour la santé humaine
- VLN : valeur limite dans le sol pour les risques pour l'eau souterraine par lessivage
- VLnappe : valeur limite pour l'eau souterraine
- VTR : valeur toxicologique de référence

1) Définition des PFAS

Signification de l'acronyme PFAS

- **P:** per- and poly [per: tous les carbones, sauf le dernier, sont liés à des atomes de fluor ; poly: au moins un des atomes est lié à des atomes de fluor]
- **F:** fluoro
- **A:** alkyl [désigne la chaîne d'atomes de carbone, les alkyles dérivent des alcanes par la perte d'au moins un atome d'hydrogène (remplacés ici par des atomes de fluor)]
- **S:** substances

Prononciation: « pifasse »

Traduction française: substances per- et polyfluoroalkylées

Définition

La définition des PFAS prise en compte pour la réalisation des études Décret Sols est la définition de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), telle qu'établie dans un rapport sorti en 2021 :

OECD (2021), Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance, OECD Series on Risk Management, No. 61, OECD Publishing, Paris.

"PFASs are defined as fluorinated substances that contain at least one fully fluorinated methyl or methylene carbon atom (without any H/Cl/Br/I atom attached to it), i.e. with a few noted exceptions, any chemical with at least a perfluorinated methyl group ($-CF_3$) or a perfluorinated methylene group ($-CF_2-$) is a PFAS.

- Toute substance comportant au moins un groupement méthyle complètement fluoré ($-CF_3$) ou un méthylène complètement fluoré ($-CF_2-$) sans aucun H/Cl/Br/I y attaché.

Cette même note reprend une vue d'ensemble des différents groupes de PFAS repris dans cette définition, tel que reprise ci-dessous.



Figure issue du rapport OECD (2021), présentant une vue synthétique des différents groupes de PFAS

2) Sources potentielles de pollution

2.1) Liste des activités présentant un risque de rejet de PFAS

Cette liste a été mise à jour en fonction des retours d'expérience des études de sol et du rapport du SPF Economie « PFAS in Belgian industry – market study », référence n°2023/80109/E4, décembre 2023. La DAS estime que cette liste n'est pas exhaustive et que d'autres activités non reprises dans la liste peuvent potentiellement utiliser des PFAS. Une liste plus exhaustive peut être retrouvée dans la publication « *An overview of the uses of per- and polyfluoroalkylsubstances (PFAS), Environ. Sci.: Processes Impacts, 2020, 22, 2345* ».

Les PFAS sont produits à une échelle commerciale depuis les années 50 (source : [https://pfas-1.itrcweb.org/ITRC/PFAS/2.5.1.PFAS uses](https://pfas-1.itrcweb.org/ITRC/PFAS/2.5.1.PFAS%20uses)). Dès lors, toute activité historique antérieure à cette période ne doit pas faire l'objet d'investigations pour les PFAS.

La DAS attire l'attention des exploitants et des experts sur le fait que certains mélanges commerciaux, utilisés dans des secteurs d'activités divers (dont certains actuellement non recensés dans la liste ci-dessous), peuvent contenir des PFAS, et ce sans que leur présence soit explicitement mentionnée dans les fiches techniques et les fiches de sécurité des produits. Par ailleurs, la mention d'absence de PFOS et PFOA ne garantit pas l'absence de PFAS courtes chaînes.

| Catégorie d'activités | Procédés techniques à risques PFAS | Risque de rejet de PFAS dans l'environnement | Rubriques PE |
|-----------------------|-------------------------------------|--|--------------------------|
| Producteurs de PFAS | Production PFOS/PFOA, télomères | Elevé | |
| Production Teflon | PFOA utilisé pendant la production | Elevé | |
| Traitement des métaux | Traitement et revêtement des métaux | Elevé | 27.42 28.51 COV-08 |

| | | | |
|--|--|---|--|
| Production de composants de véhicules/ Assemblage | La production des composants de voitures, avions, bateaux, trains, ... peut notamment impliquer le traitement de surface de certains matériaux et l'utilisation de fluides hydrauliques et lubrifiants | Elevé | 34 35 COV-06 COV-21 |
| Production d'armes et de munitions | La production d'armes et munitions peut notamment impliquer le traitement de surface de certains matériaux | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 29.6 |
| Industrie textile | Traitement des textiles, cuir, imperméabilisation, pulvérisation Par exemple tapis, tissus d'ameublement, vêtements d'extérieur, chaussures | Elevé | 17 19 COV03.02 COV-08 COV-13 COV-14 |
| Nettoyage et entretien de textiles | Utilisation de mélanges commerciaux contenant des PFAS pour le nettoyage et le traitement de textiles | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 93.01 |
| Nettoyage industriel | Récupération potentielle de PFAS dans les eaux de nettoyage + utilisation potentielle de tensioactifs fluorés | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 74.70 COV-04 COV-05 |
| Industrie des semi-conducteurs | Utilisation de PFAS dans la production de cartes de circuits imprimés | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 24.75.01 |
| Production de matériel électronique | Fabrication de fils et câbles, de batteries, de matériel électronique de différentes catégories L'utilisation de PFAS est renseignée dans certaines catégories de matériel | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 31.30 31.40 32.00.02 33.00.02 |

| | | | |
|--|--|---|-------------------------|
| Industrie de la photographie | Utilisation dans certains process spécifiques (agent anti-moussant, prévention formation bulles d'air) ou pour la production de certains matériaux spécifiques (films, plaques, .) | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | |
| Industrie du papier et de l'emballage | Le PFAS a été/est ajouté à la composition du papier pour le rendre hydrofuge et anti-graisse (comme c'est également le cas pour les emballages alimentaires, le papier sulfurisé, etc.) | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 21 |
| Industrie de la peinture/vernis/encres | Certaines catégories de peintures et d'encres contiennent des PFAS | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 24.3 |
| Imprimeries | Utilisation potentielle d'encres avec des PFAS comme additifs + utilisation de PFAS en cas d'oxydation anodique | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 22.2 COV-01 à COV-03 |
| Industrie chimique de base | Des PFAS peuvent être utilisés dans certains process spécifiques Plus particulièrement la fabrication de colorants et pigments, la chimie organique et la production de monomères/polymères | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 24.12 24.14 24.16 |
| Industrie pharmaceutique | Certaines substances utilisées dans des process, ou certaines substances produites, rentrent dans la définition des PFAS | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 24.4 COV-20 |
| Fluides hydrauliques et lubrifiants | PFAS en tant qu'additifs aux fluides hydrauliques et lubrifiants, pour en améliorer les propriétés Production des fluides et lubrifiants + Utilisation des substances en quantité significative dans un établissement donné | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | |

| | | | |
|--|--|---|--|
| Fabrication de produits cosmétiques et d'agents de nettoyage | <p>Agents de nettoyage : utilisé pour abaisser la tension superficielle</p> <p>Produits cosmétiques : rendre les produits « waterproof », prolonger la durée de vie, conservation/amélioration des couleurs/textures</p> | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 24.5 |
| Industrie du plastique, caoutchouc, résines et adhésifs | <p>Production/emploi/réemploi de matières plastiques, caoutchouc, élastomères, résines et adhésifs synthétiques par des procédés exigeant des conditions particulières de température et de pression</p> <p>Traitement de surface de matières plastiques</p> | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | <p>24.17</p> <p>25.1</p> <p>25.2</p> <p>63.12.11</p> <p>COV-16</p> <p>COV-17</p> <p>COV-18</p> |
| Industrie des produits phytosanitaires | <p>Certains pesticides produits rentrent dans la définition des PFAS + problématique des produits de dégradation</p> <p>Sites de production</p> <p>Sites de stockage/manutention conséquents</p> | <p>Élevé</p> <p>Attention à la problématique du TFA (acide trifluoroacétique)</p> | 24.20 |
| Industrie des colles et gélatines | Fabrication de colles et gélatines | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 24.62 |
| Fabrication de fibres de verre | L'ensimage des fibres de verre peut impliquer l'utilisation de certains « coatings » contenant des PFAS | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 26.14 |
| Production de matériel de lutte incendie | Production et manutention de mousses d'extinction, d'extincteurs | Élevé | 29.20.01 29.20.02 |
| Dépôt de combustibles | Dépôts de produits pétroliers, combustibles fossiles, gaz combustibles, substances pétrochimiques et chimiques | À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement | 63.12.15 |

| | | | |
|--|--|--|--------------------------|
| | Utilisation de mousses en préventif lors de travaux + exercices incendie réguliers | | |
| Incendie | Utilisation de mousses contenant du PFAS | Elevé (voir section 2.2 mousses AFFF) | Pas visé en tant que tel |
| Zones d'entraînement des pompiers | Utilisation régulière et à long terme de mousse contenant du PFAS | Elevé (voir section 2.2 mousses AFFF) | Pas visé en tant que tel |
| Prévention incendies dans les industries | Exercices incendie (utilisation directe de mousses ou d'extincteurs) ; système de sécurité type sprinklage | Elevé (voir section 2.2 mousses AFFF) | Pas visé en tant que tel |
| Sites militaires | Incendies et/ou exercices d'incendie | Elevé (voir section 2.2 mousses AFFF) | Pas visé en tant que tel |
| Aéroports (aviation civile) | Incendies et/ou exercices d'incendie | Elevé (voir section 2.2 mousses AFFF) | Pas visé en tant que tel |
| Secteur du traitement des déchets | De manière générale, tout le secteur du traitement des déchets nécessite une vigilance vis-à-vis des PFAS. Le risque varie selon le type de traitement et le type de déchets. Cela concerne également les activités de valorisation, élimination et confinement. | voir section 2.3 secteur du traitement des déchets | 90 |
| Installations de purification d'eau | Traitement de l'eau (STEP) | voir section 2.4 installations de purification d'eau | 90.10 |
| Matériaux / Remblais | Certaines catégories de matériaux pouvant être retrouvés dans certains dépôts de déchets et dans certains remblais peuvent être contaminés par des PFAS | Voir section 2.6 – Matériaux / Remblais | Sans objet |

Aucune usine productrice de PFAS n'a été recensée en Wallonie. Il ressort des retours d'expérience en Belgique et dans d'autres pays que ce sont les zones d'incendie et d'exercices incendie qui présentent le plus de risque pour les PFAS à ce jour, ainsi que le secteur du traitement des déchets.

L'expert pourra trouver des compléments d'information sur les sites suivants :

- <https://pfas-1.itrcweb.org/2-6-pfas-releases-to-the-environment/>
- [https://one.oecd.org/document/env/cbc/mono\(2022\)1/en/pdf](https://one.oecd.org/document/env/cbc/mono(2022)1/en/pdf)

2.2) Mousse anti-incendie AFFF

Les mousses AFFF (aqueous film-forming foam) sont des mélanges synthétiques contenant des tensioactifs à base d'hydrocarbures et des tensioactifs fluorés. Ces mélanges sont capables d'éteindre rapidement les incendies de carburants en formant un film aqueux qui piège les émanations de carburant et bloque l'alimentation en oxygène de la combustion.

Ils sont utilisés dans des incendies de classe B, pour certains exercices incendie des services de pompiers, et pour l'alimentation de systèmes de sprinklage et d'extincteurs sur sites industriels.

Les mousses AFFF peuvent, selon l'ITRC (The Interstate Technology and Regulatory Council, USA), être catégorisées en 3 grandes catégories. Les dates présentées sont valables pour les USA, mais peuvent être raisonnablement extrapolées pour l'Union Européenne.

- 1) « PFOS AFFFs historiques » : produits entre la fin des années 60 jusqu'en 2002. Ces mousses ont une longue durée de vie et ont pu être utilisées après 2002. Ces mousses contiennent essentiellement des PFAS à chaînes longues.
- 2) « fluorotélomères AFFFs historiques » : produits entre la fin des années 70 jusqu'en 2016. Ces fluorotélomères peuvent se dégrader dans le milieu environnemental en PFCAs.
- 3) « fluorotélomères AFFFs modernes » : produits à partir des années 2010 et toujours produits actuellement. Les fluorotélomères utilisés sont à courtes chaînes (C6), et sont supposés moins toxiques et avec un plus faible potentiel de bioaccumulation. Ils se dégradent en PFCAs à courtes chaînes, voire ultra-courtes chaînes. Ils peuvent toujours contenir de petits niveaux de PFOA (impuretés ou sous-produits).

L'expert doit déterminer la qualité des mousses utilisées. Si l'expert démontre l'utilisation de mousses AFFF, ou s'il ne peut pas en exclure l'utilisation, alors il doit procéder à des investigations en PFAS.

Il est parfois compliqué de déterminer si une mousse d'extinction contient effectivement des PFAS. En effet, les PFAS ne sont généralement pas mentionnés dans les fiches de sécurité de par leur très faible concentration dans les formulations. L'expert doit dès lors être attentif à certaines mentions dans les fiches : fluor, composé fluoré, AFFF, ...

Le tableau suivant de l'ITRC est très utile pour déterminer si une mousse donnée contient des PFAS :

<https://pfas-1.itrcweb.org/3-firefighting-foams/>

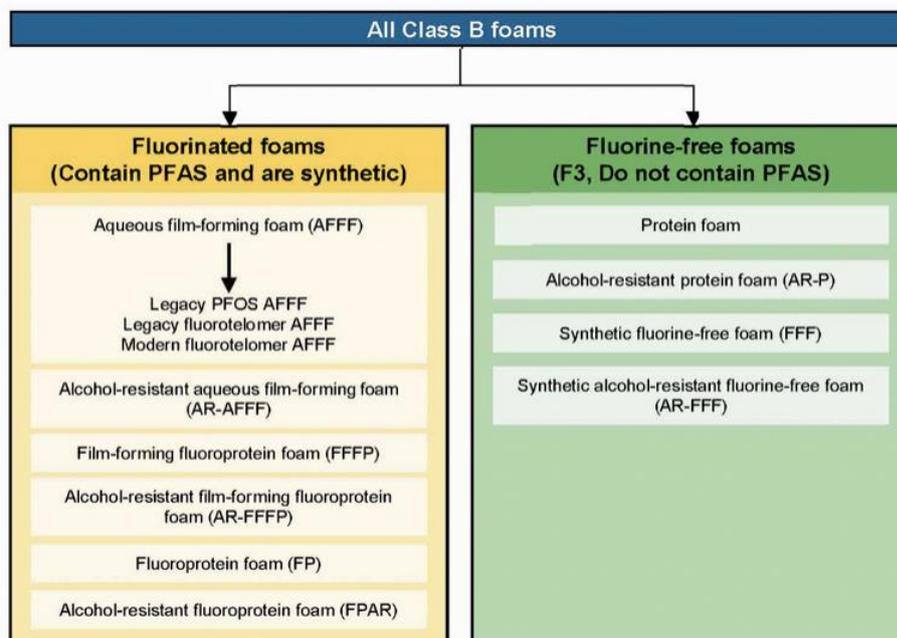


Figure 3-2. Types of Class B foams

Source: S. Thomas, Battelle. Used with permission.

Information complémentaire : Quelles informations les experts peuvent-ils obtenir des pompiers, quand ils les sollicitent pour avoir des informations pour un incendie ?

Sur base des retours d'information reçus à ce jour :

- Les rapports d'intervention des services de secours ne peuvent être communiqués qu'à la suite d'une instruction judiciaire, à la demande du procureur ;
- Les services de secours peuvent produire des documents type attestation, reprenant les informations techniques qu'ils ont consignées lors de leur intervention ;

- Les services de secours pourront communiquer s'ils ont utilisé de la mousse et/ou de l'eau. Mais toutes les zones de secours ne disposent pas d'une traçabilité suffisante pour renseigner le type de mousse utilisé. Pour certaines zones de secours, l'appoint d'émulseur étant fait après chaque intervention, il est plus que raisonnable d'affirmer que les camions contiennent un mélange d'émulseurs différents ;
- Certaines zones de secours n'utilisent plus des mousses fluorées depuis quelques années. Donc, pour les incidents récents, l'absence de PFAS peut être facile à démontrer pour les zones de secours concernées. Par contre, pour les incidents plus anciens, l'exercice est plus périlleux.

2.3) Secteur du traitement des déchets

Il n'y a pas actuellement de jurisprudence au niveau du SPW ARNE, en ce qui concerne l'appréciation des risques de pollution liés aux PFAS pour les différentes catégories d'activités de ce secteur. Un projet de cadastre des établissements à risque PFAS est en cours au niveau du SPW ARNE, mais ne devrait pas aboutir avant mi-2025 au plus tôt.

L'appréciation actuelle du risque pour la DAS est reprise ci-dessous. Attention que cette position n'est basée que sur le seul critère « gestion déchets ». Il faut examiner également les autres risques PFAS liés aux mousses d'extinction.

Cette appréciation est également valable pour un établissement conforme avec activités sur dalle étanche. En l'absence de dalle étanche, des investigations PFAS sont d'office requises.

| Type d'établissements | Type de déchets | Risque PFAS | Investigations PFAS requises ? |
|-----------------------|--|--|--------------------------------|
| Regroupement et tri | Déchets inertes | Faible risque | non |
| | Déchets non dangereux | Faible risque | non |
| | Déchets dangereux | Risque de flux de déchets hautement contaminés | oui |
| | Huiles usagées / PCB | Risque de flux de déchets contaminés | oui |
| | Sous-produits animaux | Faible risque | non |
| | Déchets d'activités hospitalières et de soins de santé | Certains déchets hospitaliers peuvent présenter des contaminations | oui |
| | Déchets ménagers | Faible risque | non |

| | | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|--|
| | Terres excavées | Faible risque | non |
| | Boues de curage et boues de dragage | Risque moyen | oui |
| Pré-traitement | Tout type de déchets | Risque moyen à élevé selon le type de déchets | oui Une attention particulière doit être portée sur les DEEE (déchets d'équipements électroniques), les VHU (véhicules hors d'usage), les déchets dangereux et les déchets hospitaliers |
| Valorisation/élimination | Tout type de déchets | Risque moyen à élevé selon le type de déchets | oui Une attention particulière doit être portée sur les DEEE, VHU, déchets dangereux et déchets hospitaliers |
| Compostage | Déchets organiques | Risque faible | non |
| Biométhanisation | Déchets organiques | Risque faible | non |
| Centre d'enfouissement technique | Tout type de déchets | Risque élevé | oui |

2.4) Installations de purification d'eau - STEP

En cas de station d'épuration (STEP) liée à une industrie au droit de laquelle une utilisation de PFAS est suspectée/avérée, des investigations au droit de la STEP sont requises.

En ce qui concerne les STEP liées au réseau civil, la vision du SPW ARNE pour la problématique des PFAS est pour le moment la suivante :

Les PFAS doivent être suivis pour les cours d'eau et pour les boues de STEP, qui sont a priori les récepteurs majeurs des PFAS arrivant dans les STEP. Un rapport d'état de situation relatif à la présence de PFAS dans les eaux épurées et dans les boues urbaines résiduelles en Wallonie a été publié en octobre 2024. Ce rapport peut être consulté sur le portail environnement du SPW : <http://environnement.wallonie.be/>

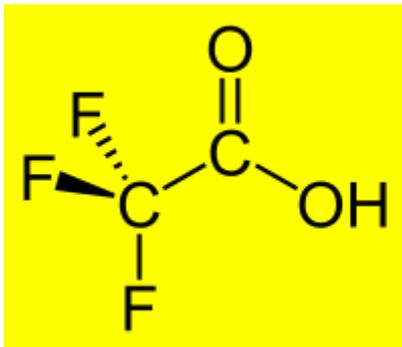
Par contre, les sols et l'eau souterraine constituent des cibles secondaires, qui ne devront être investiguées que dans certaines circonstances :

- connaissance d'un incident ayant mené à une arrivée massive de PFAS (par exemple un incendie avec utilisation de mousses en amont de la STEP) ;
- connaissance d'un impact significatif de la STEP sur l'environnement, par exemple suite au suivi en cours des STEP par le SPW. Dans le rapport, certaines STEP sont identifiées comme présentant des concentrations significatives dans les boues d'épuration et dans les rejets ;
- gestion historique non adéquate des boues de STEP, notamment au niveau de leur stockage ;
- STEP liée spécifiquement à un zoning industriel, avec connaissance de rejets industriels à risque PFAS.

Il ne revient pas à l'expert de rechercher lui-même ces circonstances particulières. Mais il doit en informer le gestionnaire de la STEP et s'assurer que ce dernier lui ait communiqué toutes les informations en sa possession.

2.5) TFA – acide trifluoroacétique – informations de base et sources de pollution spécifiques

Informations de base



Le TFA est un acide carboxylique fort en raison de la présence de 3 atomes de fluor fortement électronégatifs (définition tirée de Wikipédia). Il est très utilisé en chimie organique en raison de la combinaison de propriétés intéressantes : volatilité, solubilité dans les solvants organiques et acide fort.

Cette molécule est très stable et très difficilement biodégradable. Elle est jugée très mobile dans l'environnement (sol et eau), du fait que le TFA est complètement miscible à l'eau. De par sa stabilité et mobilité, le TFA peut se retrouver à des teneurs significatives dans les eaux souterraines et l'eau potable (cfr rapport sur le TFA dans les eaux de distribution en Wallonie – 17/10/2024 - <http://environnement.wallonie.be/>).

Le TFA, selon la définition de l'OCDE de 2021, fait partie des PFAS, et plus précisément de la famille des PFCAs : perfluoroalkyl carboxylic acids (famille du PFOA). Il est qualifié de « ultra short-chain PFAS ».

Sources potentielles de pollution

En Belgique, 31 substances actives ayant une structure chimique de type PFAS sont agréées comme produits phytopharmaceutiques (PPP). 3 substances actives sont reconnues à ce jour pour avoir le TFA comme métabolite principal ou secondaire : le flufenacet (herbicide), le diflufenican (herbicide) et le fluazinam (fongicide).

Les **sources potentielles de pollution locales** suivantes ont été identifiées par la DAS et doivent faire l'objet d'investigations PFAS :

- Industrie chimique de base et industrie pharmaceutique : uniquement pour les établissements utilisant spécifiquement le TFA dans leur process ;
- Production de pesticides : risque élevé ;
- Stockage de pesticides en grande quantité : à évaluer au cas par cas, en fonction du risque de relargage dans l'environnement ;
- Incinération de plastiques (la thermolyse de fluoropolymères peut mener à la libération notamment de TFA).

Les dépôts de déchets (couverts par un permis ou non) et les rejets de STEP pourraient également être considérés comme des sources potentielles de pollution. Toutefois, la DAS ne dispose pas à ce jour d'un retour d'expérience suffisant que pour imposer l'investigation du TFA et des autres ultra short chains PFAS pour ces activités.

Il est à noter que les sources de pollution suivantes, à savoir l'épandage de pesticides en agriculture et la conversion photolytique des gaz réfrigérants « F gases » en TFA dans l'atmosphère et retombées avec les précipitations, constituent des **sources potentielles de pollution diffuses** ne devant pas être investiguées dans le cadre des études « décret sols ».

2.6) Faut-il s'inquiéter des PFAS lors des investigations de remblai ?

Certaines catégories de matériaux contenant des PFAS peuvent être retrouvés dans des remblais. A l'heure actuelle, voici les catégories de matériaux identifiées comme à risque, sur base du retour d'expérience des études de sol :

- Cendres volantes d'incinérateurs ;
- Tout résidu d'incinération de déchets ménagers et/ou industriels ;
- Boues de curage et boues de station d'épuration ;
- Schlamms et autres déchets spécifiques issus d'activités minières (utilisation de PFAS dans des agents de flottation de minerais). Attention à ne pas inclure dans ce raisonnement tous les déchets issus des activités minières : les schlamms sont des déchets miniers composés de fines poussières de charbon, d'eau et d'additifs, issus du lavage du charbon et se présentant sous la forme de boues noires, généralement stockés dans des bassins de décantation. Les schlamms produits avant 1950, soit avant le début de l'utilisation des PFAS, ne sont pas à prendre en considération.

3) Méthodes analytiques

3.1) Remarque préliminaire – définitions

Les termes ci-dessous sont définis de manière à éviter toute mauvaise interprétation.

Paramètre quantitatif : PFAS analysé par une méthode analytique donnée avec un niveau d'incertitude faible.

Paramètre indicatif : PFAS analysé par une méthode analytique donnée avec un niveau d'incertitude plus élevé qu'un paramètre quantitatif.

Paramètre quantifiable : PFAS pouvant être analysé de manière spécifique. Cela inclut donc les paramètres quantitatifs et indicatifs pour une méthode donnée.

3.2) Méthodes analytiques recommandées

Sol/eau souterraine

Les laboratoires agréés proposent des paquets PFAS sur base des recommandations du VITO :

- sols : 42 paramètres quantitatifs (36 paramètres linéaires et 6 paramètres de total linéaire + ramifiés) + 6 paramètres indicatifs – **CMA/3/D**
- eaux souterraines : 40 paramètres quantitatifs (34 paramètres linéaires et 6 paramètres de total linéaire + ramifiés) + 9 paramètres indicatifs – **WAC/IV/A/025**

A ce jour, la DAS recommande d'analyser au minimum les paramètres quantifiables repris dans ces paquets d'analyse, respectivement pour le sol et pour l'eau souterraine. L'expert doit apprécier si ces méthodes analytiques sont suffisantes pour évaluer la situation environnementale ou si des analyses supplémentaires doivent être réalisées.

TFA et ultra short chains PFAS

La DAS recommande, pour l'analyse des PFAS « ultra short chains » - dont le TFA - dans les eaux souterraines, d'utiliser la méthode analytique **WAC/IV/A/026** définie par le VITO.

Pour les analyses de sol, en l'absence de méthodes analytiques normées, une lixiviation peut être réalisée (cfr section 5.4.3.) suivie de l'analyse WAC/IV/A/026.

La DAS recommande, en cas d'analyse des PFAS « ultra short chains », de prendre en compte les concentrations obtenues pour l'ensemble des substances reprises dans le paquet analytique, et pas uniquement la concentration du TFA.

Eaux de surface

En cas de suspicion d'impact sur les eaux de surface, il est recommandé d'investiguer au minimum les 24 PFAS pressentis pour être repris dans la future norme européenne NQE – PFAS(24). La plupart des laboratoires agréés propose un paquet analytique PFAS (28), qui regroupe les « PFAS (24) eaux de surface » et les « PFAS (20) eaux souterraines ».

La DAS ne recommande pas à ce stade une méthode normée pour l'analyse des PFAS(24) ou PFAS(28). Toutefois, le laboratoire de référence ISSeP signale les normes **NBN ISO 21675:2020** et **NBN EN 17892 : 2024**, qui peuvent être utilisées pour ce paquet d'analyse.

Liste des PFAS repris dans ces méthodes

Les PFAS repris dans ces différentes méthodes analytiques sont listés ci-dessous. **L'expert doit être attentif au fait que les PFAS quantifiés par une méthode analytique donnée ne sont pas forcément quantifiés par les autres méthodes.** Par exemple, le 6 :2 FTOH est repris dans le paquet analytique « eaux de surface », mais pas dans les méthodes WAC/IV/A/025 et CMA/3/D. A l'inverse, le 6 :2 FTS est repris dans les méthodes WAC/IV/A/025 et CMA/3/D, mais pas dans le paquet analytique « eaux de surface ».

Le tableau comparatif ne reprend pas les données pour les ultra short chains PFAS.

| Acronyme | Numéro CAS | Sols CMA/3/D | Eaux souterraines WAC/IV/A/025 | Eaux de surface PFAS(24) |
|----------|------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| PFBA | 375-22-4 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFPeA | 2706-90-3 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFHxA | 307-24-4 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFHpA | 375-85-9 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFOA | 335-67-1 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFNA | 375-95-1 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFDA | 335-76-2 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFUnDA | 2058-94-8 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFDoDA | 307-55-1 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFTTrDA | 72629-94-8 | quantifié | PFAS(20) indicatif | PFAS(24) |

| | | | | |
|-------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| PFTeDA | 376-06-7 | quantifié | PFAS(total) | PFAS(24) |
| PFHxDA | 67905-19-5 | quantifié | PFAS(total) | PFAS(24) |
| PFBS | 375-73-5 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFPeS | 2706-91-4 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFHxS | 355-46-4 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFHpS | 375-92-8 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFOS | 1763-23-1 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFNS | 68259-12-1 | quantifié | PFAS(20) | - |
| PFDS | 335-77-3 | quantifié | PFAS(20) | PFAS(24) |
| PFDoDS | 79780-39-5 | quantifié | PFAS(20) indicatif | - |
| PFOSA | 754-91-6 | quantifié | PFAS(total) | - |
| MePFOSA | 31506-32-8 | quantifié | PFAS(total) | - |
| EtPFOSA | 4151-50-2 | quantifié | PFAS(total) | - |
| MePFOSAA | 2355-31-9 | quantifié | PFAS(total) | - |
| EtPFOSAA | 2991-50-6 | quantifié | PFAS(total) | - |
| 4:2 FTS | 757124-72-4 | quantifié | PFAS(total) | - |
| 6:2 FTS | 27619-97-2 | quantifié | PFAS(total) | - |
| 8:2 FTS | 39108-34-4 | quantifié | PFAS(total) | - |
| 8:2 diPAP | 678-41-1 | quantifié | PFAS(total) | - |
| 10:2 FTS | 120226-60-0 | quantifié | indicatif | - |
| HFPO-DA (GenX) | 13252-13-6 | quantifié | PFAS(total) | PFAS(24) |
| DONA / ADONA | 919005-14-4 / 958445-44-8 | Quantifié (DONA) | PFAS(total) (DONA) | PFAS (24) (ADONA) |
| PFECHS | 646-83-3 | quantifié | PFAS(total) | - |
| PFBSA | 30334-69-1 | quantifié | PFAS(total) | - |
| MePFBSA | 68298-12-4 | quantifié | PFAS(total) | - |
| PFHxSA | 41997-13-1 | quantifié | PFAS(total) | - |
| PFODA | 16517-11-6 | indicatif | indicatif | PFAS(24) |
| 6:2 diPAP | 57677-95-9 | indicatif | indicatif | - |
| 6:2/8:2 diPAP | 943913-15-3 | indicatif | indicatif | - |
| MePFBSAA | 159381-10-9 | indicatif | PFAS(total) | - |
| PFUnDS | 749786-16-1 | indicatif | PFAS(20) indicatif | - |
| PFTTrDS | 791563-89-8 | indicatif | PFAS(20) indicatif | - |
| 6 :2 FTOH | 647-42-7 | - | - | PFAS(24) |
| 8 :2 FTOH | 678-39-7 | - | - | PFAS(24) |
| C6O4 | 1190931-27-1 | - | - | PFAS(24) |

Il y a lieu de mettre en évidence que 4 PFAS repris dans la somme PFAS(20) sont des paramètres indicatifs de la méthode WAC/IV/A/025.

3.3) Limites des méthodes quantitatives

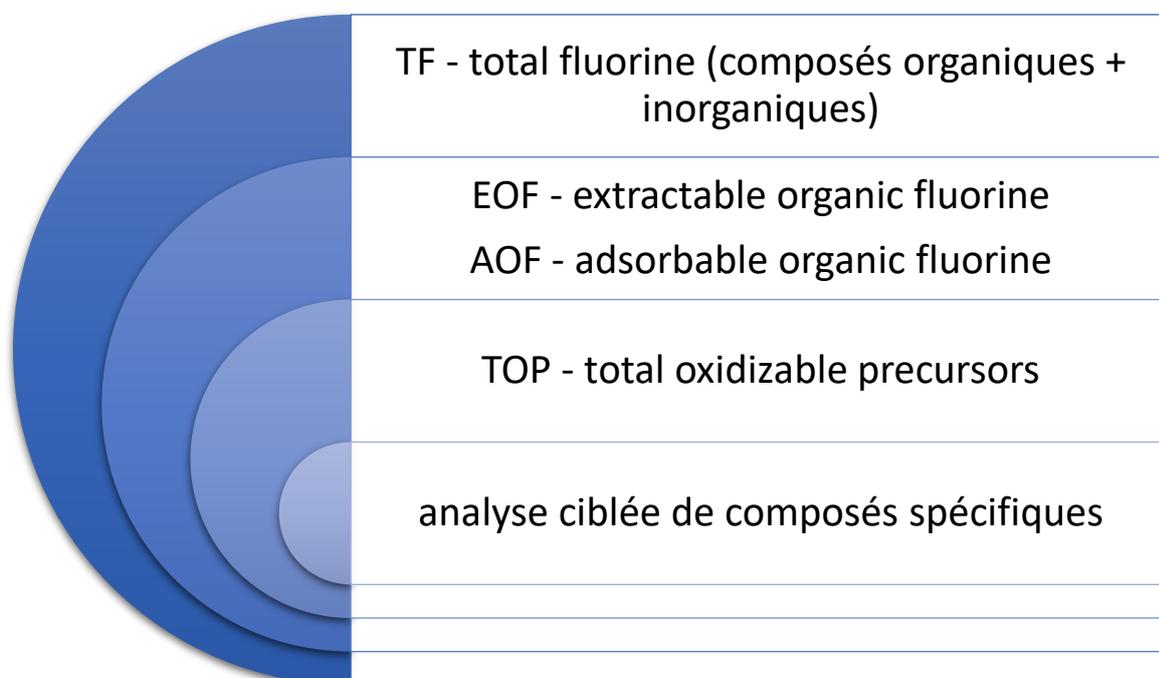
L'approche ciblée sur l'analyse des congénères spécifiques est la seule qui peut conduire à une analyse de risque. Cependant, la variété des composés poly- et perfluorés existants ne permet pas de les analyser (quantifier) tous. Il n'est donc pas établi à ce jour que les méthodes quantitatives CMA/3/D et WAC/IV/A/025 sont suffisantes pour investiguer les PFAS pour toutes les catégories d'activités à risque.

Au cas par cas, en fonction des connaissances générales sur les PFAS ou du site investigué, des congénères particuliers peuvent être analysés de manière quantitative.

Par ailleurs, la DAS recommande de recourir si nécessaire à des analyses complémentaires non spécifiques afin de compléter la stratégie d'investigation. Ces analyses non spécifiques ne doivent pas être réalisées sur tous les échantillons prélevés.

Elles permettent notamment à l'expert de réaliser un bilan, en moles de F, entre la somme des PFAS potentiellement présents dans la matrice (sol ou eau souterraine) et la somme des PFAS analysés via les méthodes d'analyse quantitatives.

Il est possible de représenter de manière schématique le champ d'application des différentes méthodes analytiques. Des données plus précises sont reprises par après.



Il est à noter que d'autres méthodes analytiques sont en cours de développement (citons notamment les d-TOP, bio-essais et QTOF). Bien que ces méthodes ne soient pas détaillées dans le présent document, l'expert peut proposer leur utilisation. Dans ce cas de figure, il est recommandé que l'expert sollicite une concertation technique avec la DAS avant leur mise en pratique.

3.4) informations complémentaires méthode TF

Principe : Méthode d'oxydation totale (Fluor Total) à 900°C de l'échantillon. Les gaz issus de la combustion sont purgés au travers d'une solution d'absorption qui récupère l'acide fluorhydrique (HF). L'analyse automatisée du fluor se fait en ligne par chromatographie ionique.

Applicabilité : À tous types de matrices. Cependant, la quantité de fluor présent sur la molécule influe sur la réponse. Le résultat est donc semi-quantitatif et ne peut qu'être rapporté à une substance de référence.

Attention, si des quantités (non-négligeables) de fluorures minéraux sont présents dans l'échantillon, la réponse en TF sera probablement influencée (dégagement d'acide fluorhydrique durant la combustion à haute température). Il est possible que certains échantillons ne puissent pas être analysés par cette méthode (par exemple des déchets qui contiendraient des minéraux fluorés, genre fluorine ou céramiques à fluoroapatites ; pour mémoire, les eaux minérales peuvent en contenir de l'ordre de 0.5 à 1.2 mg/l (en F-)).

La méthode TF est une méthode par combustion, destinée à l'analyse des solides même si a priori elle peut être mise en œuvre pour l'analyse de l'eau (ou à proprement parler, des résidus secs dans l'eau).

Référence : méthode dérivée de l'ASTM D7359-08 : Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-CIC)

3.5) informations complémentaires méthodes AOF/EOF

AOF

Principe : L'échantillon aqueux traverse une colonne de charbon actif ou est agité en présence de charbon actif qui adsorbe les composés organiques halogénés. Les halogénures inorganiques sont éliminés par lavage avec une solution de nitrate. Le charbon actif est brûlé dans un courant d'oxygène à 950 °C ou plus avec ajout d'eau

(hydropyrolyse). Les ions halogénures issus de composés organiques halogénés sont recueillis dans une solution absorbante. La solution absorbante est injectée dans un chromatographe ionique équipé d'un détecteur de conductivité avec suppression dans lequel les anions halogénés sont séparés et quantifiés au moyen d'une détection de conductivité (CD).

Applicabilité : Pour l'analyse des eaux.

La méthode s'applique au dosage des AOF $\geq 2 \mu\text{g/l}$ d'AOF, exprimé en F. Cependant, les performances analytiques peuvent être influencées par la matière en suspension dans l'échantillon, la capacité du charbon actif, le blanc de protocole et la capacité de la colonne de séparation chromatographique.

Référence : ISO/DIS 18127 :2024. Cette norme internationale est à l'état de projet lors de la publication de ce document.

EOF

Principe : Méthode de dosage du fluor organique extractible (EOF) par extraction avec un solvant. Après concentration de l'extrait, dosage par chromatographie d'ion de combustion (CIC)

Applicabilité : Pour les échantillons solides ou semi-solides. La comparaison avec les résultats de dosage spécifique permet de mettre en évidence la présence d'autres composés fluorés.

Référence : Pas de méthode internationale normalisée

3.6) informations complémentaires méthode TOP

Principe : Méthode développée par Houtz et Sedlak, la méthode TOP (Précurseurs Oxydables Totaux) permet le dosage des composés biodégradables 'in situ' en acides carboxyliques perfluorés (PFCA). Cette méthode d'indice est basée sur une oxydation chimique par le radical hydroxyle¹ en phase aqueuse des précurseurs sulfonamidés, des télomères et des métabolites fluorés qui en sont issus, souvent non quantifiables par chromatographie liquide. Les fluorotélomères sulfonates sont dégradés en chaînes plus courtes, carboxylées par rupture de portions non fluorées des molécules. Leur analyse peut se faire par chromatographie liquide.

Elle n'induit pas de modification des acides et des sulfonates perfluorés.

Applicabilité : Entre autres pour l'analyse des AFFF en phase aqueuse.

¹ Réaction à 85°C pendant 6 h avec du persulfate de potassium (60 mM) et de l'hydroxyde de sodium (0,125 M), neutralisation, analyse

Référence : Houtz and Sedlak, 2012. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff, Environmental Science and Technology 46(17): 9342-9349 ; pas de méthode normalisée

3.7) informations complémentaires - limites de quantification

A. Méthodes non spécifiques

| <i>LOQ</i> | <i>TOP</i> | <i>TF</i> | <i>AOF</i> | <i>EOF</i> |
|-------------------------------------|------------|-----------|------------|------------|
| ESO/ESU ($\mu\text{g F/l}$) | 0.01 | | 2 | |
| Lixiviats ($\mu\text{g F/l}$) | 0.01 | | 1 | |
| Solides ($\mu\text{g F / kg MS}$) | (x) | 50 | | 20 |

(x) La méthode TOP étant une méthode d'oxydation en voie aqueuse des précurseurs, elle est plutôt mise en œuvre pour les eaux mais peut être envisagée pour des lixiviats. Dans ce cas le rapport d'extraction L/S et le rendement d'extraction vont influencer sur la limite de quantification. En théorie, avec un L/S de 10/1 et un rendement de 100% (ce qui ne sera probablement pas le cas), un facteur 10 devrait au minimum être appliqué à la LOQ pour les solides. Cette estimation est purement théorique mais devra être vérifiée au cas par cas.

B. Méthodes spécifiques

Eaux souterraines

La LoQ renseignée dans la WAC/IV/A/025 est de 10 ng/l pour les composés quantitatifs, et de 50 ng/l pour les composés indicatifs. Toutefois, dans la pratique, les LoQ atteintes par les laboratoires agréés tendent généralement vers 1 à 2 ng/l pour les composés quantitatifs. Le laboratoire de l'ISSeP rapporte à ce jour une LoQ dans l'eau de 0,5 ng/l à 1,5 ng/l par composé. Cette limite est dépendante des blancs qui peuvent être obtenus. La méthode **NBN ISO 21675 :2020**, renseigne une limite du même ordre de grandeur. Une limite plus élevée de 10 ng/l peut être rapportée pour certains composés, comme par exemple le HFPO-DA (GenX) dans l'eau souterraine.

La limite de rapportage diffère quant à elle de la limite de quantification et peut être plus élevée en raison d'une dilution de l'échantillon par exemple. Dans certains cas, la limite de rapportage est égale à la limite de quantification mais ce n'est pas toujours le cas.

En ce qui concerne la méthode WAC/IV/A/026, et plus particulièrement pour le TFA, la limite de quantification fixée par la méthode est de 4 µg/l. En pratique, cette limite de quantification peut descendre à 0,5 – 1 µg/l, mais avec une incertitude de mesure plus élevée.

Sols

La méthode CMA/3/D fait référence à la méthode CMA/6/A (Annexe D.16) qui renseigne des limites de rapportage de 0,5 à 4 µg/kg MS selon les composés. En date du 30 janvier 2024, la limite de rapportage par composé, communiquée par les laboratoires agréés, est de 0,5 µg/kg MS.

3.8) Interprétation des analyses AOF/EOF et des analyses TOP

Analyses TOP

L'approche par analyse TOP est complémentaire de l'approche ciblée. Ces analyses ne peuvent être interprétées sans une analyse conjointe des méthodes spécifiques.

Cette méthode permet de simuler ce qui pourrait être observé à long terme dans l'environnement et de mettre en évidence les composés qui ne sont pas déterminés dans l'analyse spécifique des composés traceurs mais qui pourraient générer des perfluorés à chaîne 'raccourcie' par le processus d'oxydation.

L'article suivant décrit de manière détaillée l'interprétation des « TOP assays » : Digging deep—implementation, standardisation and interpretation of a total oxidisable precursor (TOP) assay within the regulatory context of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil, Göckener et al., 2022

Points positifs :

- La méthode permet de « visualiser » de nombreux précurseurs qui ne sont pas couverts par les analyses spécifiques à ce jour
- Tout comme d'autres méthodes qualitatives (AOF/OEF, TF et TOF, ...), elle permet de faire le bilan entre la somme des concentrations en PFAS analysés par les méthodes quantitatives et la « concentration totale » en PFAS. En cas de différence importante, cela peut indiquer que des substances présentes en concentration importante dans le milieu ne sont pas identifiées par les méthodes quantitatives. Cette information devra mener à des investigations complémentaires : analyse historique des composés utilisés, screening qualitatif, analyses spécifiques quantitatives, ...
- La méthode permet d'estimer un « réservoir de PFAS » dans le sol et d'apprécier le risque de lessivage à long terme des eaux souterraines

Points négatifs:

- La méthode n'est pas standardisée à ce jour (pas de normes ISO ou CEN). Les méthodes peuvent différer d'un laboratoire agréé à un autre. De plus, certains laboratoires agréés signalent que les résultats peuvent également varier au sein d'un même laboratoire.
- Les processus de dégradation initiés par la méthode TOP peuvent différer des processus de dégradation naturels. Ainsi, il ne peut être affirmé que les molécules obtenues à l'issue du « TOP assay » seront forcément celles retrouvées à long terme dans les eaux souterraines suite au lessivage. On ne peut donc établir aucun facteur de proportionnalité directe entre les résultats TOP et les analyses spécifiques de traceurs
- Il s'agit d'une méthode qualitative dont les concentrations ne peuvent être directement comparées à une norme
- Les limites de quantification des analyses TOP sont actuellement assez élevées, ce qui peut être préjudiciable à l'interprétation des résultats
- Certains PFAS ne sont pas oxydables, ou pas complètement

Analyses AOF / EOF

Les AOF/EOF sont une méthode d'indice qui permet de déterminer la quantité de fluor organique présent dans l'échantillon. Cette méthode permet de mettre en évidence la présence, éventuellement conséquente, de composés fluorés, qu'ils soient poly- ou per-fluorés. Les résultats sont exprimés en quantité de fluor mais la proportion de fluor par molécule de perfluoré varie évidemment en fonction de la longueur de la chaîne. Il est donc compliqué, voire impossible d'extrapoler de tels résultats en termes de quantités de PFAS.

Cette approche ne peut être associée à une valeur limite établie sur base d'un effet sanitaire.

En partant à l'inverse de la détermination spécifique des composés traceurs, on pourrait théoriquement calculer la quantité de fluor et comparer avec le résultat de l'AOF. On saurait alors si la contribution de ces composés à l'ensemble est essentielle ou marginale. Cela reste évidemment théorique et contraint par la présence de fluorures organiques et par la limite de quantification de la méthode d'indice.

A ce jour, la DAS ne dispose pas d'un retour d'expérience suffisant pour définir laquelle des analyses AOF/EOF ou des analyses TOP est la plus pertinente à réaliser. La situation doit être appréciée au cas par cas par l'expert.

3.9) Numéros CAS et nomenclature, formes acides et anioniques, formes linéaires et ramifiées

Formes acides et anioniques

Les PFAS sont pour la plupart des acides organiques pouvant se dissocier. Ils sont identifiés sous leur forme anionique (base conjuguée) ou protonée (acide) via des numéros CAS différents. La forme anionique est généralement la forme la plus répandue aux pH observés dans l'environnement².

Cette base anionique peut également être présente sous la forme de différents sels, qui porteront chacun un numéro CAS spécifique.

Par exemple, pour le PFOS :

- Perfluorooctane sulfonic acid [1763-23-1] ;
- Perfluorooctane sulfonate [45298-90-6] ;
- Ammonium heptadecafluorooctanesulphonate [29081-56-9] ;
- Potassium heptadecafluorooctane-1-sulphonate [2795-39-3] ;
- ...

Quand on parle d'un PFAS donné, il s'agira dans ce document d'un terme générique qui englobe à la fois la forme acide, la forme anionique et les sels.

Le tableau suivant permet de faire le lien entre les formes acides et anioniques pour un PFAS donné. Ce tableau peut être utile pour faire la correspondance entre le numéro CAS communiqué par le laboratoire et celui communiqué dans le présent document.

² Analyse des risques de présence de per- et polyfluoroalkyles (PFAS) dans l'environnement, IGEDD, rapport n°014323-01, décembre 2022

| Forme anionique | | | | Forme protonée | | | |
|----------------------------|-------------|------------------|-------------|--------------------------------|------------|------------------|-------------|
| nomenclature | numéro CAS | Formule chimique | Abréviation | nomenclature | numéro CAS | Formule chimique | Abréviation |
| Perfluorobutane sulfonate | 45187-15-3 | C4F9SO3- | PFBS- | Perfluorobutane sulfonic acid | 375-73-5 | C4F9SO3H | PFBS |
| Perfluorohexane sulfonate | 108427-53-8 | C6F13SO3- | PFHxS- | Perfluorohexane sulfonic acid | 355-46-4 | C6F13SO3H | PFHxS |
| Perfluoroheptane sulfonate | 146689-46-5 | C7F15SO3- | PFHpS- | Perfluoroheptane sulfonic acid | 375-92-8 | C7F15SO3H | PFHpS |
| Perfluorooctane sulfonate | 45298-90-6 | C8F17SO3- | PFOS- | Perfluorooctane sulfonic acid | 1763-23-1 | C8F17SO3H | PFOS |
| Perfluorodecane sulfonate | 126105-34-8 | C10F21SO3- | PFDS- | Perfluorodecane sulfonic acid | 335-77-3 | C10F21SO3H | PFDS |
| Perfluoro butanoate | 45048-62-2 | C3F7COO- | PFBA- | Perfluoro butanoic acid | 375-22-4 | C3F7COOH | PFBA |
| Perfluoro pentanoate | 45167-47-3 | C4F9COO- | PFPeA- | Perfluoro pentanoic acid | 2706-90-3 | C4F9COOH | PFPeA |
| Perfluoro hexanoate | 92612-52-7 | C5F11COO- | PFHxA- | Perfluoro hexanoic acid | 307-24-4 | C5F11COOH | PFHxA |
| Perfluoro heptanoate | 120885-29-2 | C6F13COO- | PFHpA- | Perfluoro heptanoic acid | 375-85-9 | C6F13COOH | PFHpA |
| Perfluoro octanoate | 45285-51-6 | C7F15COO- | PFOA- | Perfluoro octanoic acid | 335-67-1 | C7F15COOH | PFOA |
| Perfluoro nonanoate | 72007-68-2 | C8F17COO- | PFNA- | Perfluoro nonanoic acid | 375-95-1 | C8F17COOH | PFNA |
| Perfluoro decanoate | 73829-36-4 | C9F19COO- | PFDA- | Perfluoro decanoic acid | 335-76-2 | C9F19COOH | PFDA |
| Perfluoro undecanoate | 196859-54-8 | C10F21COO- | PFUnDA- | Perfluoro undecanoic acid | 2058-94-8 | C10F21COOH | PFUnDA |
| Perfluoro dodecanoate | 171978-95-3 | C11F23COO- | PFDoDA- | Perfluoro dodecanoic acid | 307-55-1 | C11F23COOH | PFDoDA |
| Perfluoro tridecanoate | 862374-87-6 | C12F25COO- | PFTTrDA- | Perfluoro tridecanoic acid | 72629-94-8 | C12F25COOH | PFTTrDA |
| Perfluoro tetradecanoate | 365971-87-5 | C13F27COO- | PFTeDA- | Perfluoro tetradecanoic acid | 376-06-7 | C13F27COOH | PFTeDA |

| | | | | | | | |
|--|-------------|-------------|----------|--------------------------------------|-------------|-------------|---------|
| Perflurooctane sulfonamide | 754-91-6 | C8H2F17NO2S | PFOSA | Perflurooctane sulfonamide | 754-91-6 | C8H2F17NO2S | PFOSA |
| 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoate | 122499-17-6 | C4F11COCOO- | HFPO-DA- | Hexafluoropropylene oxide dimer acid | 13252-13-6 | C6F11O3H | HFPO-DA |
| 6:2 Fluorotelemer sulfonate | 27619-97-2 | C8H4F13SO3- | 6:2 FTS- | 6:2 Fluorotelemer Sulfonic Acid | 27619-97-2 | C8H4F13SO3H | 6:2 FTS |
| Ammonium 4,8-Dioxa-3H-perfluoro nonanoate | 958445-44-8 | C7H5F12NO4 | ADONA- | 4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid | 919005-14-4 | C7H2F12O4 | DONA |

Formes linéaires et ramifiées

Certains PFAS, et notamment le PFOA, présentent de nombreux isomères de constitution. Chaque isomère de constitution est identifié par un numéro CAS spécifique.

Les valeurs limites sont définies dans le présent document par rapport à l'isomère de constitution linéaire.

Pour les PFAS présentant potentiellement un mélange d'isomères linéaires et ramifiés, les laboratoires rapportent les concentrations pour la somme des isomères de constitution. **C'est cette somme des isomères linéaires et ramifiés qui doit être interprétée par l'expert, et qui doit être comparée à la valeur limite établie pour l'isomère linéaire.**

4) Valeurs limites

4.1) eaux souterraines

Les concentrations en PFAS dans les eaux souterraines, **à l'exclusion du TFA**, doivent être interprétées sur base de 2 calculs de somme.

Les valeurs limites VLnappe pour ces sommes sont basées sur les normes européennes - European Drinking Water Directive (2020/2184) - transcrites dans le Code de l'Eau.

- Somme des PFAS (20) : **0,1 µg/l ;**
- Somme des PFAS quantifiables : **0,5 µg/l.**

Toute substance dont la concentration est supérieure à la limite de rapportage atteinte par le laboratoire agréé doit être reprise dans le calcul des sommes. Ce n'est donc pas la LoQ de 10 ng/l par composé fixée par la norme WAC/IV/A/025 qui est prise en compte, mais bien la limite de rapportage reprise dans le certificat d'analyse du laboratoire agréé.

La somme des PFAS quantifiables est calculée pour l'ensemble des PFAS quantifiés par la méthode analytique WAC/IV/A/025. **Si des composés supplémentaires sont quantifiés par une autre méthode spécifique, par exemple une analyse du 6 :2 FTOH, leurs concentrations doivent également être prises en compte dans la somme des PFAS quantifiables.**

En ce qui concerne le TFA, la DAS recommande de ne pas l'inclure dans la somme des PFAS quantifiables dans l'eau souterraine. La DAS recommande une valeur signal spécifique pour le TFA de 2,2 µg/l. Cette valeur, déterminée par le RIVM

(Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu), a été recommandée comme valeur guide par le Conseil Scientifique Indépendant (CSI) PFAS le 20 août 2024 et est appliquée par le SPW ARNE comme valeur guide pour la surveillance de la qualité des eaux de distribution.

En cas de dépassement de cette valeur signal, l'expert est invité à prendre contact avec la DAS. Il est à noter qu'une valeur limite est en cours de détermination, et que la valeur signal de 2,2 µg/l sera remplacée une fois la valeur limite définie.

4.2) sol

Aucune norme européenne n'a été définie, ou n'est en cours d'élaboration, pour le sol.

A ce jour, aucune valeur limite n'est proposée pour la somme des PFAS dans le sol. Il y a donc lieu de considérer les concentrations polluant par polluant.

La règle de base pour la valeur limite sol (VL sol) est de prendre la valeur minimale entre la VLH (valeur limite pour la protection de la santé humaine) et la VLN (valeur limite pour la protection des eaux souterraines – risque de lessivage).

Ces valeurs limites spécifiques sont les suivantes :

I. PFOS, PFOA, PFDA, PFHxS, PFNA : valeurs limites déterminées conformément aux protocoles mis en place pour l'ensemble des PNN. Ces valeurs sont déclinées pour les 5 types d'usages pour la VLH et ont été calculées au moyen du logiciel S-Risk.

II. 15 PFAS additionnels

PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFBS, PFHpS, PFDS, PFOSA, 6:2 FTS, 8:2 FTS, HFPO-DA (GenX)

Pour ces PFAS, une VLH et une VLN uniques sont proposées. Ces valeurs sont basées sur le travail réalisé par l'Etat de Hawaii (USA) en décembre 2022³. En effet, suite à une analyse approfondie des systèmes normatifs nationaux et internationaux par la SPAQuE, il s'agit du système normatif jugé le plus adéquat et le plus complet à ce jour, permettant d'accéder à des Valeurs Limites pour 15 composés en plus de PFOS, PFOA, PFDA PFHxS et PFNA (source : ITRC, July 2021, recueil des valeurs limites réglementaires dans le monde).

La VLH est unique et correspond à un scénario « unrestricted land use » (soit l'équivalent d'un scénario résidentiel – « *considered adequate for residential housing, schools, medical facilities, day-care centers, parks and other sensitive uses* »). La VLN est également unique et tient compte d'une source d'eau potable ainsi que d'une décharge de cette eau souterraine dans un système hydraulique de surface localisé à une distance inférieure à 150 m.

³ Interim Soil and Water Environmental Action Levels (EALs) for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs), State of Hawaii, December 29, 2022

A terme, ces PFAS seront réévalués en fonction des protocoles PNN, si toutefois les données toxicologiques et physico-chimiques pour ces composés sont disponibles et sont jugées suffisamment robustes.

- III. Pour le **solde des PFAS** pour lesquels aucune valeur limite n'est proposée, il est recommandé d'établir le double de la limite de rapportage (LR) comme valeur limite pour chaque composé considéré individuellement. Cette LR est fixée à 0,5 µg/kg MS pour les paramètres quantifiables (cfr section 2.6). La LR sera plus élevée pour les paramètres indicatifs.

L'expert doit revenir vers le laboratoire agréé en cas de limite de rapportage supérieure à cette valeur.

- IV. Règle additionnelle : si un calcul de valeur limite aboutit à une valeur limite inférieure à la limite de rapportage, alors cette valeur limite est fixée à la limite de rapportage.

- V. Les valeurs limites pour le TFA sont en cours de détermination. Aucune valeur transitoire n'est fournie. En cas de concentration supérieure à la limite de rapportage pour le TFA dans le sol, l'expert est invité à contacter la DAS.

- VI. Les valeurs limites sont arrondies à un chiffre décimal, en cohérence avec les données analytiques.

L'ensemble des valeurs limites est résumé dans le tableau ci-dessous en [µg/kg MS].

| N° CAS* | Nomenclature | VLH unrestricted land use | VLH (Type I - usage naturel) | VLH (Type II - usage agricole) | VLH (Type III - usage résidentiel) | VLH (Type IV - usage commercial / récréatif) | VLH (Type V - usage industriel) | VLN | VL sol |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---|--|---|--|----------|------------------------------------|
| Points d'attention | | | | | | | | | |
| - Unité : [µg/kg MS] | | | | | | | | | |
| - LR = limite de rapportage | | | | | | | | | |
| 375-22-4 | PFBA | 4800 | - | - | - | - | - | 99 | 99 |
| 2706-90-3 | PFPeA | 510 | - | - | - | - | - | 3,1 | 3,1 |
| 307-24-4 | PFHxA | 630 | - | - | - | - | - | 3,3 | 3,3 |
| 375-85-9 | PFHpA | 25 | - | - | - | - | - | 0,3 | 0,3 0,5 (LR) |
| 335-67-1 | PFOA (isomère linéaire) | - | 2236 | 0,8 | 30,9 | 2236 | 2163 | 0,5 | 0,5 |
| - | PFOA total | Idem PFOA linéaire | | | | | | | |
| 375-95-1 | PFNA | - | 315,8 | 0,1 | 3,4 | 315,8 | 1818 | 0,6 | 0,6 (0,1 0,5 pour type II (LR)) |
| 335-76-2 | PFDA | - | 79,6 | 0,1 | 1,5 | 79,7 | 244,3 | 0,1 | 0,1 0,5 (LR) |
| 2058-94-8 | PFUnDA | 6,3 | - | - | - | - | - | 4,5 | 4,5 |
| 307-55-1 | PFDoDA | 8,4 | - | - | - | - | - | 1.00E+09 | 8,4 |
| 72629-94-8 | PFTTrDA | 8,4 | - | - | - | - | - | 1.00E+09 | 8,4 |
| 376-06-7 | PFTeDA | 84 | - | - | - | - | - | 1.00E+09 | 84 |
| 67905-19-5 | PFHxDA | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 375-73-5 | PFBS | 380 | - | - | - | - | - | 3,1 | 3,1 |
| 2706-91-4 | PFPeS | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 355-46-4 | PFHxS (isomère linéaire) | - | 315,8 | 0,2 | 2,3 | 315,8 | 1903 | 0,4 | 0,4 (0,2 pour type II) 0,5 (LR) |
| - | PFHxS total | Idem PFHxS linéaire | | | | | | | |
| 375-92-8 | PFHpS | 13 | - | - | - | - | - | 4,1 | 4,1 |
| 1763-23-1 | PFOS (isomère linéaire) | - | 1493 | 0,4 | 21,5 | 1493 | 2964 | 1,0 | 1,0 (0,5 (LR) pour type II) |
| - | PFOS total | Idem PFOS linéaire | | | | | | | |
| 68259-12-1 | PFNS | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 335-77-3 | PFDS | 13 | - | - | - | - | - | 13 | 13 |
| 79780-39-5 | PFDoDS | - | - | - | - | - | - | - | 1 |

| | | | | | | | | | |
|-------------|----------------------------|-----------------------|---|---|---|---|---|-------|------------------------------|
| 754-91-6 | PFOSA (isomère linéaire) | 15 | - | - | - | - | - | 50000 | 15 |
| - | PFOSA total | Idem PFOSA linéaire | | | | | | | |
| 31506-32-8 | MePFOSA (isomère linéaire) | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| | MePFOSA total | Idem MePFOSA linéaire | | | | | | | |
| 4151-50-2 | EtPFOSA (isomère linéaire) | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| - | EtPFOSA total | Idem EtPFOSA linéaire | | | | | | | |
| 2355-31-9 | MePFOSAA | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 2991-50-6 | EtPFOSAA | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 757124-72-4 | 4:2 FTS | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 27619-97-2 | 6:2 FTS | 490 | - | - | - | - | - | 120 | 120 |
| 39108-34-4 | 8:2 FTS | 490 | - | - | - | - | - | 120 | 120 |
| 678-41-1 | 8:2diPAP | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 120226-60-0 | 10:2 FTS | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 13252-13-6 | HFPO-DA - GenX | 3,8 | - | - | - | - | - | 0,01 | 0,01 0,5 (LR) |
| 919005-14-4 | DONA | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 646-83-3 | PFECHS | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 30334-69-1 | PFBSA | | | | | | | | 1 |
| 68298-12-4 | MePFBSA | | | | | | | | 1 |
| 41997-13-1 | PFHxSA | | | | | | | | 1 |
| 16517-11-6 | PFODA | | | | | | | | 2 * LR (paramètre indicatif) |
| 57677-95-9 | 6:2 diPAP | | | | | | | | 2 * LR (paramètre indicatif) |
| 943913-15-3 | 6:2/8:2 diPAP | | | | | | | | 2 * LR (paramètre indicatif) |
| 159381-10-9 | MePFBSAA | | | | | | | | 2 * LR (paramètre indicatif) |
| 749786-16-1 | PFUnDS | | | | | | | | 2 * LR (paramètre indicatif) |
| 791563-89-8 | PFTrDS | | | | | | | | 2 * LR (paramètre indicatif) |

4.3) Eaux de surface

Dans certains cas de figure, l'expert est amené à contrôler la qualité des eaux de surface.

Il est recommandé, pour les mesures d'eaux de surface, de réaliser des campagnes d'analyses synchrones et de procéder à des mesures de débit.

Cours d'eau

Une norme européenne est en cours d'élaboration pour les eaux de surface.

Dans l'attente de la finalisation de cette norme, il est recommandé de procéder à l'analyse des PFAS (24), pressentis pour être repris dans cette norme, tels que listés dans le tableau de la section 2.1.

La somme des PFAS (24) peut être comparée à la valeur guide de 0,1 µg/l.

Rejets

L'analyse des rejets industriels peut être utile pour :

- Identifier un risque de pollution du sol et de l'eau souterraine. En effet, si le rejet présente des concentrations significatives en PFAS, cela peut signifier un risque de pollution du sol par l'activité en place ;
- En cas de cours d'eau dégradé par des PFAS, évaluer si ce cours d'eau est pollué par des rejets et/ou une dispersion des pollutions du sol et de l'eau souterraine.

Aucune valeur guide n'est recommandée pour l'interprétation des concentrations en PFAS dans les rejets. En effet, les normes de rejet sont calculées spécifiquement par la Direction des Eaux de Surface pour chaque établissement.

5) Etudes décret sols

5.1) Etude d'orientation

Phase 1 – étude préliminaire

Une activité identifiée comme à risque pour les PFAS n'implique pas nécessairement des investigations.

Par contre, elle implique obligatoirement, au stade de l'étude préliminaire, une analyse détaillée répondant aux critères suivants :

- I. Analyse des activités historiques et actuelles au droit du terrain : les activités peuvent-elles mener à un risque de relargage de PFAS dans l'environnement : sol/eau souterraine/eaux de surface/air ?

- II. Y a-t-il, ou y a-t-il eu, des exercices incendie au droit du terrain ? Si oui, l'expert doit démontrer si des mousses avec PFAS ont été utilisées ou non.
- III. Y a-t-il, ou y a-t-il eu, des systèmes d'extinction incendie au droit du terrain (bidons émulseurs, sprinklage, ...) ? Si oui, l'expert doit démontrer si ces systèmes utilisent des mousses avec PFAS ? Si oui, est ce que ces systèmes peuvent entraîner un risque de relargage de PFAS dans l'environnement ?
- IV. Y a-t-il, ou y a-t-il eu, des incendies au droit du terrain ? Si oui, est ce que les services pompiers ont utilisés des mousses avec PFAS ? Un document d'attestation des pompiers doit être fourni.

Si l'expert ne peut pas démontrer l'absence de risques liés aux PFAS pour chacune de ces étapes, alors des analyses du sol et/ou de l'eau souterraine sont requises.

Phase 2 : Investigations

La valeur limite pose le diagnostic de la pollution. Toute concentration en PFAS supérieure à une valeur limite doit être considérée comme une pollution.

Il sera souvent pertinent d'employer une stratégie dérogatoire pour l'investigation des PFAS suite au comportement de ces substances, mais également en regard des couts d'analyses.

Une visite de terrain approfondie est cruciale, en particulier pour les sources potentielles de pollution liées à l'utilisation des mousses d'extinction, afin d'établir le comportement d'écoulement des mousses d'extinction lors des exercices/incidents, afin d'établir les zones d'écoulement et les exutoires et de placer les investigations au droit des SPP : zones de réception des écoulements, bassin d'orage, STEP, ...

La surface d'infiltration et de lessivage dans le sol peut être assez limitée mais, une fois la nappe d'eau souterraine atteinte, le panache de dispersion dans l'eau souterraine peut être assez large. Dès lors, en cas de présence d'une nappe d'eau superficielle, il est recommandé de privilégier en phase d'orientation les investigations dans cette nappe d'eau superficielle, à plus forte raison si la localisation des sources potentielles de pollution n'est pas clairement définie. Les investigations dans le sol sont complémentaires et visent les sources potentielles de pollution précisément localisées.

Il convient également d'établir un modèle conceptuel du site tenant compte des cibles santé humaine/environnement prioritaires suivantes :

- Zone résidentielle
- Nappe d'eau souterraine exploitable
- Captage d'eau destiné à la distribution, et/ou zone de prévention de captage
- Cours d'eau
- Parcelles agricoles
- Zone naturelle protégée

Si des cibles prioritaires sont clairement identifiées, il est recommandé dès l'étude d'orientation de procéder à des prélèvements et analyses au droit de ces cibles : cours d'eau traversant le terrain (prélèvement amont/aval), captage d'eau à proximité immédiate hydrogéologique, ...

Cette approche permettra à l'expert de se prononcer sur la détection d'un risque pour la santé humaine et pour l'environnement dès l'étude d'orientation, et de recommander des mesures de suivi afin de mieux définir ce risque, voire des mesures de suivi pour gérer ce risque en urgence.

5.2) Etude de caractérisation

L'expert doit viser une délimitation de l'ensemble des pollutions. Toutefois, son plan d'investigations doit être orienté risques, en regard des cibles prioritaires définies dans la section 5.1). La délimitation doit être précise pour un usage sensible du sol, comme des parcelles agricoles ou résidentielles. Elle peut être moins précise pour un usage moins sensible, comme une exploitation industrielle.

La valeur limite est le critère par défaut de délimitation des pollutions. Toutefois, dans certaines situations, l'expert pourrait être amené à proposer un autre critère de délimitation. L'expert devra alors proposer un argumentaire détaillé, qui fera l'objet d'une validation par la DAS.

Si l'expert démontre que la pollution du sol en PFAS est liée à la qualité du remblai, et non à une tache de pollution, il peut retenir une stratégie CAR1 conformément au GREC, et définir des concentrations représentatives sur base de la méthodologie « remblai » (pour autant que les PFAS quantifiés ne soient pas considérés comme volatils).

5.3) Prise en compte des risques de contamination des échantillons et des potentiels bruit de fond/pollutions extérieures

5.3.1) Prélèvement des échantillons

La réalisation des forages et le prélèvement des échantillons de sol doivent être faits de manière à éviter toute contamination de l'échantillon avec un matériau contenant des PFAS.

Des recommandations provisoires ont été définies par le laboratoire de référence de l'ISSEP en décembre 2024 et sont reprises ci-dessous. Il est demandé aux experts et laboratoires de prendre en compte ces recommandations dans la mesure du possible.

Recommandations générales

Vérifiez auprès du fournisseur ou sur la base d'analyses si le matériel que vous utilisez pour l'échantillonnage risque de contenir des PFAS. La présence de PFAS n'induit pas nécessairement un risque de contamination des échantillons, mais certains plastiques sont plus à risques que d'autres, notamment les LDPE ou PEBD (polyéthylène basse densité) et le PTFE (polytétrafluoroéthylène ou Teflon™) qui sont à proscrire.

Vêtements de pluie, de sécurité et autres

Aucune restriction n'est imposée concernant les éléments de protection individuels et les vêtements de pluie. Il y a toutefois lieu de prendre les précautions suivantes :

- Éviter le contact direct des EPI et des vêtements de protection avec l'échantillon et le matériel de prélèvement qui pourrait entrer en contact avec l'échantillon (acier, pots, ...)
- Éviter que l'eau de pluie ne s'écoule à travers les vêtements vers l'échantillon ;
- Ne pas laver les vêtements avec un assouplissant ;
- Seuls les gants non poudrés sont autorisés (nitrile) ;
- Dans la mesure du possible, les opérateurs de terrain n'utilisent aucun des produits suivants lors de la journée de prélèvement : cosmétiques, hydratants, crème pour les mains, crèmesolaire, anti-moustique, produits connexes.

Éléments de refroidissement

L'utilisation d'éléments de refroidissement (« pains de glace ») est autorisée dans les conditions suivantes :

- Utiliser uniquement des éléments de refroidissement durs (les éléments de refroidissement flexibles (cold pack, dispositif avec liquide de refroidissement) présentent un risque plus élevé de fissuration ;
- Les éléments de refroidissement ne présentent aucune fuite.

Matériel neutre et propre

Le matériel de prélèvement doit être composé de matériaux neutres (acier inoxydable de préférence) et non recouvert par un revêtement (peinture, coating, ...).

Pour le nettoyage du matériel, utiliser de l'eau de distribution et des détergents sans PFAS. L'utilisation de Deconex® n'est pas autorisée.

Échantillonnage de matériaux solides

Lors du prélèvement, il est recommandé d'éviter tout contact direct avec l'échantillon, y compris avec les gants. Il est donc nécessaire d'utiliser un outil nettoyé pour prélever l'échantillon.

Lors du remplissage des pots, les matériaux échantillonnés peuvent être placés dans des gouttières ou sur des films plastiques en PEHD pour autant qu'ils ne soient pas endommagés.

Échantillonnage des eaux souterraines

Pour l'échantillonnage d'eaux souterraines, les recommandations de la méthode P4 s'appliquent.

Etant donné que les tuyaux de prélèvement sont fréquemment en LDPE, ils peuvent influencer le résultat en PFAS. L'ISSeP recommande d'utiliser des flexibles en PVC de qualité alimentaire et des raccords en silicone pour l'élément « mou » qui passe dans le tourniquet de la pompe péristaltique. Ces tuyaux sont à remplacer entre chaque prélèvement. Par ailleurs, il est proscrit de les laisser en place dans l'ouvrage entre les prélèvements.

Concernant les pompages profonds, il est très difficile d'exclure complètement la présence de certains composés douteux dans la ligne de pompage. L'ISSeP recommande dès lors de vérifier chaque ligne de pompage avec la réalisation d'un blanc. Celui-ci devra être renouvelé si des aménagements sont réalisés sur la ligne ou si des résultats douteux sont obtenus au terme d'un prélèvement.

Lors de l'échantillonnage passif d'eau (souterraine), vous ne pouvez utiliser que des échantillonneurs passifs dont il a été démontré qu'ils ne laissent pas de PFAS au-dessus de la LOQ dans l'échantillon d'eau. Il est également recommandé de réaliser un blanc préalablement à la campagne pour s'en assurer.

Conservation des échantillons

La conservation et le transport des échantillons doivent être réalisés dans des contenants inertes au PFAS. Les recommandations suivantes s'appliquent donc :

- Lors de l'échantillonnage de sol ou de sédiment, utilisez du verre de couleur foncée, du PP ou du PEHD ou un revêtement (PVC) ou du PEHD (pas de doublure en Téflon™) ;
- Lors de l'échantillonnage des eaux souterraines, utilisez du PP ou du PEHD et un capuchon avec incrustation en PP ou en PEHD. Le verre brun est déconseillé.

Toutefois, il est important de préciser que les directives de conservation et de stockage des échantillons décrites dans la procédure P1 s'appliquent pleinement. Il appartient donc au laboratoire d'analyse de vous fournir des pots et flacons inertes aux PFAS.

Remarque liée à l'utilisation de bentonite

Une étude réalisée aux USA a mentionné le risque de contamination lié à l'utilisation de bentonite pour les piézomètres, plus exactement les granulés de bentonite enduits (*Radford et al., Determining the presence of PFAS in coated bentonite pellets, SAME*). Grâce à l'aide de certains experts agréés, qui se reconnaîtront à la lecture de cette

information, il a pu être démontré que la majeure partie des bentonites utilisées en Belgique ne sont pas contaminées.

5.3.2) Prise de blancs

Vu les nombreux risques de contamination des échantillons et les limites de quantification très faibles des analyses quantitatives, il est recommandé d'utiliser des blancs pour toutes les études Décret Sols, afin d'éviter une surestimation du risque environnemental.

Un blanc de terrain est au minimum recommandé. Il s'agit d'un contenant de référence qui accompagne les opérations de prélèvement de polluant afin de déterminer si une contamination est survenue lors de l'échantillonnage ou pendant le transport.

Le blanc de terrain doit être amené et manipulé sur le site d'échantillonnage, puis rapporté au laboratoire comme un échantillon. Les contenants de blancs de terrain doivent donc être ouverts sur le terrain, pendant environ la même période que les contenants d'échantillons lors du prélèvement. Ils doivent toujours accompagner les autres contenants, avant, pendant et après l'échantillonnage, ainsi qu'au retour des échantillons au laboratoire.

Pour chaque campagne de prélèvement d'eau souterraine, un contenant de référence est rempli d'eau purifiée et des agents de préservation appropriés. Etant donné que ce blanc inclut le test de la ligne de pompage d'eau, l'eau purifiée devra transiter par cette ligne. Ce blanc est réalisé une seule fois préalablement à la campagne. Un nouveau blanc doit être réitéré uniquement si des modifications sont apportées (changement des matériaux des tubes, changement de pompe, ...).

Pour chaque campagne de prélèvements de sol, un contenant de référence est rempli d'un échantillon de matière neutre (matériau garanti sans PFAS, par exemple du sable lavé) dans les mêmes conditions que les prélèvements de sol.

5.3.3) Bruit de fond/pollutions extérieures

Le prélèvement d'échantillons de sol et/ou d'eau souterraine en dehors des zones d'impacts présumés est pertinent. Il permet d'évaluer :

- Si des pollutions originaires de l'extérieur du terrain migrent vers le terrain ;
- S'il existe un bruit de fond supérieur aux limites de quantification, voire aux valeurs limites.

Un projet de détermination du bruit de fond en PFAS pour la Wallonie devrait être initié en 2025.

5.4) Etude de risques

5.4.1) Volet santé humaine

L'expert procède à une étude simplifiée des risques en comparant les concentrations représentatives aux VLH.

En cas de dépassements des VLH, une étude détaillée des risques est requise. Cependant, l'utilisation du logiciel S-Risk n'est actuellement possible que pour le PFOS, PFOA, PFDA, PFHxS et PFNA.

De manière pragmatique, l'étude des risques peut être réalisée premièrement pour le PFOA, PFOS, PFDA, PFHxS et PFNA pour lesquels l'expert dispose de données suffisantes pour réaliser l'étude de risques :

- 1) Si l'étude de risques conclut à une menace grave, l'expert peut choisir d'étendre cette conclusion aux autres PFAS présentant des dépassements de valeurs limites ;
- 2) Si l'étude de risques conclut à l'absence de menace grave pour le PFOA, PFOS, PFDA, PFHxS et PFNA, mais que d'autres PFAS présentent des dépassements de valeurs limites, alors un complément d'étude de risques sera requis.

Des analyses complémentaires sont possibles :

- Pour les usages de type II et III, analyse de légumes et/ou de produits animaliers produits sur place (viande, œuf, ...) ;
- Pour l'usage de type I, analyse dans le biote.

En ce qui concerne le risque d'inhalation, les PFAS actuellement quantifiés par la méthode CMA/3/D ne sont pas considérés comme volatils. Seule une famille de PFAS est identifiée à ce jour comme volatile – les fluorotélomères alcools (FTOH), et singulièrement le 6:2 FTOH et le 8:2 FTOH – substances qui sont transformées microbiologiquement en PFAS perfluorés stables et non volatils. Selon le document technique « OECD PFAS Fact Cards » p59/104, le 6 :2 FTOH et le 8 :2 FTOH sont dégradés rapidement en perfluorés stables dans le sol (en conditions aérobies). Vu la biodégradation rapide des composés, des analyses d'air du sol ne sont pas recommandées à ce stade. Toutefois, ce raisonnement ne peut être appliqué si l'expert a connaissance d'une pollution significative en FTOH dans le sol ou l'eau souterraine.

5.4.2) Volet santé humaine - Observations spécifiques pour les usages de type II et III

A. Considérations techniques

Concernant le transfert sol/plante, il a été observé que plus la chaîne C-F est longue, moins le composé semble s'accumuler dans la plante, ceci selon une pente différente pour les composés carboxyliques et sulfoniques. Ainsi, pour un légume donné, en l'absence de BCF pour le PFDA (C₁₀HF₁₉O₂), c'est le BCF du PFOA (C₈HF₁₅O₂) qui a été retenu, selon une approche conservatoire.

Concernant le transfert sol/animaux, il a été observé le phénomène inverse : plus la chaîne C-F est longue, plus le composé semble passer dans la viande. Ceci explique que la VL_H agricole du PFDA soit très faible (0,08 µg/kg MS) car le risque associé est lié à 94% à l'ingestion de viande et de lait.

Pour les VLH type II (usage agricole), trois éléments sont à retenir lors du MCS :

- La consommation de viande de bœuf, viande de mouton, beurre et lait provenant de l'élevage au droit du terrain est prise en compte par défaut ;
- La consommation d'œufs de poule n'est pas prise en compte par défaut ;
- La consommation de viande de porc et de volaille n'est pas intégrée dans S-Risk®.

Pour les VLH type III (usage résidentiel), la consommation d'œufs de poule n'est pas prise en compte par défaut.

En cas de mise sur le marché, les teneurs obtenues pour les produits animaliers doivent être comparées aux valeurs réglementaires européennes (règlement n°2022/2388 du 7 décembre 2022) et les obligations établies par l'Agence Fédérale pour la Sécurité de la Chaîne Alimentaire (AFSCA) doivent être respectées : <https://favv-afsca.be/fr/faq-pfas>.

B. VLH de type II

L'exposition par la consommation de produits d'élevage local représente l'exposition principale pour les chaînes fluoro-carbonées les plus longues.

Suite à ce constat, 2 types de VLH ont été calculées pour le type II, que l'expert peut prendre en compte dès le stade de l'ESR-SH :

- VLH « scénario agricole standard », prenant en compte toutes les voies d'exposition du scénario agricole ;
- VLH « scénario agricole sans production animale ».

Pour le calcul de cette VLH « scénario agricole sans animaux/lait à consommer », l'option « intake via locally meat and milk » est décochée dans l'onglet scénario de S-RISK®, ce qui revient donc à supprimer la voie d'exposition par ingestion de viande et de lait.

| Unité [$\mu\text{g}/\text{kg MS}$] | VLH « scénario agricole standard » | VLH « scénario agricole sans production animale » |
|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| PFOA | 0,77 | 13,72 |
| PFOS | 0,38 | 8,44 |
| PFDA | 0,08 | 0,72 |
| PFNA | 0,05 | 1,43 |
| PFHxS | 0,20 | 0,85 |

La prise en compte de cette VLH dans une étude de risque amène l'expert à évaluer la nécessité de la mesure de sécurité suivante : interdiction de production de viande et de lait à des fins de consommation humaine. Cela ne signifie pas qu'il ne peut pas y avoir des animaux au droit du terrain mais ces animaux ne doivent pas être destinés à la consommation humaine, que ce soit leur viande ou leur lait.

C. Prise en compte de la consommation d'œufs de poule produits au droit du terrain

Les VLH de type II et de type III ne tiennent pas compte de la présence d'un poulailler. La prise en compte de cette voie d'exposition pourrait mener à des VLH plus faibles.

L'évaluation des risques prédictive liée à la consommation d'œufs n'est pas réalisable avec le logiciel S-Risk® en raison de BTF non consolidés.

Cette évaluation pourrait être considérée suite à l'acquisition de concentrations en PFAS dans les œufs, via des mesures directes sur ces derniers. Ces résultats d'analyses sont alors encodés dans S-Risk® :

- Dans l'onglet « scénario », créer un scénario adapté et sélectionner la voie « Intake via locally produced eggs » (cette voie d'exposition est disponible pour les scénarios agricole et résidentiel mais non activée par défaut) ;
- Dans l'onglet « Concentrations », fenêtre « animal product », encoder les concentrations mesurées dans les œufs, pour évaluer l'exposition de l'auto-

consommateur (éleveur/habitant en usage de type II ou habitant en usage de type III).

Aucun protocole d'échantillonnage et d'analyse et aucune recommandation spécifique n'existe actuellement pour la caractérisation des œufs autoproduits. **En conséquence, l'expert souhaitant réaliser ces mesures doit prendre contact avec la DAS pour une validation préalable du mode opératoire.**

Si cette voie d'exposition n'est pas prise en compte dans l'étude de risques, la mesure de sécurité suivante doit être appliquée : interdiction de consommation d'œufs produits au droit du terrain.

5.4.3) Volet lessivage

L'expert peut dans un premier temps procéder à un ajustement des VLN selon la méthodologie du GRER pour autant que les données utilisées soient validées (Koc, COT du sol, ...).

En cas de dépassement de la VLN ou de la VLN ajustée, une menace grave de lessivage doit être considérée.

Ce constat peut toutefois être relativisé sur base d'un argumentaire pertinent s'appuyant sur la situation environnementale et les données acquises pour l'eau souterraine, conforté le cas échéant par des tests de lessivage.

Pour ces tests, les protocoles d'analyses de l'OVAM peuvent être mis en œuvre (selon la référence : « Bepaling van de uitloogbaarheid van PFAS uit bodem en bodemmaterialen – Code van Goede Praktijk 21.02.2024 », OVAM). A noter toutefois que les protocoles proposés, standardisés pour les métaux et HAP, ne sont pas totalement adaptés pour les PFAS et qu'une mise à jour du « compendium » pour l'analyse du lessivage des PFAS est programmée en 2025 par le VITO et l'OVAM. Une mise à jour du CWEA sera envisagée sur cette base également en 2025.

Dans l'attente de cette mise à jour, les recommandations suivantes sont à prendre en compte pour la réalisation des tests de lessivage en laboratoire :

- Seuls les tests en agitation sont recommandés (les tests sur colonne sont à éviter) ;
- Les échantillons de sol ne doivent pas être séchés/déshydratés pour réaliser le test de lixiviation. Les tests seront donc à effectuer sur les échantillons tels qu'ils auront été reçus par le laboratoire. Si le sol prélevé est relativement sec, il ne sera pas nécessaire de l'humidifier et il sera considéré utilisable tel quel. En termes de prélèvement et de conditionnement, il n'y a pas d'implications particulières, les échantillons seront prélevés tel quel ;
- Les matériaux utilisés lors de l'échantillonnage, du transport et des tests doivent être exempts de PFAS ;

- Les récipients du test d'agitation doivent être en verre, polypropylène ou HDPE et les bouchons en PP ou HDPE ;
- Un échantillon blanc de matériel est à réaliser par campagne de prélèvements. Ce blanc de matériel correspond à un test d'agitation à blanc avec les équipements et le matériel utilisés pour la campagne d'analyse. Celui-ci vise à vérifier l'absence de libération de PFAS par les équipements et matériaux utilisés lors du test d'agitation.

Le nombre d'échantillons à prélever est défini selon les modalités du tableau 4 du GREC :

| | Surface de l'impact en PFAS (en m ²) | | | | |
|---|--|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | 0-1000 | 1000-5000 | 5000-10000 | 10000-50000 | 50000-100000 |
| Nombre d'échantillon à soumettre au test de lessivage | 1/(500m ²) | 2+1/(2500m ²) | 4+1/(5000m ²) | 6+1/(10000m ²) | 11+1/(50000m ²) |

Les méthodes analytiques suivantes sont recommandées :

- Analyse du sol : CMA/3/D (attention, analyse obligatoire pour chaque échantillon soumis à un test de lessivage. En effet, l'expert va *a priori* prélever des échantillons de sol dans des zones qu'il a identifiées comme polluées. Toutefois, ces analyses sont néanmoins requises pour une meilleure interprétation des résultats des tests de lessivage) ;
- Analyse de l'éluat WAC/IV/A/025.

Les résultats des tests de lessivage (concentrations dans l'éluat) sont comparés aux valeurs limites pour les eaux souterraines.

5.4.4) Volet dispersion

De manière pragmatique, l'évaluation de la dispersion peut être réalisée en première approche avec les outils simplifiés du GREC :

- Sans et avec considération de temps pour le PFOA, PFOS, PFDA, PFHxS et PFNA pour lesquels l'expert dispose de données suffisantes pour réaliser l'évaluation ;
- Avec considération du temps (pour les autres PFAS) en estimant le temps de parcours avec l'équation de Darcy.

Si une menace grave ne peut être exclue sur base de ces outils simplifiés, la procédure d'évaluation des risques de dispersion peut être poursuivie en s'appuyant sur des données plus spécifiques de terrain (monitoring de l'eau souterraine, propriétés du polluant, ...) qu'il y aura lieu de faire valider à l'administration.

5.5) Projet d'assainissement

Sur base des retours d'expérience en Belgique et en Europe, les techniques actuellement éprouvées sont les suivantes :

- Sol
 - o Excavation et traitement *ex situ* ou *on site* (physico-chimique ou thermique) ;
 - o Confinement/encapsulation ;
- Eau souterraine
 - o Pump & treat (charbon actif et/ou résines ; osmose inverse) ;
 - o Confinement / barrière réactive ;
- o Eau de Surface
 - o Traitement par charbon actif et/ou résines.

Il existe d'autres techniques en cours de développement, mais ces dernières ne sont pas encore appliquées en Belgique à grande échelle à la connaissance de la DAS. Les experts peuvent se référer à des rapports techniques, comme par exemple les rapports 8/24 et 5/21 du Concaawe <https://www.concaawe.eu/>

Il est possible de combiner des techniques de traitement et de confinement, voire de ne réaliser que du confinement. Attention toutefois aux mesures de monitoring associées au confinement, qui peuvent à long terme générer un coût très important.

La DAS est ouverte à toute discussion technique relative au dimensionnement de la variante d'assainissement, quelle que soit la technique envisagée, mais après approbation de l'étude de caractérisation/étude combinée.

6) Données PFOS / PFOA / PFDA / PFHxS / PFNA

Il est à noter qu'il est prévu en 2025 la réalisation d'une mise à jour des VTR du PFOA, PFOS, PFDA, PFNA et PFHxS par le Comité VTR. Dès lors, les sections suivantes sont vouées à être adaptées.

Ces 5 substances sont pré-encodées dans S-Risk, et l'ensemble des données toxicologiques et physico-chimiques sont reprises dans les « substance data sheets » mises en ligne <https://www.s-risk.be/documents.html>. Les substances data sheet pour le PFHxS et le PFNA seront mises en ligne début 2025.

Les informations reprises ci-dessous visent à fournir des explications supplémentaires quant à la sélection de certaines données spécifiques.

L'IARC (2017) prend en considération deux études épidémiologiques relatives à l'exposition professionnelle (par inhalation) au PFOA. L'étude de Steenland et Woksie (2012) n'est pas exploitable directement pour calculer un facteur de réponse cancérigène car l'exposition est établie sur base de la concentration sérique en PFOA. L'étude de Raleigh et al. (2014), ne conclut pas à l'existence d'une association entre les effets critiques observés et l'exposition au PFOA (en l'occurrence son sel d'ammonium [3825-26-1]). Toutefois, l'IARC (2017) considère que dans cette étude, le cancer de la vessie est associé à l'exposition au PFOA (sel d'ammonium) sur base tant de l'incidence que de la mortalité bien qu'aucun de ces paramètres ne conduise au calcul d'un *hazard ratio* significatif.

Au vu des processus industriels mettant en oeuvre ces composés, il n'est pas aisé d'établir dans les études épidémiologiques la distinction entre exposition au PFOS et PFOA.

L'US-EPA (2016a), dans un *Health advisory* PFOA pour l'eau de boisson non repris dans IRIS, propose un OSF de $0,07 \text{ (mg/kg}\cdot\text{j)}^{-1}$ sur base de l'étude de Butenhoff (2012) analysant les tumeurs dans les cellules de Leydig chez le rat mâle. L'analyse (US-EPA BMDS) se base sur une BMDL04 HED et conduit apparemment à un OSF de $0,02 \text{ (mg/kg}\cdot\text{j)}^{-1}$ (sic). SPAQuE sélectionne la valeur la plus précautionneuse de $0,07 \text{ (mg/kg}\cdot\text{j)}^{-1}$.

Selon SPAQuE, le caractère cancérigène du PFOS n'est pas établi sur des données aussi solides que celles disponibles pour le PFOA. L'US-EPA (2016b) ne calcule d'ailleurs pas d'estimateur quantitatif du risque à l'instar de celui calculé pour le PFOA.

Un mécanisme d'action passant par une activation PPAR γ a été suggéré pour le PFOA et dans une moindre mesure pour le PFOS. SPAQuE estime, en première estimation, pouvoir utiliser l'estimateur quantitatif (OSF) proposé pour le PFOA pour le PFOS.

En l'absence de proposition d'IUR et au vu de l'inadéquation des données épidémiologiques, SPAQuE procède à une dérivation voie à voie à partir de l'OSF du PFOA calculé par l'US-EPA (2016). SPAQuE considère dans une approche précautionneuse que la biodisponibilité par voie respiratoire n'est pas inférieure à celle par voie orale et qu'en outre il n'y a pas d'effet de premier passage pulmonaire ni de *portal-of-entry effects*.

$$0,07 \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}\cdot\text{j}} \right]^{-1} \times \frac{20 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{j}} \right]}{70 \left[\text{kg} \right]} = 0,02 \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right]^{-1}$$

La VTR respiratoire sans seuil des deux composés s'établit à $0,02 \text{ (mg/m}^3\text{)}^{-1}$.

Effets non cancérigènes

L'approche par défaut ne renvoie aucune VTR relative à la voie respiratoire. De prime abord, il semble qu'il n'existe que des données relatives à des expositions professionnelles.

Le TCEQ (2011) propose des *long-term* ESL de 0,01 µg/m³ (PFOS) et 0,005 µg/m³ (PFOA) basées sur les limites d'exposition professionnelle allemandes MAK (DFG, 2018) de 0,01 mg/m³ (PFOS) et 0,005 mg/m³ (PFOA). Au niveau belge, l'A.R. du 11 mars 2002 n'établit qu'une VLEP pour le sel d'ammonium du PFOA [3825-26-1] à 0,01 mg/m³.

La dérivation des VLEP MAK en VTR respiratoires (Pirard, 2016 ; US-NY DEC, 2001) conduit à des VTR respiratoires de 1,19 10⁻⁵ mg/m³ pour le PFOA et 2,38 10⁻⁵ mg/m³ pour le PFOS. Ces valeurs qui sont de l'ordre de grandeur de celles du TCEQ sont retenues par SPAQuE. En l'absence d'autres informations, SPAQuE considère arbitrairement que ces valeurs sont développées à partir d'un effet systémique.

Conclusions : En 2019, les VTR retenues pour le PFOA et le PFOS sont :

PFOA

VTR orale systémique sans seuil : 0,07 (mg/kg.j)⁻¹ (US-EPA 2016) ;
VTR respiratoire systémique sans seuil : 0,02 (mg/m³)⁻¹ (dérivation voie à voie) ;
VTR orale systémique à seuil : 3 10⁻⁶ mg/kg.j (ATSDR 2018) ;
VTR respiratoire systémique à seuil : 1,19 10⁻⁵ mg/m³ (dérivation VLEP).

PFOS

VTR orale systémique sans seuil : 0,07 (mg/kg.j)⁻¹ (US-EPA 2016 du PFOA) ;
VTR respiratoire systémique sans seuil : 0,02 (mg/m³)⁻¹ (dérivation voie à voie) ;
VTR orale systémique à seuil : 2 10⁻⁶ mg/kg.j (ATSDR 2018) ;
VTR respiratoire systémique à seuil : 2,38 10⁻⁵ mg/m³ (dérivation VLEP).

Ces VTR sont susceptibles d'être revues prochainement, notamment en regard de la révision du danger cancérigène du PFOA et PFOS en novembre 2023.

Références

- ANSES, 2017. Avis de l'ANSES relatif à l'évaluation des risques sanitaires d'alkyls per- et polyfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine. Saisine n°2015-SA-0105. Paris, France.
- Arrêté royal du 11 mars 2002 relatif à la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail (MB 14.3.2002, Ed. 2; erratum M.B. 26.6.2002, Ed. 2).
- ATSDR, 2018. Toxicological Profile for Perfluoroalkyls. Draft for Public Comment. Atlanta, USA.
- Buck et al., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7(4):513-541.
- Butenhoff et al., 2012. Chronic dietary toxicity and carcinogenicity study with ammonium perfluorooctanoate in Sprague-Dawley rats. *Toxicology* 298(1-3):1-13.

- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), 2018. List of MAK and BAT Values. Permanent Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area. Report 54. Wiley-VCH / DFG. Bonn Allemagne.
- EU-ECHA, Base de données de l'inventaire "Classification & Labelling".
- IARC, 2017. Some Chemicals Used as Solvents and in Polymer Manufacture. Volume 110. Lyon, France.
- OECD/UNEP, 2013. Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs). Paris, France.
- Pirard et al., 2016. A Simple Tiered Methodology for the Determination of Ambient Air Quality Guidelines. CLEAN Soil, Air, Water. 44(5): 464-473
- Raleigh KK et al., 2014. Mortality and cancer incidence in ammonium perfluorooctanoate production workers. Occup Environ Med. 71(7):500-6

6.2) VTR PFDA

L'acide perfluorodécanoïque (PFDA) [335-76-2] dénommé selon la nomenclature IUPAC *2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonadecafluorodécanoic acid* est un acide carboxylique perfluoré (Figure 1.)

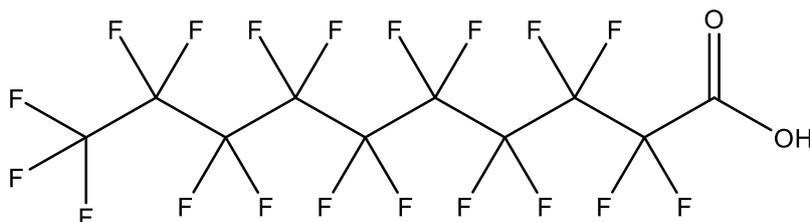


Figure 1. Acide perfluorodécanoïque

Le PFDA est ajouté à la liste des substances extrêmement préoccupantes depuis le 12 janvier 2017 sur base de sa toxicité sur la reproduction et de sa biopersistance (ECHA, 2016).

Effets sans seuil - cancérogénicité

Le PFDA est classé H351 par l'ECHA (ECHA, 2023) sans qu'aucune institution n'ait à notre connaissance établi d'OSF ou d'IUR. Faute de données brutes, nous recommandons l'usage de l'OSF du PFOA [335-67-1] tel que déterminé par l'OEHHA en 2019 à savoir $143 \text{ (mg/kg}\cdot\text{j)}^{-1}$ (OEHHA, 2019). Cette valeur n'est pas celle actuellement reprise dans la BD PNN pour le PFOA qui repose actuellement sur l'analyse de l'US-EPA (2016).

Effet à seuil et toxicocinétique

Du point de vue toxicocinétique, les paramètres des acides carboxyliques perfluorés varient avec la longueur de la chaîne fluorocarbonée. L'augmentation de la longueur de la chaîne implique une augmentation de la demi-vie d'élimination et une réduction de la clairance totale (Dzierlenga, 2020; Ohmori, 2003).

Nous n'avons pas identifié d'étude toxicologique après exposition chronique au PFDA. La TCEQ établit des VTR pour différents congénères des PFAS (TCEQ, 2016). La TCEQ base son approche sur celle développée par l'US-EPA pour le PFOA et le PFOS (US-EPA, 2009). L'US-EPA introduit une correction UF_{A-TK} basée sur le rapport de clairance (Cl) animal-homme (équation 1).

$$UF_{A-TK} = \frac{Cl_{animal}}{Cl_{Homme}}$$

Equation 1

Cette approche relevant du concept de Chemical-Specific Adjustment Factors (CSAFs) est légitime (Lipscomb et Ohanian, 2007). Toutefois, ni l'US-EPA, ni la TCEQ ne dispose des valeurs humaine et animale de clairance. Cette dernière est donc estimée sur base de la relation entre clairance, constante d'élimination et volume de distribution (équation 2).

$$Cl = Ke \times Vd = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \times Vd$$

Equation 2

Le facteur UF_{A-TK} se calcule donc comme suit (équation 3)

$$UF_{A-TK} = \frac{t_{1/2\text{ Homme}}}{t_{1/2\text{ animal}}} \times \frac{Vd_{animal}}{Vd_{Homme}}$$

Equation3

Toutefois, les auteurs ne disposant pas des volumes de distribution spécifiques aux espèces considérées, ils posent l'hypothèse d'une égalité des volumes de distribution. L'équation utilisée par l'US-EPA se simplifie donc à l'équation 4 (avec $Vd_{animal} = Vd_{homme}$). Cette simplification conduit à une expression de l' UF_{A-TK} qui ne correspond plus aux recommandations usuelles à savoir l'usage d'un rapport de clairance ou de Surface Sous la Courbe (SSC / AUC).

$$UF_{A-TK} = \frac{t_{1/2\text{ Homme}}}{t_{1/2\text{ animal}}}$$

Equation 4

Le facteur UF_{A-TK} ainsi calculé pour le PFOA pour un rongeur est de 81. La TCEQ étend ce facteur au PFDA. SPAQuE ne peut actuellement pas évaluer l'impact de l'absence de prise en considération des volumes de distribution.

La TCEQ établit sa VTR en comparant l'étude de Kawashima (Kawashima, 1995) qui est une étude subaiguë (1 semaine) analysant les impacts hépatiques (enzymatiques

et macroscopiques (poids)) avec celle de Harris et Birnbaum (Harris et Birnbaum, 1989). Cette dernière est une étude de toxicité du développement menée chez la souris C57Bl/6N.

L'étude de Kawashima et al. ne présentant pas de NOAEL chiffré pour l'augmentation du poids du foie (effet critique), la TCEQ estime un NOAEL à 1,2 mg/kg·j. Faute d'informations complémentaires, SPAQuE suppose que ce NOAEL doit correspondre à un niveau d'exposition correspondant à une contamination de la nourriture à hauteur de 0,0025% (p/p) en PFDA (consommation journalière de nourriture d'un rat : 18 g ; poids de l'animal 0,350 kg). Ce choix est compatible avec les données présentées dans la publication. La TCEQ identifie et sélectionne ce NOAEL. La VTR (*provisional RfD*) calculée sur base d'un UF global de $8,1 \cdot 10^4$ est de $1,5 \cdot 10^{-5}$ mg/kg·j. SPAQuE souligne que l'UF global ne devrait pas, selon l'US-EPA, dépasser la valeur de 10^4 pour une RfD (US-EPA, 2002).

Dans l'étude de Harris et Birnbaum, les souris sont exposées par gavage durant les jours 10 à 13 de la gestation aux doses de 0,25 ; 0,5 ; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0 et 32,0 mg/kg·j et durant les jours 6 à 15 de la gestation aux doses de 0,03; 0,1 ; 0,3; 1,0; 3,0; 6,4 et 12,8 mg/kg·j. Sur base du LOAEL de Harris et Birnbaum (0,1 mg/kg·j pour une diminution du poids fœtal), la TCEQ calcule une VTR (*provisional RfD*) de $4,1 \cdot 10^{-6}$ mg/kg·j avec UF global de $2,43 \cdot 10^4$. SPAQuE ne peut expliquer l'origine de l'ensemble des UF utilisés.

La TCEQ sélectionne la VTR établie sur base de l'étude de Kawashima et al. alors que cette VTR est plus élevée que celle déduite sur base de l'étude de Harris et Birnbaum.

SPAQuE préfère se limiter à une analyse classique des données de reprotoxicité de Harris et Birnbaum. Sur base du LOAEL de 0,1 mg/kg·j et tenant compte d'une correction allométrique **pondérale** pour la composante toxicocinétique de l'UFA (UFA-TK), des facteurs d'incertitude UFA-TD (2,5), UFH (10) et UFL (10), la VTR orale systémique à seuil s'établit à $2,6 \cdot 10^{-4}$ mg/kg·j. SPAQuE n'applique pas de correction pour la durée d'exposition dans le cadre des études de reprotoxicité et considère bien cette VTR comme se rapportant à une exposition chronique (Kimmel et Kimmel, 1994).

Conclusions

Les VTR sélectionnées en janvier 2023 sont :

VTR orale sans seuil systémique (OSF) : $143 \text{ (mg/kg·j)}^{-1}$ (OEHHA, 2019 pour le PFOA)

VTR respiratoire sans seuil systémique (IUR) : $41 \text{ (mg/m}^3\text{)}^{-1}$ (dérivation voie à voie)

VTR orale à seuil systémique chronique : $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mg/kg·j}$ (SPAQuE, 2023 sur base de Harris et Birnbaum, 1989)

VTR respiratoire à seuil systémique chronique : $9,1 \cdot 10^{-4}$ mg/m³ (dérivation voie à voie)

Ces VTR sont susceptibles d'être revues dans le cadre d'une révision globale des PFAS.

Références

- Dzierlenga AL, et al. (2020). Toxicokinetics of perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorodecanoic acid (PFDA) in male and female Hsd:Sprague dawley SD rats following intravenous or gavage administration. *Xenobiotica*. 50 (6): 722-732.
- ECHA (European Chemical Agency) (2016). Nonadecafluorodecanoic (PFDA) and its sodium and ammonium salts EC Number: 206-400-3, -, 221-470-5 CAS Number: 335-76-2, 3830-45-3, 3108-42-7
- ECHA (European Chemical Agency). Classification and Labelling Inventory. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database>. Accédé en 2023.
- Harris MW et Birnbaum LS (1989). Developmental toxicity of perfluorodecanoic acid in C57BL/6N mice. *Fundam Appl Toxicol*. 12 (3): 442-8.
- Kawashima Y, et al. (1995). Characterization of hepatic responses of rat to administration of perfluorooctanoic and perfluorodecanoic acids at low levels. *Toxicology*. 99 (3): 169-78.
- Kimmel CA et Kimmel GL (1994). Risk assessment for developmental toxicity in: *Developmental Toxicology* K. C. B.-S. J (Eds). Raven Press, New-York,
- Lipscomb JC et Ohanian EV (2007). *Toxicokinetics and risk assessment Informa Healthcare New York*.
- OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) (2019). Notification Level Recommendations: Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in Drinking Water
- Ohmori K, et al. (2003). Comparison of the toxicokinetics between perfluorocarboxylic acids with different carbon chain length. *Toxicology*. 184 (2-3): 135-40.
- TCEQ (Texas Commission on Environmental Quality) (2016). Perfluoro Compounds (PFCs) (<https://www.tceq.texas.gov/downloads/toxicology/pfc>).
- US-EPA (US-Environmental Protection Agency) (2016). Drinking Water Health Advisory for Perfluorooctanoic Acid (PFOA), EPA 822-R-16-005. Washington USA.
- US-EPA (US-Environmental Protection Agency) (2002). A Review of the Reference Dose and Reference Concentration Processes
- US-EPA (US-Environmental Protection Agency) (2009). Provisional Health Advisories for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)

6.3) VTR et BTF/BCF pour le PFHxS et PFNA

Les paragraphes suivants décrivent les choix opérés concernant les VTR et les BCF/BTF retenus pour le PFNA (CAS n°375-95-1) et le PFHxS (CAS n°355-46-4). En regard de l'évolution des connaissances sur les PFAS, les valeurs retenues (BCF/BTF, VTR...) sont vouées à être adaptées à court terme, et ce, pour améliorer la robustesse des données utilisées. De plus, une mise à jour des VTR du PFHxS et du PFNA sera effectuée en 2025.

Choix des VTR

Les VTR ont été recherchées par SPAQuE en mai 2024 selon le protocole PNN (et non le protocole VTR).

Les VTR relevées par SPAQuE sont décrites dans le tableau suivant.

| Substances | Base de données | Niveau de la base de données | VTR orale à seuil systémique (mg/kg.j) |
|------------|------------------------------|------------------------------|--|
| PFNA | EFSA (EU Pesticides et PPDB) | Niveau 1 | 6,3E-07 |
| | US EPA (IRIS et HHBP) | Niveau 1 | 7,0E-09 |
| | ATSDR | Niveau 1 | 3,0E-06 |
| | Santé Canada | Niveau 2 | 2,19E-06 |
| PFHxS | EFSA (EU Pesticides et PPDB) | Niveau 1 | 6,3E-07 |
| | US EPA (IRIS et HHBP) | Niveau 1 | 4,0 E-10 |
| | ATSDR | Niveau 1 | 2,0E-05 |
| | ANSES | Niveau 2 | 4,0E-03 |

Au regard des BD de niveau 1, il apparaît que seule la VTR orale de l'EFSA (2020) peut être retenue pour le PFNA et le PFHxS car celles de l'ATSDR correspondent à une exposition sub-chronique et celles de l'US-EPA sont encore provisoires. Cette VTR a été établie par l'EFSA à partir d'une étude épidémiologique. L'effet critique est une diminution de la réponse immunitaire lors de la vaccination contre la diphtérie et le tétanos. Le point de référence a été choisi à un niveau de 17,5 ng/mL dans le sérum des enfants de 1 an (BMDL10). Cette valeur a été utilisée dans un modèle PBPK qui traduit les effets critiques en dose journalière, chez les adultes à l'origine. Le modèle a été ajusté et a permis d'aboutir à une dose maternelle de 0,63 ng/kg.j. L'EFSA précise que l'accumulation des PFAS sur le temps est importante et la TWI de 4,4 ng/kg.semaine se veut de protéger les adultes et enfants.

La VTR orale de 0,63 ng/kg.j a donc été sélectionnée pour le PFNA et pour le PFHxS.

Aucune VTR respiratoire n'est disponible, dès lors, elle a été établie sur base d'une dérivation voie à voie à partir de la VTR orale de 0,63 ng/kg.j. Ce calcul a conduit à une **VTR inhalation à seuil systémique de 2,21 10⁻⁶ mg/m³.**

Choix des BCF/BTF

Dans un souci de lisibilité, les BCF/BTF retenus ne sont pas fournis dans le présent document mais seront décrits dans les « Substance Data Sheet » des PFAS qui seront disponibles fin de l'année 2024 sur le site internet de l'outil S-Risk®.

Le PFNA et PFHxS sont 2 composés non volatils ($V_p < 1 \text{ Pa}$) mais ils ont tendance à s'accumuler dans la chaîne alimentaire. Les études d'exposition par l'alimentation montrent que les aliments principaux contribuant à l'exposition sont : le poisson, les fruits et les oeufs (EFSA, 2020). Ce sont donc les paramètres permettant d'évaluer le transfert dans les aliments (et non ceux repris dans le modèle de transfert de l'air du sol vers l'air intérieur) qui sont les paramètres sensibles dans le modèle d'exposition.

Sur les nombreuses publications traitant des teneurs en PFAS dans les aliments (légumes, viande, lait), peu d'articles indiquent les teneurs dans les sols permettant d'établir des facteurs de transfert (BCF) ou ces derniers sont élaborés par famille et non par composé PFAS individuel.

Transfert sol/plante - BCF

Le transfert sol/plante diminue au fur et à mesure que le composé PFAS a une chaîne C-F plus longue (Liu, 2019 et Eun, 2020) tandis que la tendance inverse s'observe pour le transfert dans la viande et le lait (Vestergren, 2013).

Lors de la recherche des coefficients de transfert sol/plante (BCF), un certain nombre de publications ont été écartées car elles comportent bien des analyses dans les légumes et fruits mais aucune information quant à la concentration dans les sols n'est disponible, y compris dans le « Supporting Information ».

Les publications de Liu (2019) et Zhang (2020) reprennent bien toutes les données nécessaires dans le « Supporting Information » mais ne sont pas présentées de manière exploitable (pas d'indication de l'échantillon de sol correspondant à l'échantillon de céréales). Elles n'ont pas été retenues à ce stade.

Les travaux de Gobelius (2016) sont axés sur les arbres et autres plantes non comestibles (fougères) et n'ont pas été retenus.

A ce stade, les données de BCF ont donc été extraites des publications de Blaine (2013), Blaine (2014), Lasee (2019), Krippner (2015), Moshfeghi (2015) et Navarro (2017).

A partir des « Supporting Information » (reprenant les données brutes de concentrations dans les sols et dans les légumes), les BCF ont été recalculés. Les résultats obtenus sont corrects pour les publications de Blaine (2013), Blaine (2014) et Lasee (2019). Mais les BCF recalculés ne correspondent pas aux valeurs indiquées dans le rapport de Moshfeghi (2015).

En l'absence de données pour de nombreux légumes, l'approche proposée est légèrement différente de celle du VITO en 2020 pour le PFOA et le PFOS. Au lieu de calculer une moyenne (sur 2 ou 3 valeurs) et de l'appliquer à toute la famille, le BCF maximal retenu pour le légume d'une famille a été appliqué à toute la famille, du fait de la rareté des données. Cette approche est précautionneuse.

Etant donné que le PFHxS présente un nombre de carbone inférieur à celui du PFOS, il a été évité de retenir des BCF du PFOS (sauf pour la pomme de terre) pour le PFHxS car ce choix n'est pas précautionneux.

Transfert animaux - BTF

Deux publications seulement permettent d'obtenir des BTF de manière transparente : Vestergren (2013) et Kowalczyk (2013).

A partir des « Supporting Information » (reprenant les données brutes de concentrations dans les aliments consommés par les animaux et dans les différentes parties de l'animal et le lait), les BTF ont été recalculés. Les résultats obtenus sont corrects pour ces 2 publications et sont donc retenus.

Références :

Blaine A. et al (2013). Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids : field and greenhouse studies. *Environmental Science and Technology*-2013,47,14062-14069

Blaine A. et al (2014). Perfluoroalkyl acid distribution in various plant compartments of edible crops grown in biosolids-amended soils. *Environmental Science and Technology* 2014, 48, 7858-7865

EFSA (2020). Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal* 2020; 18(9):6223

Eun H. et al (2020). Evaluation of perfluoroalkyl substances in field-cultivated vegetables. *Chemosphere*. 239 (2020) 124750

Felizeter S. et al. (2021). Uptake of perfluorinated alkyl acids by crops : results from a field study. *Env. Sci. Processes Impact*, 2021, 23, 1158

Ghisi R. et al (2019). Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants : A review. *Environmental Research* 169 (2019) 326-341

Gobelius L. (2016). Uptake of per and polyfluoroalkyl substances by plants. Degree project. Swedish University of Agricultural Sciences.

Kowalczyk J. et al (2013). Absorption, distribution and milk secretion of the perfluoroalkyl acids PFBS, PFHxS, PFOS and PFOA by dairy cows fed naturally contaminated feed. *Journal of Agric. Food. Chem.* 2013, 61, 2903-2912

Krippner J. et al (2015). Accumulation potentials of perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) and perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA) in maize (zea mays). *J. Agric. Food. Chem.*, 2015, 63, 3646-3653

Lasee S. et al (2019). Plant uptake of per and polyfluoroalkyl acids under a maximum bioavailability scenario. *Environmental Toxicology and Chemistry*. Volume 38, Number 11 pp2497-2502, 2019

Liu Z. et al (2019). Multiple crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl substances around a mega fluorochemical industrial park, China : implication for planting optimisation and food safety. *Environmental International* 127 (2019) 671-684

Moshfeghi M. (2015) The Bioavailability of perfluoroalkyl substances (PFASs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil to *Eisenia fetida* and *cucurbita pepo*. Swedish University of Agricultural Sciences.

Navarro I. et al (2017). Uptake of perfluoroalkyl substances and halogenated flame retardants by crop plants grown in biosolids-amended soils. *Environmental Research* 152 (2017) 199-206

Vestergren R. et al (2013). Bioaccumulation of perfluoroalkyl acids in dairy cows in a naturally contaminated environment. *Env. Sci. Pollut. Res.*

Zhang M. et al (2020). Bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in vegetables from the largest vegetable production base of China. *Environment International* 135 (2020) 105347

6.4) Sélection des Paramètres physicochimiques pour les PFAS

Deux paramètres critiques ont fait l'objet de discussions entre experts du Groupe Technique Polluants Non Normés (GT-PNN) : le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) et la constante de Henry (H).

Selon le VITO (2021) dans sa documentation spécifique à l'évaluation des risques liés aux PFOS et PFOA avec l'outil S-RISK FL/BR (à l'usage de la Flandre et de Bruxelles), le K_{ow} est introduit dans S-RISK® pour que le modèle puisse tourner, mais n'est pas utilisé dans les calculs des Valeurs Limites.

La mesure expérimentale du K_{ow} pour les perfluoroalkyls et de manière plus générale pour les surfactants est un défi analytique (Hodges et al., 2019). Pour les molécules amphiphiles (comme les PFAS), l'utilisation du K_{ow} par S-Risk® doit donc être évitée. Cela peut être réalisé en considérant une non-dissociation de la substance et en encodant nécessairement des données expérimentales pour le K_{oc} , le BCF, le BTF, le K_p .

Pour le PFOA et le PFOS, pour la constante de Henry (H), en l'absence de données pertinentes sur le comportement attendu de ces molécules, la constante de Henry est calculée sur base de l'approximation V_p^*M/S (Verschuren, 1996).

La constante de Henry identifiée pour le PFDA [335-76-2] dans la publication de Sander (Sander, 2015) n'est pas retenue car cette valeur serait applicable à la seule forme non-ionisée de la molécule. Sur base des recommandations de l'ISSeP (2023), la constante de Henry est également calculée sur base de l'approximation V_p^*M/S (Verschuren, 1996).

Références

Hodges G, et al. (2019). A comparison of log Kow (n-octanol–water partition coefficient) values for non-ionic, anionic, cationic and amphoteric surfactants determined using predictions and experimental methods. *Environmental Sciences Europe*. 31 (1):

Sander R (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 15 (8): 4399-4981.

ISSeP (2023). Consolidation des Valeurs limites proposées pour les Polluants non normés – PFOA et PFOS. Rapport n°00471/2023. Mars 2023.

Verschuren K (1996). *Handbook of environmental data on organic chemicals* Van Nostrand Reinhold

VITO (2021). S-Risk substance data sheets PFOS & PFOA (consulté en février 2023) [https://s-risk.be/sites/srisk/files/downloads/7_substance%20data%20sheets%20PFOS%20PFOA%20ENG_v1_2021-01-04.pdf].

6.5) Sélection des VL_{nappe} - valeurs limites pour les nappes

Ces données sont fournies à titre d'information. En effet, ces valeurs individuelles ne sont pas directement utilisées pour l'élaboration des valeurs limites pour les eaux souterraines, qui suivent uniquement la directive européenne (cfr section 4.1.). Elles sont uniquement utilisées pour le calcul de la VLN.

Elles sont également utiles pour la stratégie « détergents », comme valeurs limites pour les détergents anioniques.

| PFAS | Valeur paramétrique eau potable Wallonie (Annexes XIV et XXXI Code de l'Eau) - µg/L | Norme d'assainissement Flandre (AGF 14/12/2007) - µg/L | Norme d'intervention Bruxelles-Capitale (Arrêté du 8/10/2015) - µg/L | Valeur limite eau potable OMS (2017) - µg/L | Valeur d'intervention Pays-Bas tableau 1 (2013) - µg/L | Valeur limite EPA (MCL)- µg/L | Valeur limite OEHHA (NL) - µg/L | Valeur limite US-EPA dans l'eau du robinet - µg/L |
|-------|---|--|--|---|--|-------------------------------|---------------------------------|---|
| PFOA | - | - | - | - | 5.1E-03 | - | - | - |
| PFOS | - | - | - | - | 6.5E-03 | - | - | - |
| PFDA | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PFHxS | - | - | - | - | - | 0.01 | 0.002 | 0.39 |
| PFNA | - | - | - | - | - | 0.01 | - | 0.059 |

| PFAS | Niveau indicatif de pollution grave Pays-Bas tableau 2 (2013) - µg/L | VTR orale (mg/kg.j) | ERU orale (mg/kg.j)-1 | Calcul VS_nappe ISSeP - méthodologie OMS (µg/L) | Calcul VS_nappe ISSeP sans seuil - méthodologie GRER C (µg/L) | VL _{nappe} retenue (µg/L) | Origine valeur limite eau potable | Dernière mise à jour de la valeur |
|-------|--|---------------------|-----------------------|---|---|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| PFOA | - | 3.0E-06 | 0.07 | 1.8E-02 | - | 0.018 | Calcul OMS | 2020 |
| PFOS | - | 2.0E-06 | 0.07 | 1.2E-02 | - | 0.012 | Calcul OMS | 2020 |
| PFDA | - | 2.6E-04 | 143 | 1.6 | 0.00042 | 0.00042 | Calcul OMS | 2023 |
| PFHxS | - | 6.3E-07 | - | 3.78E-03 | - | 0.01 | US EPA (MCL) | 2024 |
| PFNA | - | 6.3E-07 | - | 3.78E-03 | - | 0.01 | US EPA (MCL) | 2024 |