

Lignes directrices pour les PFAS pour les études décret sols

Mise à jour – SPAQuE/ISSeP/SPW ARNE – décembre 2023

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

Erratum 30/01/2024 – corrections apportées surlignées en vert

Table des matières

Lexique.....	2
1) Sources potentielles de pollution.....	3
1.1) Liste des activités présentant un risque de rejet de PFAS.....	3
1.2) Mousses anti-incendie AFFF	6
2) Méthodes analytiques	7
2.1) informations complémentaires méthode TF	8
2.2) informations complémentaires méthodes AOF/EOF.....	9
2.3) informations complémentaires méthode TOP	9
2.4) informations complémentaires limites de quantification	10
2.5) Interprétation des analyses AOF/EOF et des analyses TOP	11
2.6) Numéros CAS et nomenclature, formes acides et anioniques, formes linéaires et ramifiées.....	12
3) Valeurs limites	16
3.1) eaux souterraines	16
3.2) sol.....	17
4) Etudes décret sols	21
4.1) Etude d'orientation.....	21
4.2) Etude de caractérisation.....	22
4.3) Etude de risques	22
4.4) Projet d'assainissement.....	25
5) Données PFOS / PFOA / PFDA.....	25
5.1) VTR PFOA et PFOS.....	25
5.2) VTR PFDA	29
5.3) Sélection des Paramètres physicochimiques pour les PFAS.....	32

Lexique

- AFFF: « aqueous film forming foam »
- AOF: analyse « adsorbable organic fluorine »
- BD PNN : base de données diffusées 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
- MCS : modèle conceptuel du site
- PNN : polluant non normé (pas de valeurs seuil dans le décret sols)
- TF : analyse « total fluorine »
- 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) Sources potentielles de pollution

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

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	
Industrie de la galvanisation	Anti-brouillard (nébulisation, bains de chrome), en particulier dans l'industrie de transformation du chrome (mais aussi d'autres métaux)	Elevé	28.51.
Industrie textile	Traitement des textiles, cuir, imperméabilisation, pulvérisation Par exemple tapis, tissus d'ameublement, vêtements d'extérieur, chaussures	Elevé	17 + COV03.02
Industrie des semi-conducteurs	Utilisation de PFAS dans la production de cartes de circuits imprimés (produits/produits chimiques suspects : photoacide, revêtement antireflet, photoresist et fluide révélateur).	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	
Industrie de la photo	Dans l'industrie de la photo, des produits tels que des solvants, des pigments et des fluides de développement ont également été utilisés.	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	22.22

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	21.12
Industrie de la laque et de la peinture	Production de laque et de peinture à l'aide de PFAS	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	24.3
Fluides hydrauliques	PFAS en tant qu'additif aux fluides hydrauliques utilisés pour le remplissage et l'appoint de fluide depuis au moins 1970. Utilisation principale dans la construction et la maintenance d'avions.	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	
Fabrication de produits cosmétiques et d'agents de nettoyage	Principalement utilisé pour abaisser la tension superficielle ou prolonger la durée de vie des produits principalement cosmétiques	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	24.5
Industrie du plastique, caoutchouc, résines et adhésifs	Emploi ou réemploi de matières plastiques, caoutchouc, élastomères, résines et adhésifs synthétiques par des procédés exigeant des conditions particulières de température et de pression	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	24.17.02 + 63.12.11 + COV 16 + COV 17
Industrie des colles et gélatines	Fabrication de colles et gélatines	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	24.62
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 Utilisation de mousses en préventif lors de travaux + exercices incendie réguliers	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	63.12.15
Zones d'entraînement des pompiers (casernes, établissements industriels)	Utilisation régulière et à long terme de mousse contenant du PFAS	Elevé	Pas visé en tant que tel
Incendie	Utilisation de mousses contenant du PFAS	À évaluer suivant nature des mousses utilisées	Pas visé en tant que tel
Sites d'entraînement militaire et aérodromes	Lors de catastrophes et/ou d'exercices d'incendie	Elevé	Pas visé en tant que tel
Aéroports (aviation civile)	Lors de calamités et/ou d'exercices d'incendie	Elevé	Pas visé en tant que tel
Décharges, CET	Dégradation des matériaux dans les décharges (par exemple, textiles traités, papier), lessivage de la décharge	Elevé	
Installations de purification d'eau	Traitement de l'eau de l'industrie (STEP)	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	90.10
Usines d'incinération de déchets	Les PFAS sont dégradés mais potentiellement pas complètement, cela dépend notamment de la température de combustion	À évaluer suivant activités historiques/actuelles établissement	90.24.01

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 pompiers qui présentent le plus de risque pour les PFAS à ce jour. Ces

zones d'exercices concernent non seulement les services pompiers, mais également les entreprises.

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)

1.2) Mousses 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.

Pour les études décret sols, en cas d'incendie ayant eu lieu sur le terrain ou à proximité immédiate, l'expert doit analyser la qualité des mousses utilisées par les pompiers. 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 (The Interstate Technology and Regulatory Council, USA) est très utile pour déterminer si une mousse donnée contient des PFAS :

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

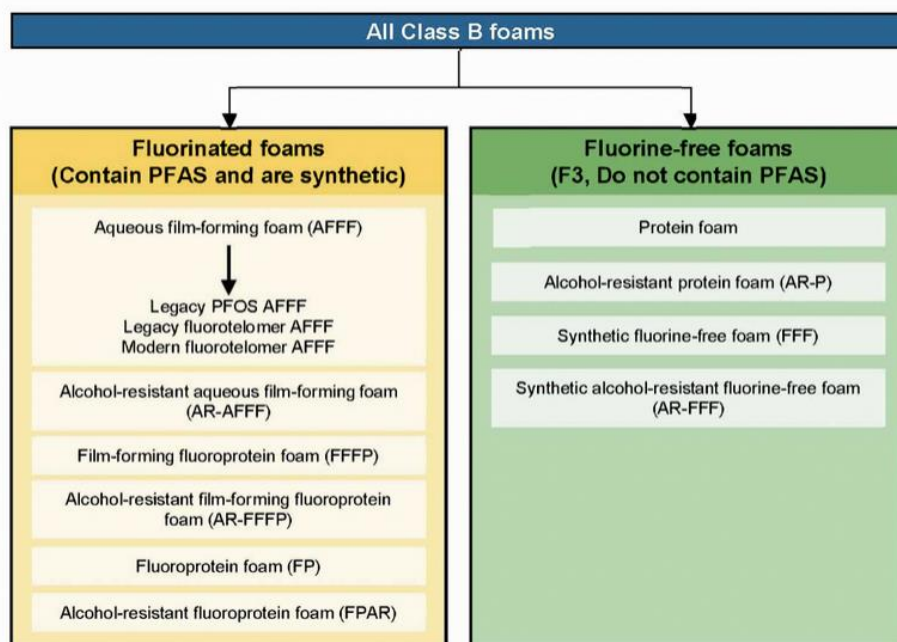


Figure 3-2. Types of Class B foams

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

2) Méthodes analytiques

La plupart des laboratoires agréés proposent des paquets PFAS sur base des recommandations de l'OVAM :

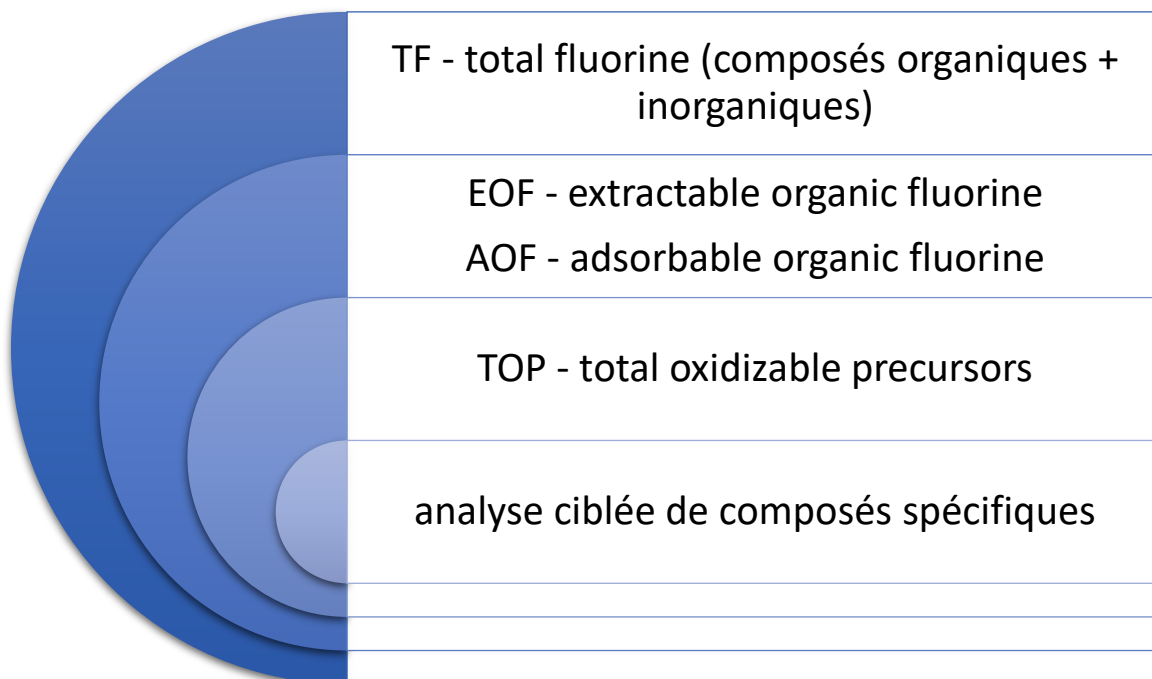
- sols : 34 paramètres quantitatifs + 6 paramètres indicatifs – CMA/3/D (versie Juli 2022)
- eaux souterraines : 34 paramètres quantitatifs + 9 paramètres indicatifs – WAC/IV/A/025 (versie December 2022)

A ce jour, la DAS recommande d'analyser les paramètres quantitatifs repris dans ces paquets d'analyse.

Toutefois, il n'est pas établi à ce jour que ces paquets soient suffisants pour investiguer les PFAS pour toutes les catégories d'activités à risque. C'est pourquoi la DAS recommande de procéder si nécessaire à des analyses complémentaires non spécifiques (TF, TOP et/ou AOF/EOF), afin de compléter la stratégie d'investigation.

Ces analyses non spécifiques ne doivent pas être réalisées pour tous les échantillons prélevés, mais doivent permettre 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 paquets d'analyse CMA.

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



2.1) 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)

2.2) informations complémentaires méthodes AOF/EOF

AOF

Principe : Méthode de dosage du fluor organique adsorbable (AOF) en milieu aqueux. L'échantillon est passé au travers d'une colonne d'extraction en phase solide (SPE) échangeuse d'anions faibles qui adsorbe les constituants fluorés. La résine est éluée avec une solution NaOH/CH₃OH. L'extrait est évaporé, reconstitué et peut être analysé par deux méthodes : par chromatographie d'ion de combustion (CIC) ou par spectrométrie moléculaire haute résolution en four graphite à source continue (HR-CS-GFMS : high resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry).

Applicabilité : Pour l'analyse des eaux. En eau de surface, la limite de quantification peut être influencée par la matière en suspension dans l'échantillon.

Référence : Pas de méthode normalisée

EOF

Principe : Méthode de dosage du fluor organique extractible (EOF) par extraction avec un solvant (comme pour la LC-MS/MS). 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 normalisée

2.3) informations complémentaires méthode TOP

Principe : Méthode développée par Houtz et Sedlak, la méthode TOP (Précurseurs Oxydables Totaux) permet le dosage des composés métabolisables '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

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

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. En comparant les résultats pré- et post essai TOP, la méthode par oxydation chimique permet de mettre en évidence les composés fluorés non dosés spécifiquement.

Interprétation : Les résultats étant dépendants de la méthode de préparation, en cas de comparaison des résultats entre différents labos, les conditions d'oxydation doivent être standardisées et les dilutions des échantillons doivent être similaires.

Les résultats doivent donc être interprétés avec prudence s'ils sont destinés à une évaluation du risque écologique ou du risque pour la santé.

Il s'agit néanmoins d'un outil utile pour mettre en évidence la contamination chronique par des composés PFAS au travers de processus de vieillissement biotiques ou abiotiques.

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

2.4) informations complémentaires limites de quantification

<i>LOQ</i>	<i>TOP</i>	<i>TF</i>	<i>AOF</i>	<i>EOF</i>
ESO/ESU (µg F/l)	0.01		1 - 10	
Lixiviats (µg F/l)	0.01		1	
Solides (µg 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.

Méthodes spécifiques

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 ISO 21675 :2019, référencée au sein de la BD PNN de la DAS, renseigne une limite du même ordre de grandeur. A titre de comparaison, le laboratoire SGS renseigne pour sa méthode (dérivée de la DIN 38407-42) une limite oscillant entre 0,3 et 2 ng/l, en fonction des composés. Une limite plus élevée de 10 ng/l peut être requise pour le HFPO-DA (GenX) dans l'eau souterraine (limite de rapportage OVAM).

En Flandre, pour les sols, la méthode CMA/3/D renseigne une limite de rapportage de 0,1 à 1 µg/kg MS. **En date du 30 janvier 2024, la limite de rapportage par composé, communiquée par les laboratoires agréés, est de 0,5 µg/kg MS.**

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

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

Analyses TOP

L'approche par analyses TOP est complémentaire de l'approche ciblée.

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 pourraient générer des perfluorés à chaîne 'raccourcie' par le processus d'oxydation.

Ces analyses ne peuvent être interprétées sans une analyse conjointe du « paquet quantitatif ».

Il n'y a aucun facteur de proportionnalité directe à chercher entre les résultats TOP et les analyses spécifiques de traceurs. Des résultats positifs en TOP ne sont donc indicatifs que de la présence d'autres composés que les composés traceurs, composés oxydables à chaîne plus longue.

Toutefois, les LoQ des analyses TOP sont actuellement assez élevées, ce qui peut être préjudiciable à l'interprétation des résultats.

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.

2.6) 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.

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

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 la BD PNN.

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 la BD PNN 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 qui doit être interprétée par l'expert, et qui doit être comparée à la valeur limite établie pour l'isomère linéaire.

3) Valeurs limites

3.1) eaux souterraines

Les concentrations en PFAS dans les eaux souterraines 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) : 100 ng/l ;**
- ➔ **somme des PFAS quantifiables : 500 ng/l.**

Toute substance dont la concentration est supérieure à la limite de quantification définie par la méthode d'analyse WAC/IV/A/025 doit être reprise dans le calcul des sommes.

La somme des PFAS quantifiables est calculée pour l'ensemble des PFAS quantifiés par la méthode analytique WAC/IV/A/025.

Les 20 PFAS à considérer pour la somme des PFAS(20) sont fixés par la Directive européenne et le Code de l'Eau et sont les suivants :

Acronymes	Numéro CAS
PFBA	375-22-4
PFPeA	2706-90-3
PFHxA	307-24-4
PFHpA	375-85-9
PFOA	335-67-1
PFNA	375-95-1
PFDA	335-76-2
PFUnDA	2058-94-8
PFDoDA	307-55-1
PFTTrDA	72629-94-8
PFBS	375-73-5
PFPeS	2706-91-4
PFHxS	355-46-4
PFHpS	375-92-8
PFOS	1763-23-1
PFNS	68259-12-1
PFDS	335-77-3
PFUnDS	749786-16-1
PFDoDS	79780-39-5
PFTTrDS	791563-89-8

3.2) sol

Des valeurs limites spécifiques ont été définies pour le PFOS, le PFOA et le PFDA.

Ces valeurs limites ont été déterminées conformément aux protocoles mis en place pour l'ensemble des PNN.

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, pour les études d'orientation et de caractérisation.

Pour un certain nombre de PFAS, une VLH et une VLN 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

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

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 16 composés en plus de PFOS, PFOA et PFDA (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.

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.

Pour le solde des PFAS pour lesquels aucune valeur limite n'est proposée, il est recommandé d'établir le double de la LoQ comme valeur limite pour chaque composé considéré individuellement.

Si une VL recommandée pour une substance donnée est inférieure à la LoQ fournie par le laboratoire agréé, alors il est recommandé de fixer cette VL spécifique à la LoQ.

L'expert doit revenir vers le laboratoire agréé en cas de limite de rapportage supérieure aux valeurs reprises au point 2.4.

L'ensemble des valeurs limites est résumé dans le tableau ci-dessous en [$\mu\text{g}/\text{kg MS}$].

N° CAS*	nomenclature	VLH unrestricted land use	VLH (type I)	VLH (type II)	VLH (type III)	VLH (type IV)	VLH (type V)	VLN	VLsol
Unité : [µg/kg MS]									
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	-	-	-	-	-	0,29	0,29
335-67-1	PFOA (isomère linéaire)	-	2236	0,77	30,94	2236	2163	0,51	0,51
-	PFOA total	Idem PFOA linéaire							
375-95-1	PFNA	3,8	-	-	-	-	-	1,1	1,1
335-76-2	PFDA	-	79,63	0,08	1,53	79,63	243,8	0,057	0,057 (LoQ)
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	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
375-73-5	PFBS	380	-	-	-	-	-	3,1	3,1
2706-91-4	PFPeS	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
355-46-4	PFHxS (isomère linéaire)	25	-	-	-	-	-	3,7	3,7
-	PFHxS total	Idem PFHxS linéaire							
375-92-8	PFHpS	13	-	-	-	-	-	4,1	4,1
1763-23-1	PFOS (isomère linéaire)	-	1493	0,38	21,52	1493	2964	0,98	0,98 (0,38 pour type II)
-	PFOS total	Idem PFOS linéaire							
68259-12-1	PFNS	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
335-77-3	PFDS	13	-	-	-	-	-	13	13
754-91-6	PFOSA (isomère linéaire)	15	-	-	-	-	-	50000	15

-	PFOSA total	Idem PFOSA linéaire							
31506-32-8	MePFOSA (isomère linéaire)	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
	MePFOSA total	Idem MePFOSA linéaire							
4151-50-2	EtPFOSA (isomère linéaire)	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
-	EtPFOSA total	Idem EtPFOSA linéaire							
2355-31-9	MePFOSAA	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
2991-50-6	EtPFOSAA	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
757124-72-4	4:2 FTS	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
27619-97-2	6:2 FTS	490	-	-	-	-	-	120	120
39108-34-4	8:2 FTS	490	-	-	-	-	-	120	120
678-41-1	8:2diPAP	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
13252-13-6	HFPO-DA - GenX	3,8	-	-	-	-	-	0,012	0,012 (LoQ)
919005-14-4	ADONA	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
646-83-3	PFECHS	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
16517-11-6	PFODA	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
79780-39-5	PFDodS	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
57677-95-9	6:2 diPAP	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
943913-15-3	6:2/8:2 diPAP	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
2806-24-8	FOSAA	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
57678-01-0	6 :2 PAP	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
57678-03-2	8 :2 PAP	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ
120226-60-0	10:2 FTS	-	-	-	-	-	-	-	2 * LoQ

*les numéros CAS indiqués sont ceux définis pour les formes acides des PFAS. Ils correspondent à ceux définis dans la CMA/3/D. Il semblerait néanmoins que l'Etat d'Hawaï ait travaillé avec les formes ioniques des composés pour l'établissement de ses valeurs.

4) Etudes décret sols

4.1) Etude d'orientation

La VL pose le diagnostic de la pollution : concentration en PFAS > VL = pollution du sol

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, 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.

4.2) 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 4.1). 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.

Il est recommandé à l'expert de prélever au moins un blanc pour le sol et l'eau souterraine en dehors des zones présumées d'impact.

La VL 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.

Un possible critère alternatif de délimitation est envisagé : s'il est constaté que les concentrations en certains PFAS donnés sont supérieures aux LoQ et éventuellement supérieures aux VLsol et/ou VLnappe, l'expert peut réaliser des investigations complémentaires en vue de la détermination d'une concentration de fond locale.

Attention pour cette détermination à prendre en compte pour le sol les éventuelles retombées atmosphériques liées à une activité industrielle donnée au droit ou à proximité immédiate du terrain.

Si une telle concentration de fond locale peut être calculée, alors l'expert peut substituer cette concentration de fond à la VL pour la délimitation des pollutions. Une analyse des risques sera toutefois requise.

4.3) Etude de risques

Il est à court terme planifié que le PFOA, PFOS et PFDA soient pré-encodés dans la version wallonne de S-Risk®. Les experts seront avertis dès que cette action sera réalisée. En attendant, il est recommandé aux experts de prendre contact avec le « helpdesk S-Risk » en cas de simulations spécifiques visant ces paramètres.

Il est recommandé de procéder à des analyses complémentaires pour l'étude de risques, et ce d'autant plus qu'une étude détaillée des risques pour la santé humaine avec le logiciel S-Risk n'est actuellement possible que pour le PFOS, PFOA et PFDA.

Ces potentielles analyses complémentaires sont les suivantes :

- 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 ;
- Analyses d'eau de surface ;
- Tests de lessivage.

De manière pragmatique, l'étude des risques peut être réalisée premièrement pour le PFOA, PFOS et PFDA 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 et PFDA, mais que d'autres PFAS présentent des dépassements de valeurs limites, alors un complément d'étude de risques sera requis.

Il est proposé d'attendre une délimitation complète de la pollution et une identification des PFAS problématiques, avant d'effectuer une demande d'avis PNN portant sur des PFAS spécifiques.

NB : 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). Une attention particulière sera accordée à ces substances en 2024. Toutefois, vu la biodégradation rapide des composés, des analyses d'air du sol ne sont pas recommandées à ce stade.

Observations spécifiques pour les usages de type II et III

- 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 ($C_{10}HF_{19}O_2$), c'est le BCF du PFOA ($C_8HF_{15}O_2$) 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) 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).

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

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.

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.

Il est recommandé pour une ER en situation actuelle, en cas de présence de poulailler, d'analyser les PFAS dans les œufs. Ces résultats d'analyses pourront être encodés dans S-Risk® (onglet « Concentrations », fenêtre « animal product ») pour évaluer l'exposition de l'éleveur auto-consommateur (éleveur en usage de type II ou habitant en usage de type III).

Si ces denrées sont amenées à être commercialisées, il faut veiller au respect des teneurs maximales fixées dans la directive européenne 1881/2006 mise à jour en 2023.

En l'absence de telles analyses en situation actuelle, ou en cas d'ER en situation projetée, il sera donc impossible de tenir compte de la voie d'exposition liée à la consommation d'œufs locaux. En conséquence, la mesure de sécurité suivante devra être évaluée par l'expert : interdiction de poulailler.

4.4) **Projet d'assainissement**

A ce stade, aucune recommandation n'est formulée en Wallonie sur les techniques d'assainissement spécifiques aux PFAS.

Un document technique est en cours d'élaboration pour le compte de l'OVAM. Par ailleurs, le Code de Bonnes Pratiques « PFAS » de Bruxelles Environnement reprend quelques indications en ce qui concerne l'assainissement des pollutions en PFAS.

5) **Données PFOS / PFOA / PFDA**

5.1) **VTR PFOA et PFOS**

Remarque importante : cette section ne tient pas encore compte de la publication en ligne le 30 novembre 2023 dans « The Lancet Oncology » de la révision du danger cancérigène pour le PFOA et le PFOS.

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 $0,01 \mu\text{g/m}^3$ (PFOS) et $0,005 \mu\text{g/m}^3$ (PFOA) basées sur les limites d'exposition professionnelle allemandes MAK (DFG, 2018) de $0,01 \text{ mg/m}^3$ (PFOS) et $0,005 \text{ mg/m}^3$ (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

5.2) 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.)

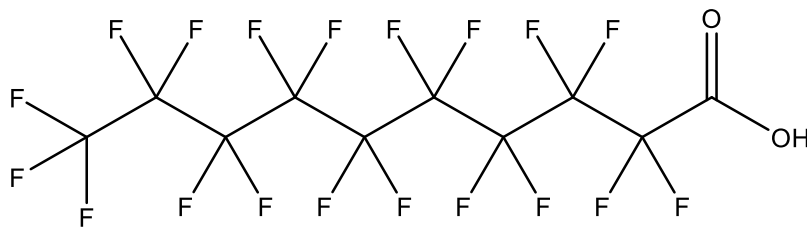


Figure 1. Acide perfluorodécanoïque

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 $143 \text{ (mg/kg.j)}^{-1}$ (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)

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

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).

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

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 (UF_{A-TK}), des facteurs d'incertitude UF_{A-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 : $2,6 \cdot 10^{-4}$ 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)

5.3) 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 (Kow) 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 Kow 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 Kow 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 Kow 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 Koc, le BCF, le BTF, le Kp.

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 $V_p \cdot M/S$ (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 $V_p \cdot M/S$ (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].