

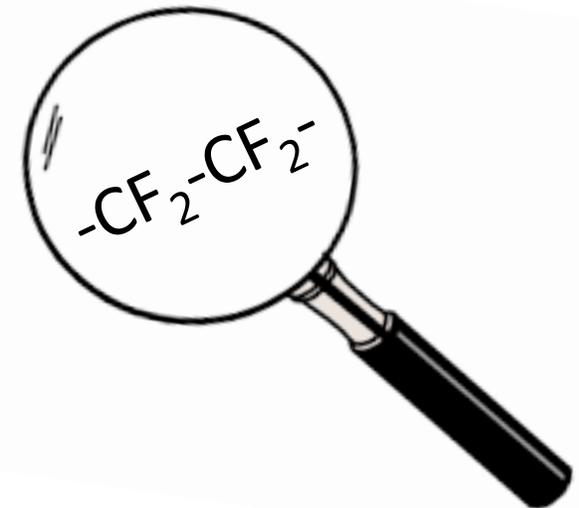


SOERE PRO

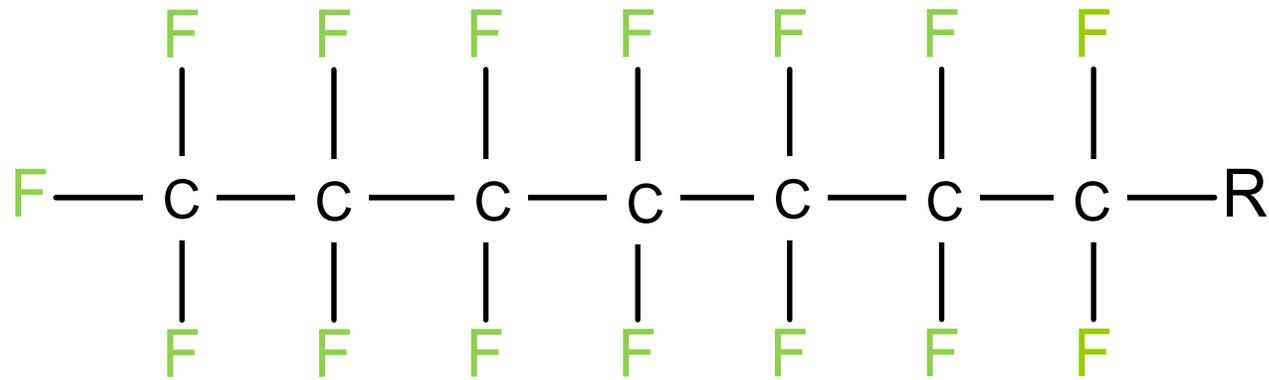
Assemblée Générale
15 décembre 2020, visioconférence

Détection de nouveaux composés perfluorés dans les produits résiduaux organiques

Gabriel Munoz, Aurélia Michaud, Min Liu, Denis Montenach, Camille Resseguier, Françoise Watteau, Valérie Sappin-Didier, Frédéric Feder, Thierry Morvan, Sabine Houot, Sung Vo Duy, Jinxia Liu, Sébastien Sauvé



Structure générique des substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS)



Création anthropique, années 1940

Force de la liaison C-F

Grande stabilité thermique et chimique

Intérêt industriel

Applications des PFAS

Usages spécifiques

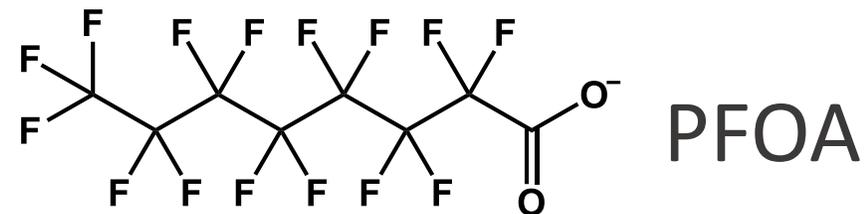
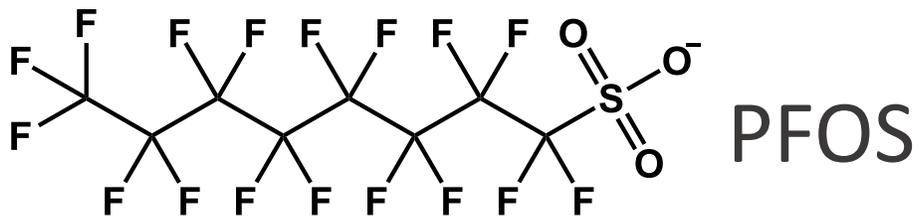
Industrie des fluoropolymères, aéronautique, extraction assistée du pétrole, formulations AFFF (lutte contre les feux d'hydrocarbures)

Biens communs de consommation

Emballages alimentaires, produits d'entretien ménager, textiles, poêles anti-adhésives...



PFAS 'historiques'



1976

PFOA identifié dans le plasma humain (^{19}F NMR)

1999

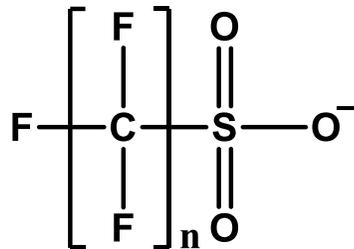
PFOS identifié à 2 ppm chez des travailleurs exposés

2001

Occurrence globale du PFOS dans la faune aquatique

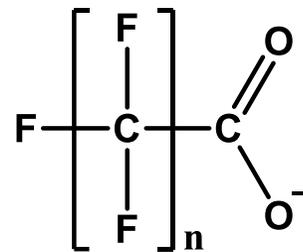
Acides perfluorés (PFAAs)

PFASAs (sulfonates)



PFPrS	n = 3
PFBS	n = 4
PFPeS	n = 5
PFHxS	n = 6
PFHpS	n = 7
PFOS	n = 8
PFNS	n = 9
PFDS	n = 10
PFDoS	n = 12

PFCAs (carboxylates)



PFPrA	n = 2
PFBA	n = 3
PFPeA	n = 4
PFHxA	n = 5
PFHpA	n = 6
PFOA	n = 7
PFNA	n = 8
PFDA	n = 9
PFUnA	n = 10
PFDoA	n = 11
PFTTrDA	n = 12
PFTeDA	n = 13

Chaque classe de PFAS possède des **homologues** qui diffèrent par leur **longueur de chaîne**

Critères PB(M)T pour certains PFAAs, notamment le PFOS

Sources majeures de PFAS



Usines de production de fluoropolymères (Téflon, PVDF, ++)

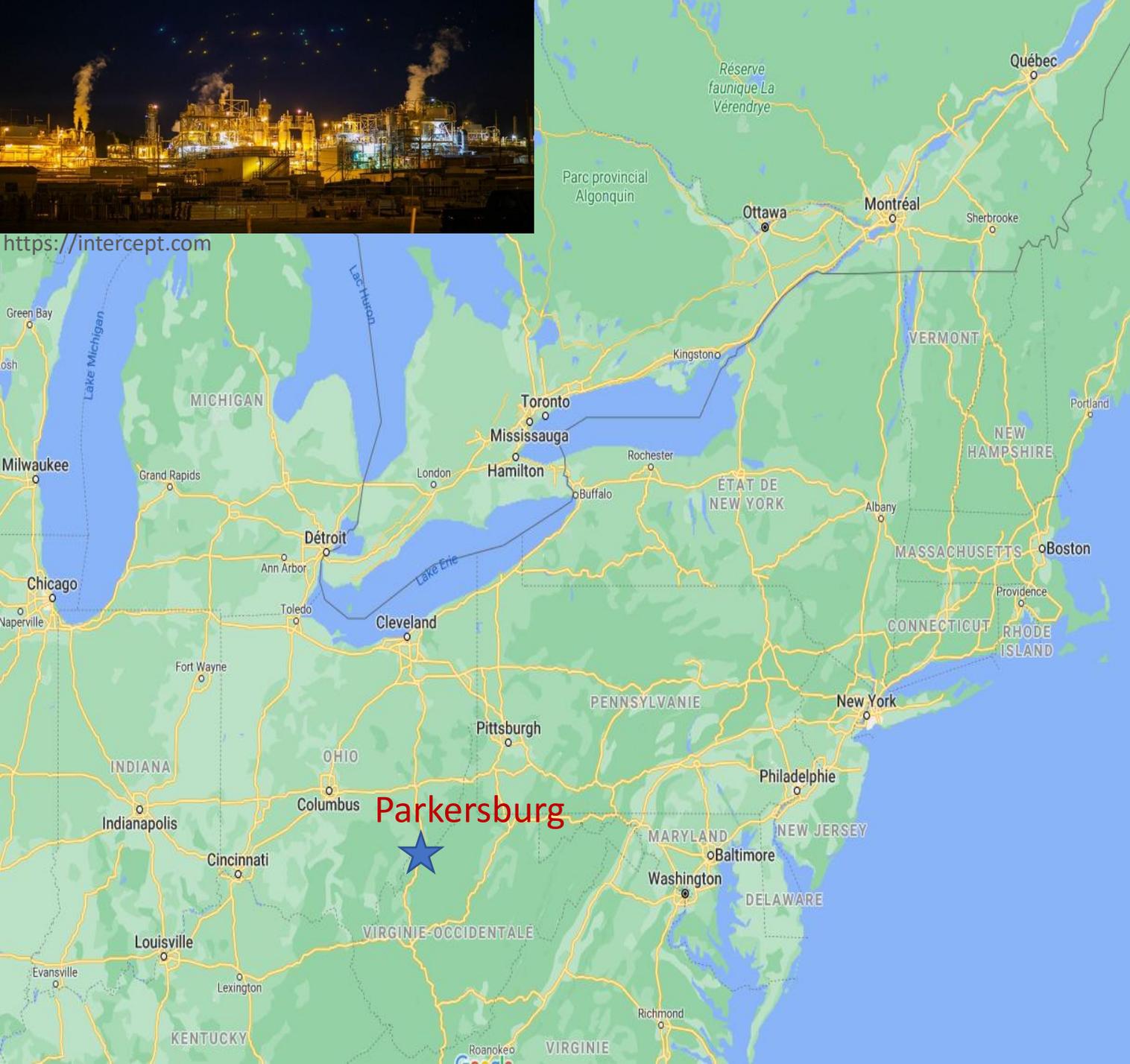


Utilisation de formulations AFFF (lutte contre les incendies d'hydrocarbures)





<https://intercept.com>



Pollution industrielle au C8 en Virginie occidentale

Plus de 50 000 personnes contaminées au PFOA via l'eau potable

Conclusions du panel d'experts

- Hypercholestérolémie
- Hypertension gestationnelle
- Cancer du rein
- Cancer des testicules
- Maladie de la thyroïde
- Colite ulcéreuse

PFAS & qualité de l'eau

Contamination des cours d'eau – campagne INERIS-ONEMA 2012

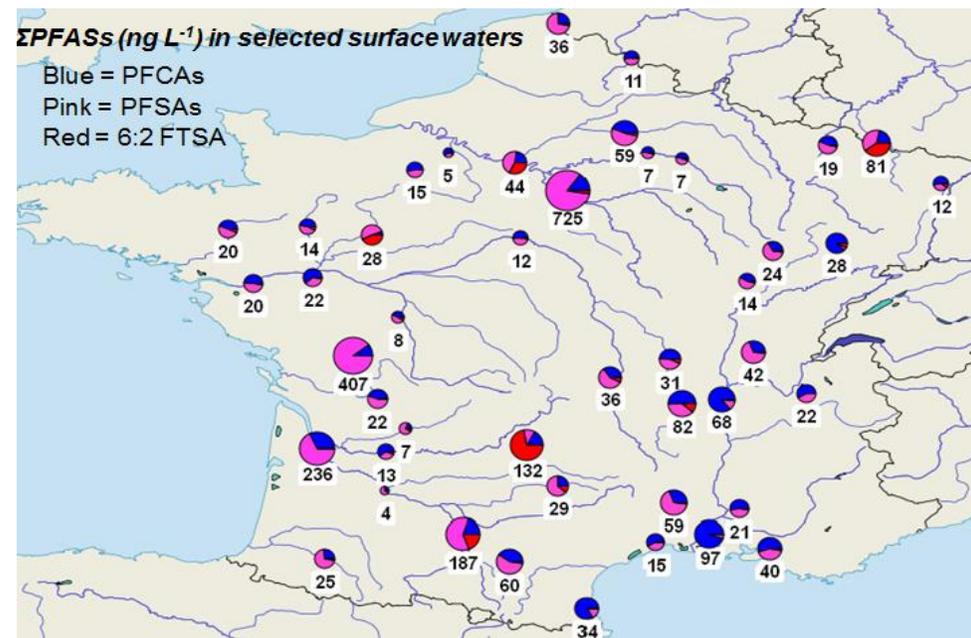
Sur 333 échantillons de fleuves et lacs de France, 96% étaient positifs pour au moins un PFAS. ¹

Le PFOS et le PFOA ont été retrouvés dans plus de 80% des échantillons testés. Leur présence ubiquiste est vérifiée y compris pour les sites de référence. ¹

Eau potable – étude de l'ANSES



Une étude de l'ANSES ² sur l'eau du robinet indique que le PFOS et le PFOA étaient détectés dans 75% à 90% des échantillons.



¹ <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.043>

² Virginie Boiteux et al. *Arch Environ Contam Toxicol* (2012)

Degré d'imprégnation des populations humaines



Dans le cadre du Programme Esteban (Santé publique France), les PFAS ont été recherchés dans le sang d'un millier de participants âgés de 6 à 74 ans.

Le PFOA a été systématiquement détecté (100% des participants), pour une moyenne géométrique autour de 2 ppb.

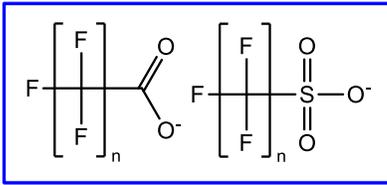


SEPTEMBRE 2019

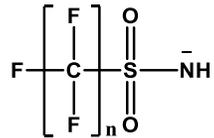
ÉTUDES ET ENQUÊTES

IMPRÉGNATION DE LA POPULATION FRANÇAISE PAR LES COMPOSÉS PERFLUORÉS

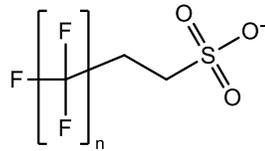
Programme national de biosurveillance,
Esteban 2014-2016



PFOS, PFOA et homologues



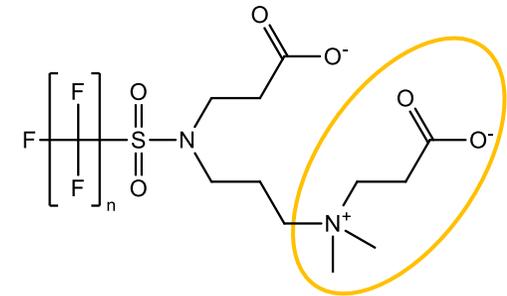
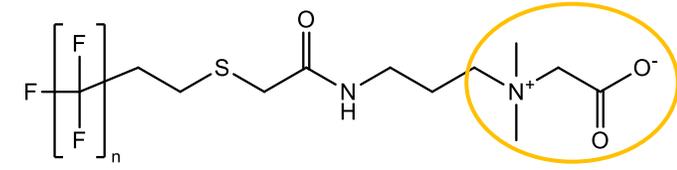
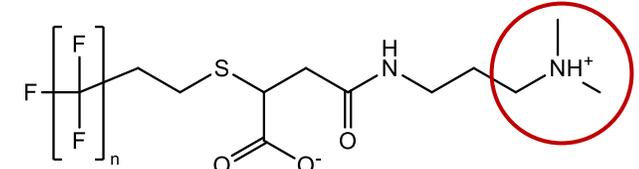
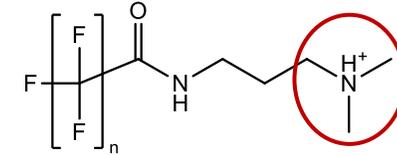
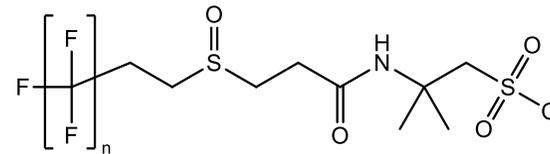
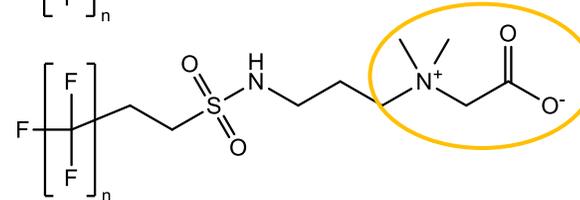
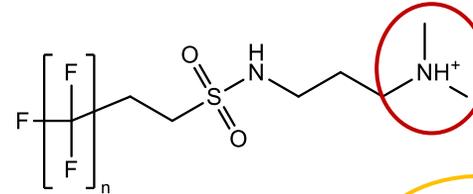
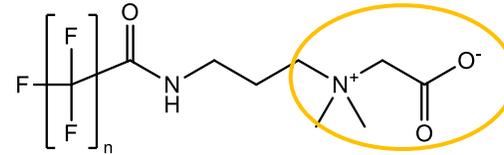
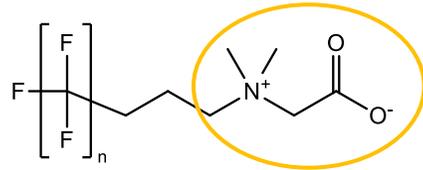
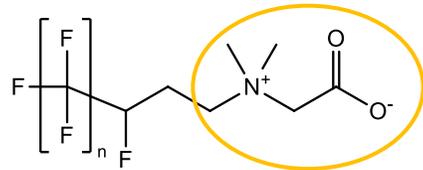
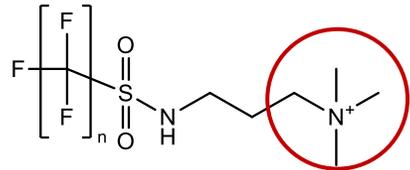
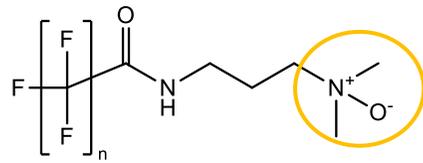
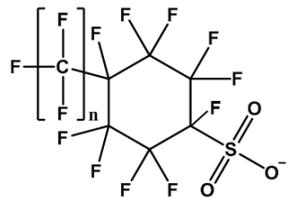
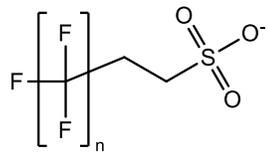
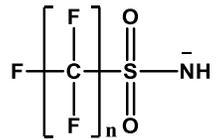
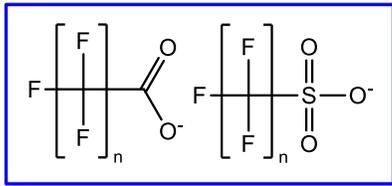
Perfluoroalcanes sulfonamides (ex: FOSA)



Fluorotélomères sulfonates (ex: 6:2 FTSA)

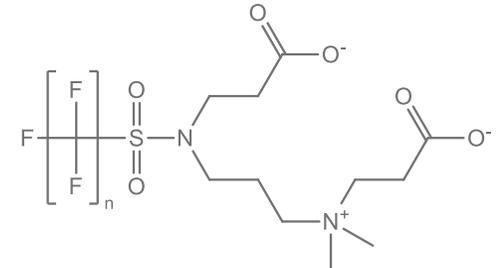
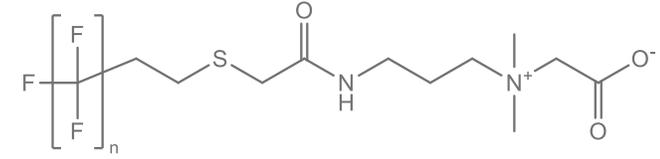
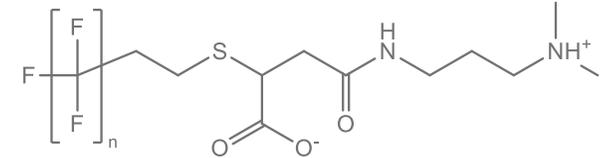
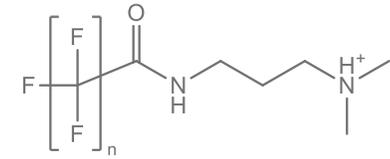
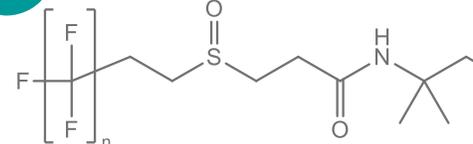
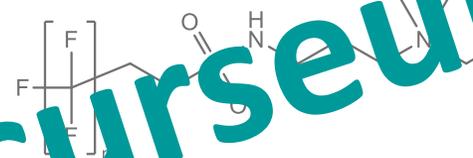
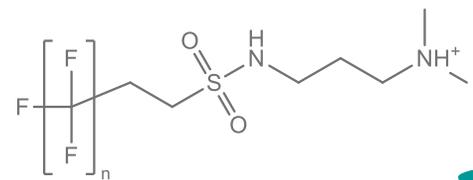
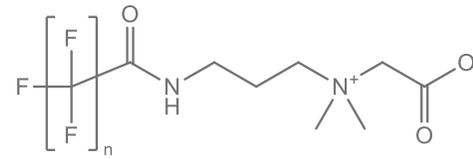
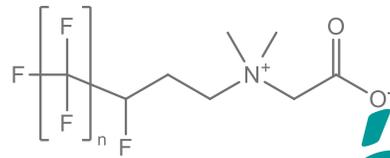
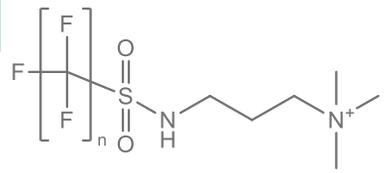
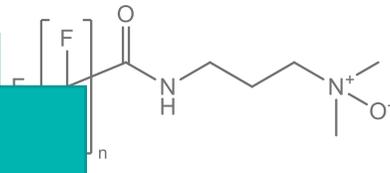
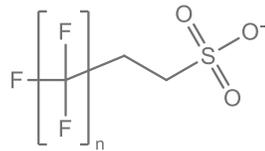
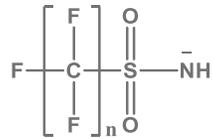
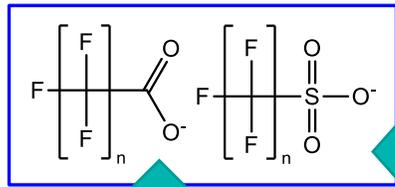
Historiquement, les PFAS les plus étudiés sont des **anions**.

Les méthodes d'avant les années 2010 ciblaient un faible nombre de composés, une dizaine tout au plus.



Plus récemment, des PFAS présentant des structures plus complexes et d'autres polarités ont été répertoriés,¹ notamment des **cations** & **zwitterions**

¹ Krista Barzen-Hanson et al. *ES&T* (2017)



Précurseurs

La plupart des PFAS de formule plus complexe finiront par **se dégrader** en acides perfluorés, en formant au passage des intermédiaires qui n'existent pas forcément dans les formulations initiales.

Problématique

Relativement peu de données pour les PFAS émergents, extrême diversité de classes, complexité de l'analyse

PFAS historiques et émergents liés aux PRO urbains, industriels et agricoles?

Mobilité des nouveaux PFAS?
Transfert au milieu – sol, eau, cultures?



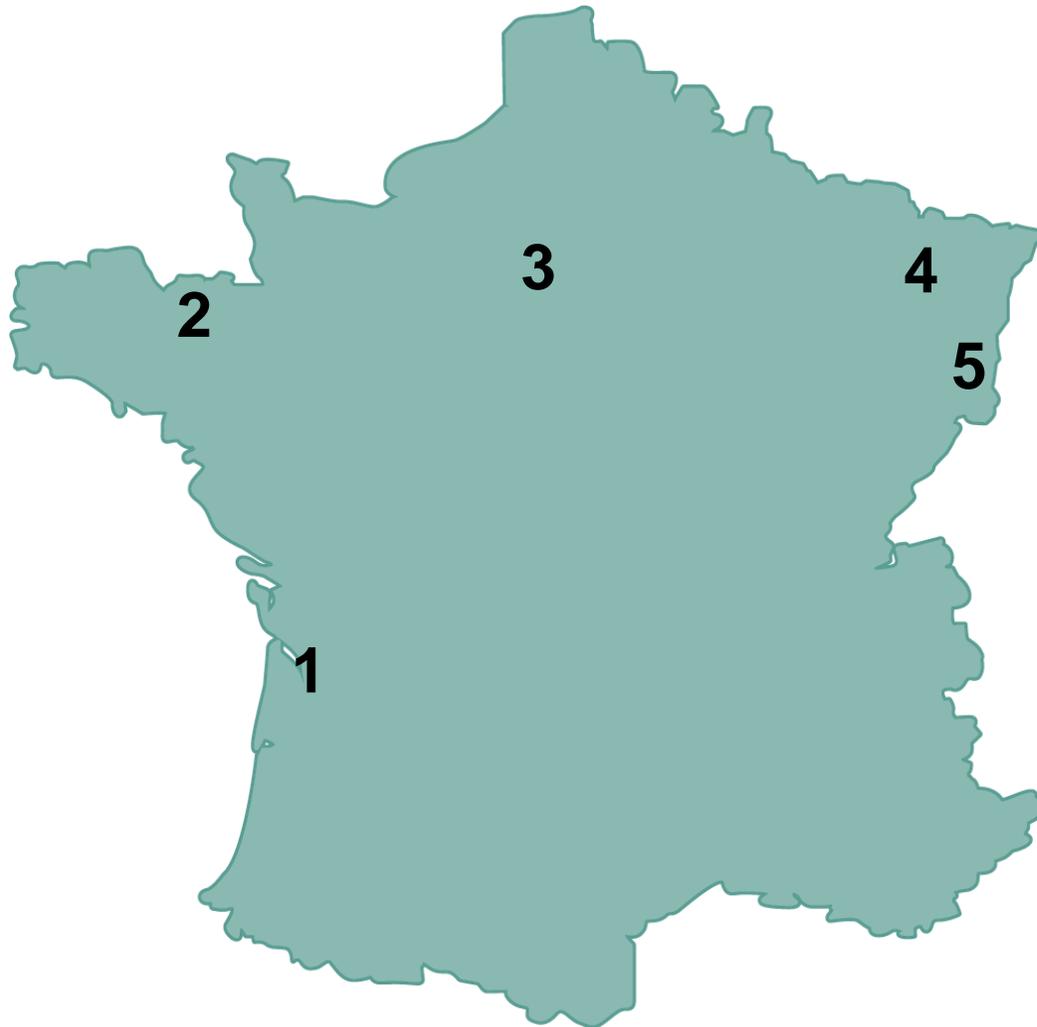
Objectifs de cette étude



1. Caractériser une gamme étendue de PFAS dans une sélection de produits résiduels organiques du SOERE-PRO, en combinant analyses ciblées, semi-ciblées et non-ciblées
2. Améliorer les méthodes analytiques préexistantes pour assurer l'extraction exhaustive des PFAS émergents
3. Estimer la contribution des précurseurs et autres PFAS émergents par une approche semi-quantitative

Le criblage des PFAS dans les PRO permettra d'affiner la liste des PFAS à prioriser pour l'étude de devenir environnemental (analyses de sols, d'eau et de cultures)

Échantillonnages – sites participants



1. Couhins
2. EFELE
3. QualiAgro
4. La Bouzule
5. PROspective



Échantillonnages – PRO/MAFOR sélectionnés

	Échantillons	Réplicats	Sites	Plage temporelle
PRO – urbains				
Boues de STEP	10	3 (3 sites) ; 1 (2 sites)	5 sites	1976-2018
Compost de boues urbaines et déchets verts (DVB)	4	3 (3 sites) ; 1 (1 site)	4 sites	1996-2017
Compost de la fraction biologique des ordures ménagères (BIO)	2	3 (2 sites)	2 sites	2013-2016
Compost d'ordures ménagères résiduelles (OMR)	2	3 (2 sites)	2 sites	2013-2016
Digestat de méthanisation (DIG)	1	3 (1 site)	1 site	2016
PRO – agricoles				
Fumier de bovins lait	5	3 (2 sites) ; 1 (1 site)	3 sites	2013-2018
Lisier de porc	4	3 (1 site) ; 1 (1 site)	2 sites	2014-2018
Litière de volailles	4	3 (1 site) ; 1 (1 site)	2 sites	2014-2018
Fumier de bovins lait composté	1	3 (1 site)	1 site	2016
Fumier de porc composté	3	1 (1 site)	1 site	2014-2018
Digestat de lisier de porc	3	1 (1 site)	1 site	2014-2018
PRO/MAFOR – industriels				
Boue papetière	1	1 (1 site)	1 site	1996
Cendres de combustion	1	1 (1 site)	1 site	1996

>40

Échantillonnages – 2^e axe

Sols



QualiAgro 2013 (5 × 3)
QualiAgro 2014 (5 × 3)

PROSP 2010 (4 × 3)
PROSP 2018 (7 × 3)

Bouzule 1997 (4 × 3)
Bouzule 1998 (4 × 3)

Eaux



QualiAgro 2014 moy. (5 × 2)

PROSP 2017 moy. (4 × 1)
(PROSP 2020 tests (5 × 1))

Cultures



QualiAgro maïs 2012 (5 × 3)
QualiAgro maïs 2014 (5 × 3)

PROSP 2009 maïs (4 × 3)
PROSP 2017 maïs (4 × 3)

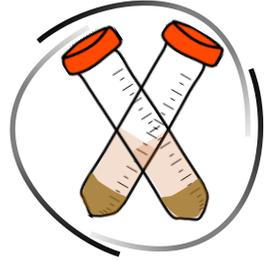
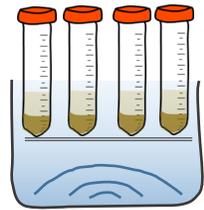
Bouzule maïs 1998 (4 × 3)

Procédure analytique sols & PRO

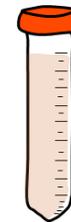
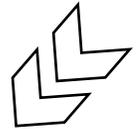
Broyage
Tamisage



Prise d'essai
Étalons internes #1



Extractions séquentielles
(3 cycles; 2 types de solvants)

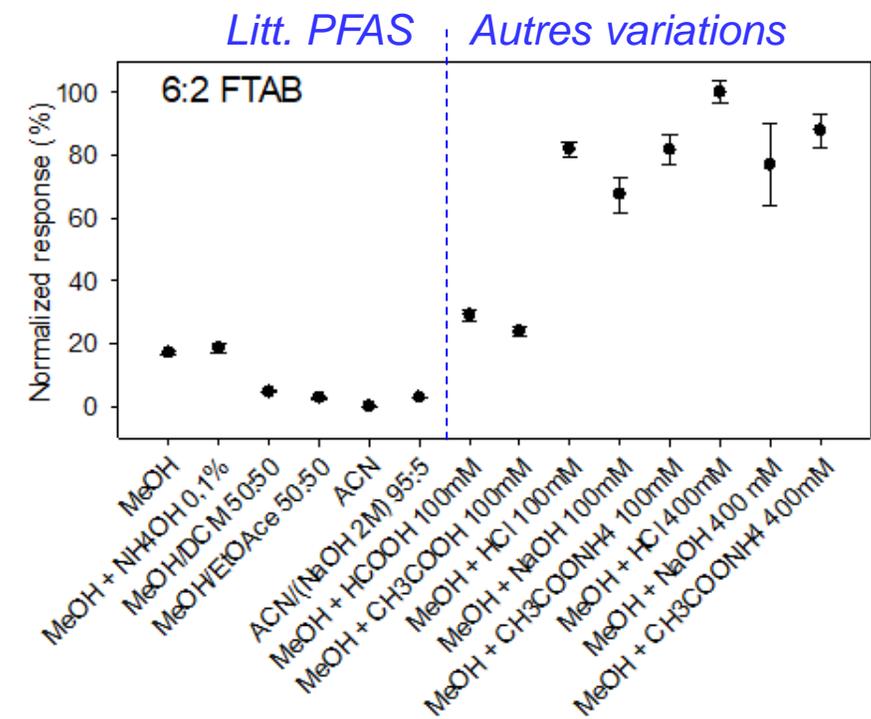


Criblage de solvants d'extraction

Des tests complémentaires ont été menés sur un sol d'aéroport contaminé lors d'opérations d'entraînement avec les formulations AFFF. ¹

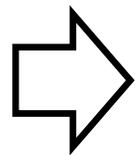
MeOH+HCl donne les meilleurs rendements pour la 6:2 FTAB, mais cause des artefacts pour d'autres précurseurs (hydrolyse).

MeOH+CH₃COONH₄ offre le meilleur compromis en termes de recouvrement, d'effets matriciels et de stabilité des extraits. ¹

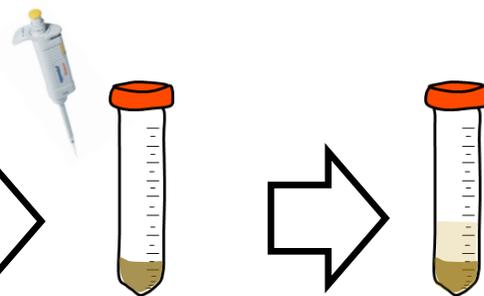


Procédure analytique sols & PRO

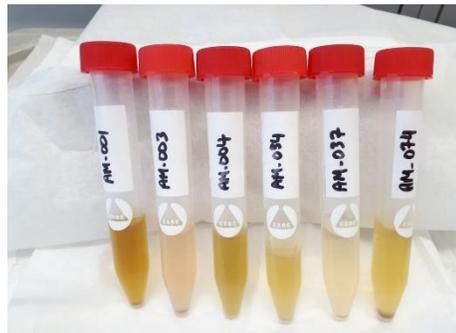
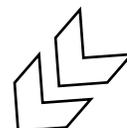
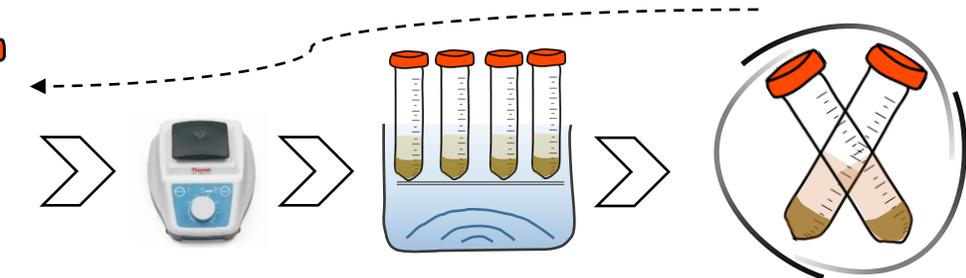
Broyage
Tamisage



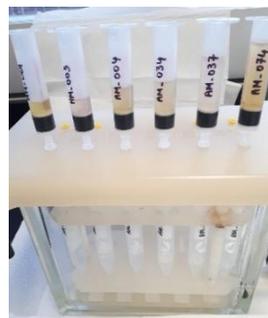
Prise d'essai
Étalons internes #1



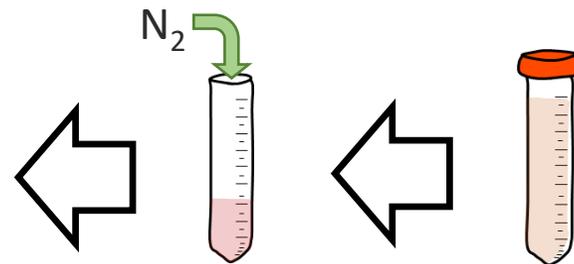
Extractions séquentielles
(3 cycles; 2 types de solvants)



Purification graphite

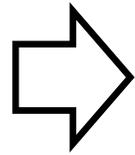


Évaporation

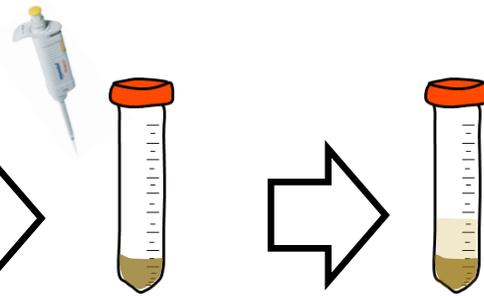


Procédure analytique sols & PRO

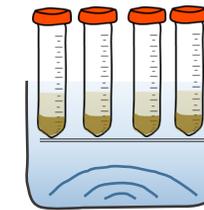
Broyage
Tamisage



Prise d'essai
Étalons internes #1



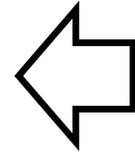
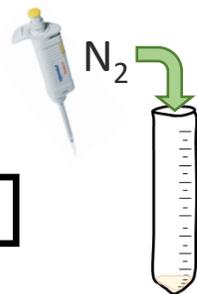
Extractions séquentielles
(3 cycles; 2 types de solvants)



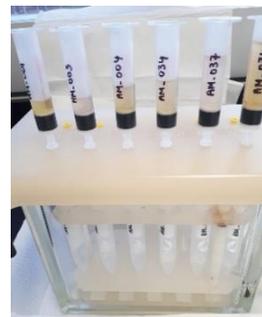
Analyse LC-HRMS
(Orbitrap Q-Exacte)



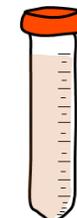
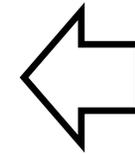
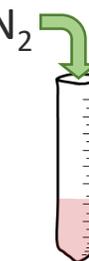
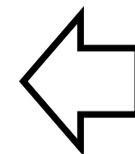
Évaporation
Étalons internes #2



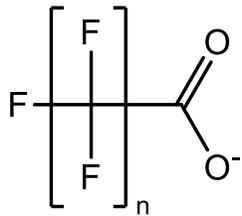
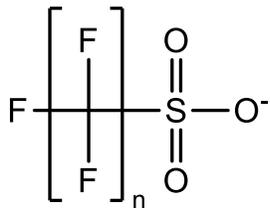
Purification graphite



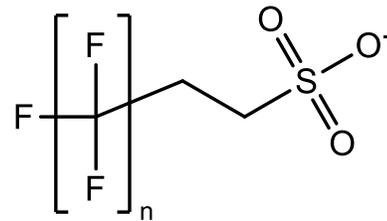
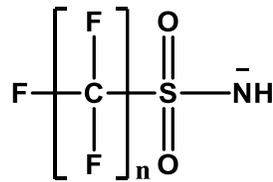
Évaporation



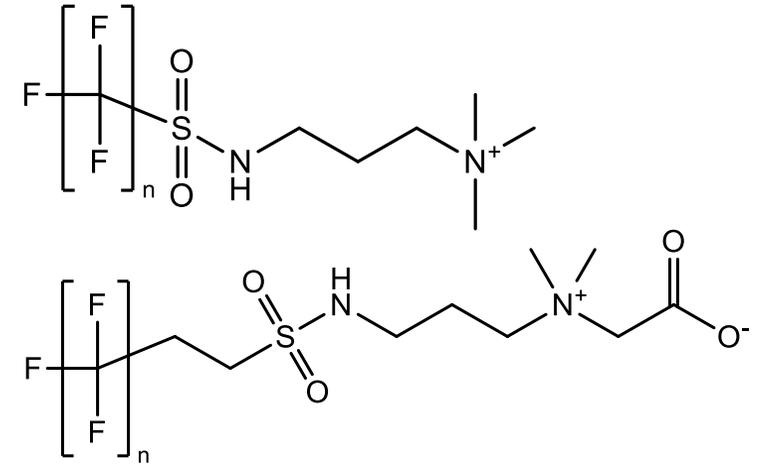
Caractérisation des PFAS dans les PRO



PFAS historiques
(acides perfluorés)



Précurseurs
suivis en routine



Précurseurs émergents et autres PFAS
ciblés ou non-ciblés

Acides perfluorés dans les PRO

Les PFOS/PFOA sont détectés dans plus de 60% des échantillons de PRO analysés. Leurs homologues sont également retrouvés.

Quel que soit le site:

Boues de STEP ++

Compost de boues ++

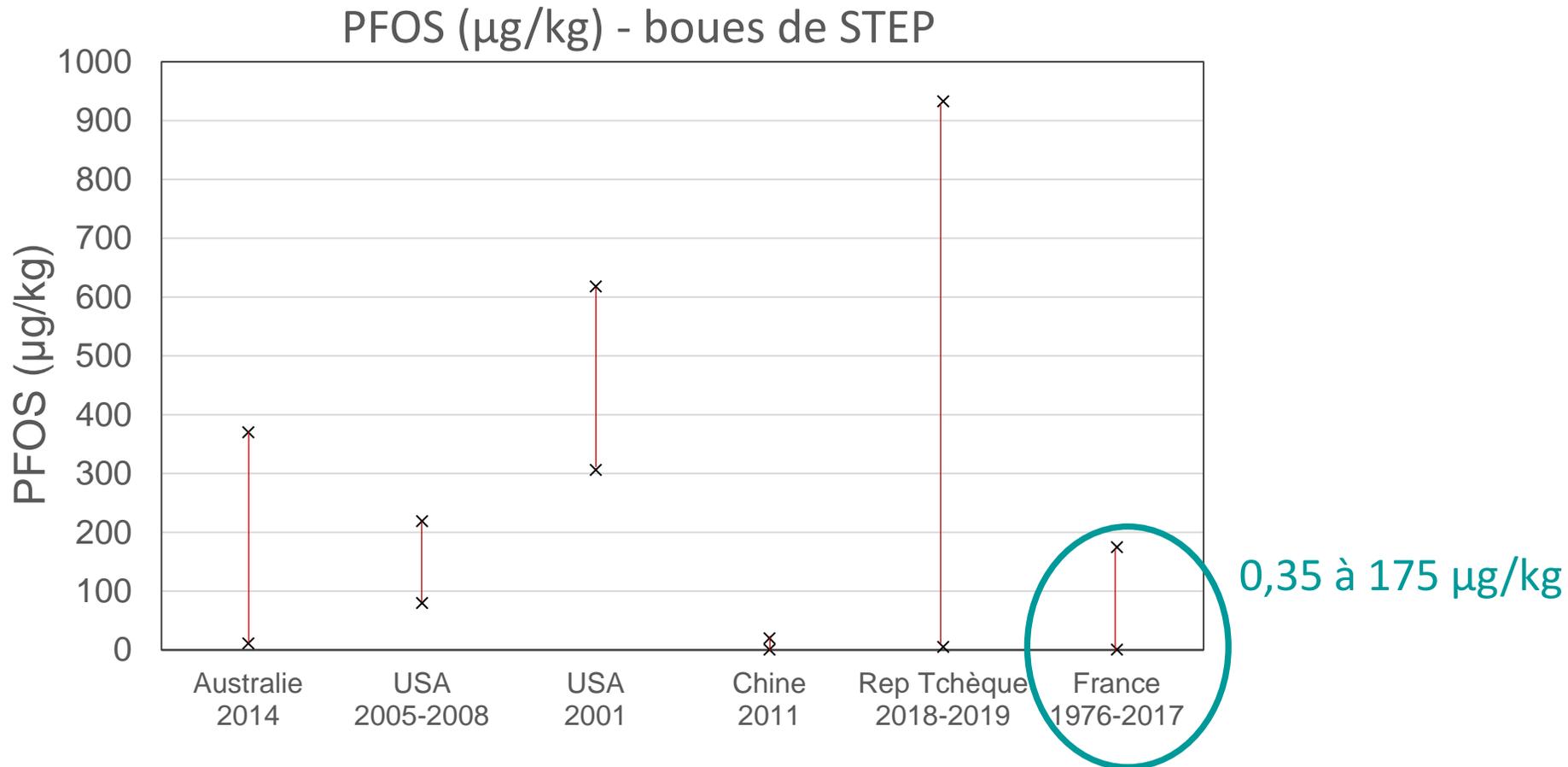
Compost OMR +

Effluents d'élevage -

PRO urbains >> PRO agricoles

PRO	Site	Type	Année	ΣPFAAs (µg/kg)
Urbains	Bouzule	Boue urbaine	1997	181
	Bouzule	Compost boue + déchets verts	1997	161
	Bouzule	Compost OMR	1997	93
	Couhins	Boue de STEP - A	1978	31
	Couhins	Boue de STEP - A	1985	18
	Couhins	Boue de STEP - A	1993	155
	Couhins	Boue de STEP - A	1998	49
	Couhins	Boue de STEP - L	1976	0,4
	Couhins	Boue de STEP - L	1980	12
	PROSP	Boues urbaines	2016	125
	PROSP	Compost boue + déchets verts	2016	163
	PROSP	Compost fraction bio OMR	2016	3,2
	PROSP	Digestat de méthanisation	2018	0,8
	QualiAgro	Compost boue+déchets verts	2013	50
	QualiAgro	Compost fraction bio OMR	2013	0,5
	QualiAgro	Compost OMR	2013	7,9
	Réunion	Boue de STEP	2017	30
	Réunion	Boue de STEP T6	2017	17
Réunion	Compost boue + déchets verts	2017	31	
Sénégal	Boue de STEP	2018	1,7	
Agricoles	EFELE	Digestat de méthanisation de LP	2014	<LOD
	EFELE	Digestat de méthanisation de LP	2016	1,2
	EFELE	Digestat de méthanisation de LP	2018	0,8
	EFELE	Fumier de bovins	2014	0,4
	EFELE	Fumier de bovins	2016	0,3
	EFELE	Fumier de bovins	2018	0,6
	EFELE	Fumier de porc composté	2014	0,1
	EFELE	Fumier de porc composté	2016	0,2
	EFELE	Fumier de porc composté	2018	0,4
	EFELE	Fumier de volailles	2014	0,4
	EFELE	Fumier de volailles	2016	0,3
	EFELE	Fumier de volailles	2018	0,7
	EFELE	Lisier de porc	2014	0,04
	EFELE	Lisier de porc	2016	<LOD
	EFELE	Lisier de porc	2018	<LOD
	PROSP	Compost de fumier de bovins lait	2016	1,3
	PROSP	Fumier de bovins lait	2016	1,3
	QualiAgro	Fumier de bovins lait	2013	0,04
Réunion	Lisier de Porc	2018	<LOD	
Réunion	Litière de volailles	2017	0,04	
Industriels	Bouzule	Boue papetière	1997	46
	Bouzule	Cendres de combustion	1997	0,3

PFOS dans les boues urbaines / littérature

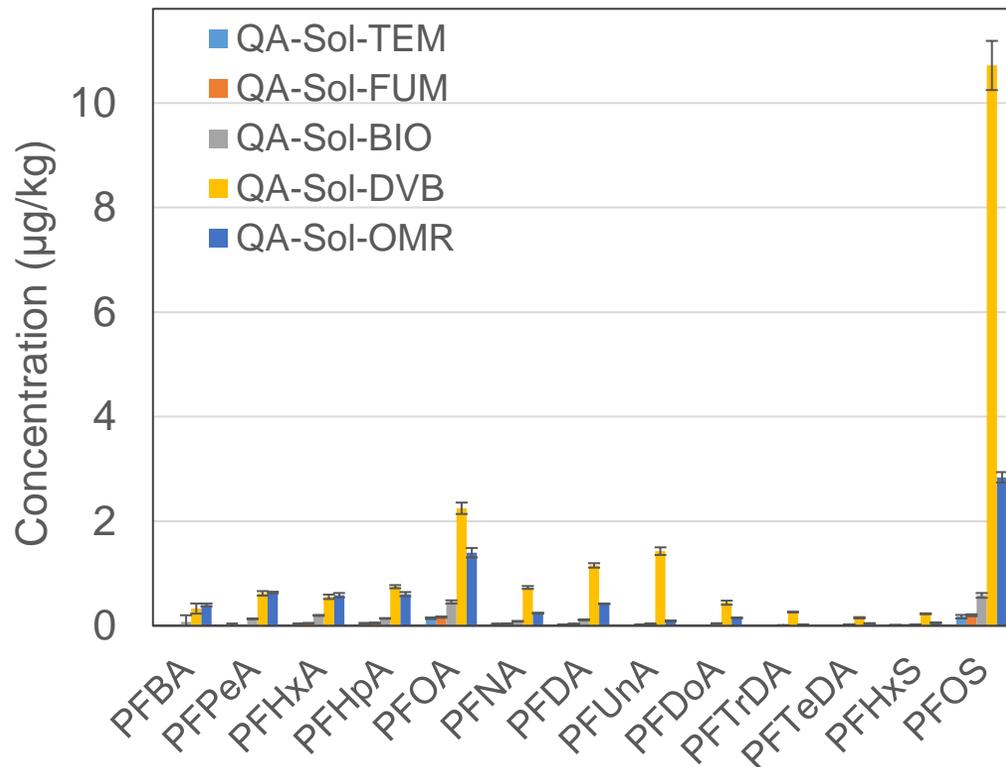


✓ Valeurs de gamme intermédiaire par rapport à la littérature.

Chen et al. (2012). *Environ Pollut*
Gallen et al. (2016) *J Hazard Mater*
Semerad et al. (2020) *Chemosphere*
Sepulvado et al. (2011) *ES&T*
Venkatesan et al. (2013) *J Hazard Mater*

Acides perfluorés dans les sols

QualiAgro 2014

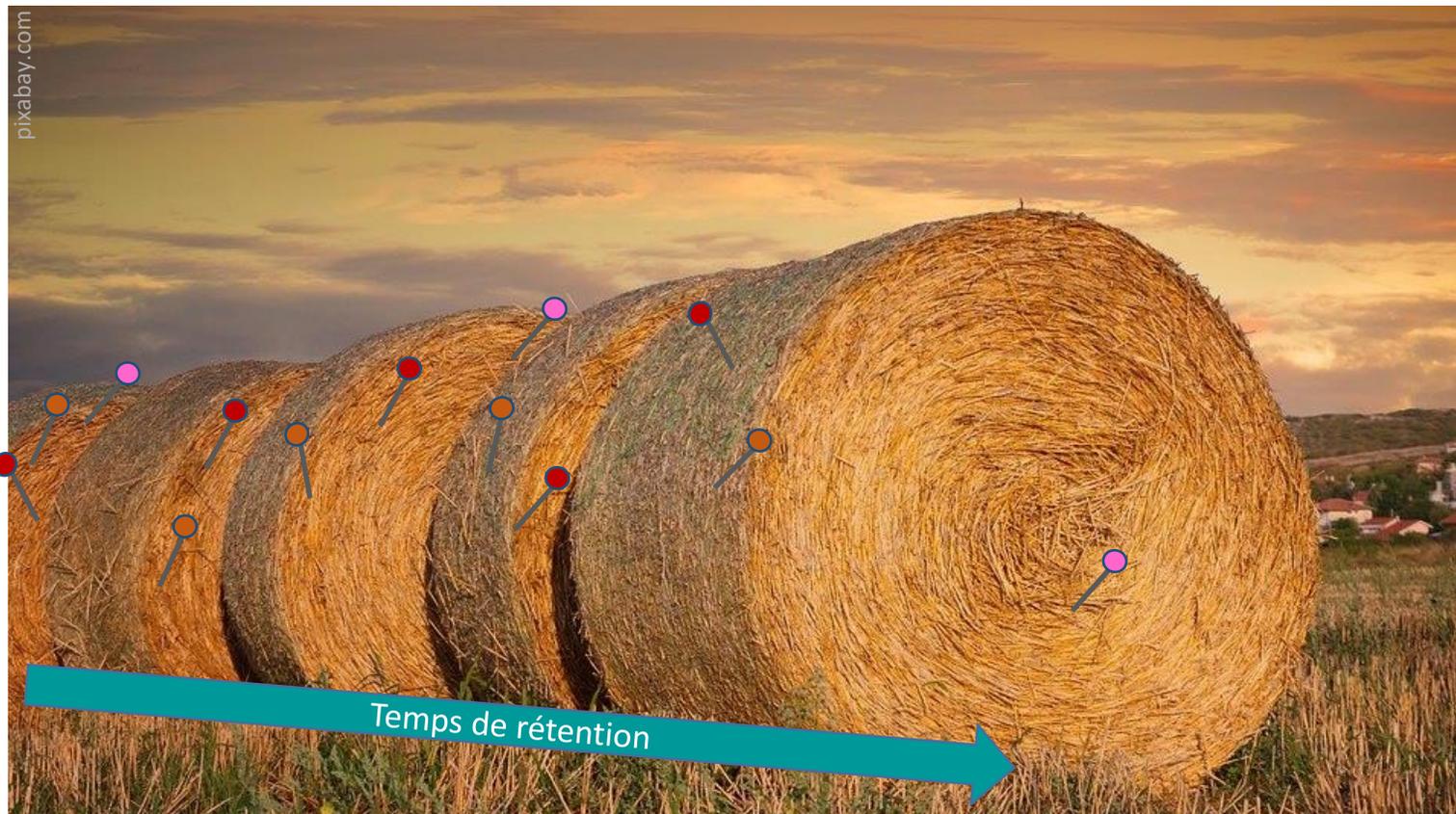


- PFOS $\sim 0,18 \mu\text{g}/\text{kg}$ dans le sol témoin, comparable à des sols faiblement contaminés selon la littérature.¹
- Quel que soit le traitement, PFOS (et PFOA) $>$ autres acides perfluorés
- Accumulation de PFOS pour les traitements DVB ($\sim 10 \mu\text{g}/\text{kg}$) et OMR ($\sim 3 \mu\text{g}/\text{kg}$).
- Concentration maximale plusieurs ordres de grandeur inférieure aux seuils des effets sub-létaux pour des invertébrés terrestres.²

¹ Brusseau et al. (2020) *Sci Total Environ*

² Stubberud (2006) Norwegian Pollution Control Authority

Autres PFAS? – Défi de l'analyse non-ciblée



Chercher les aiguilles dans la meule de foin...

... pour chacun des scan MS au cours du gradient chromatographique

Autres PFAS? – Défi de l'analyse non-ciblée



Classe 1



Classe 2



Classe 3

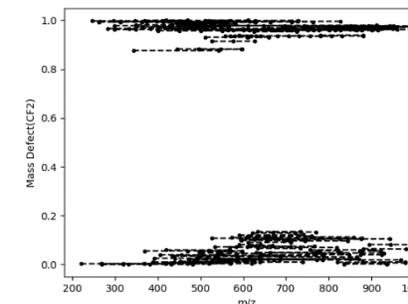


Une stratégie de filtrage du signal est nécessaire

Procédure d'analyse non-ciblée



MethodBlank_01
SOERE_AM37
SOERE_AM74



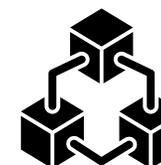
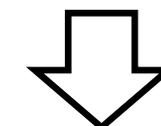
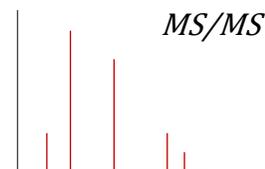
Acquisition des données
LC-HRMS (Full Scan)
Orbitrap Q-Exactive

Soustraction du blanc (par paires)
Élimination pics <seuil

Filtrage des défauts de masse
de Kendrick (script Python)

Identification confidence

Level 1: Confirmed structure by reference standard
Level 2: Probable structure a) by library spectrum match b) by diagnostic evidence
Level 3: Tentative candidate(s) structure, substituent, class
Level 4: Unequivocal molecular formula
Level 5: Exact mass of interest

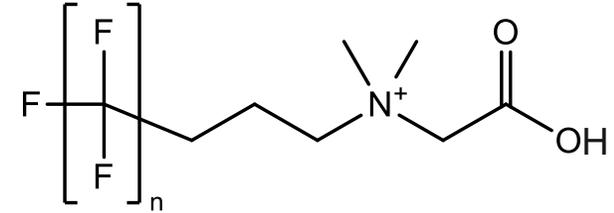
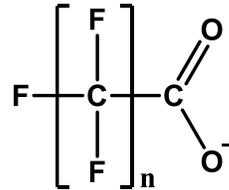
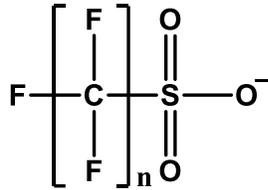


Niveau de confiance assigné
selon l'échelle de Schymanski

Vérification avec un standard de
référence, si disponible
Confirmation LC-HRMS (t-MS²)
Annotation spectres MS/MS

Identification de candidats
Recherche automatisée bases de
données PFAS (script Python)
Recherche de brevets

Filtrage des défauts de masse – principe



PFPrS	248,946
PFBS	298,943
PFPeS	348,939
PFHxS	398,937
PFHpS	448,933
PFOS	498,931
PFNS	548,926
PFDS	598,925
PFDoS	698,917

—

PFPrA	162,982
PFBA	212,979
PFPeA	262,977
PFHxA	312,974
PFHpA	362,970
PFOA	412,967
PFNA	462,964
PFDA	512,961
PFUnA	562,957
PFDoA	612,955
PFTTrDA	662,950
PFTeDA	712,948

—

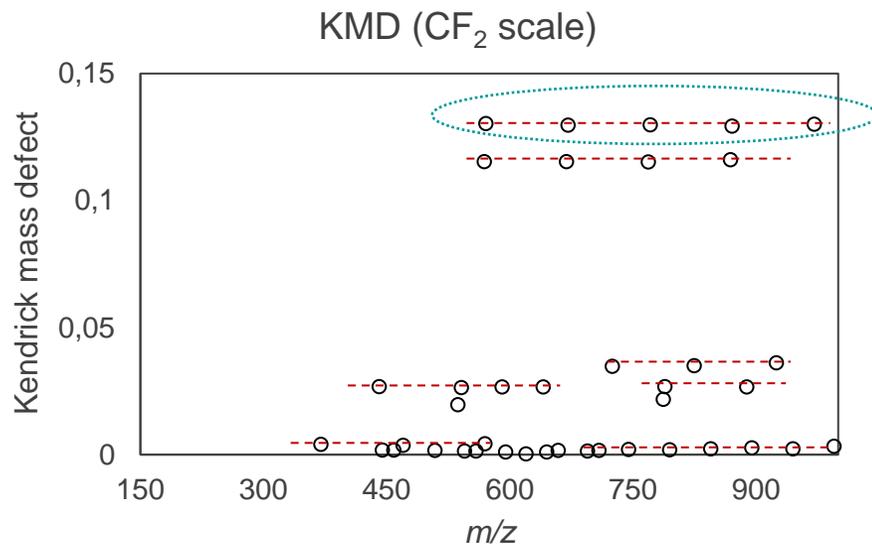
5:3 FTB	414,093
7:3 FTB	514,086
9:3 FTB	614,080
11:3 FTB	714,074
13:3 FTB	814,067

+

L'écart à la masse nominale restera compris dans une plage de valeurs spécifiques

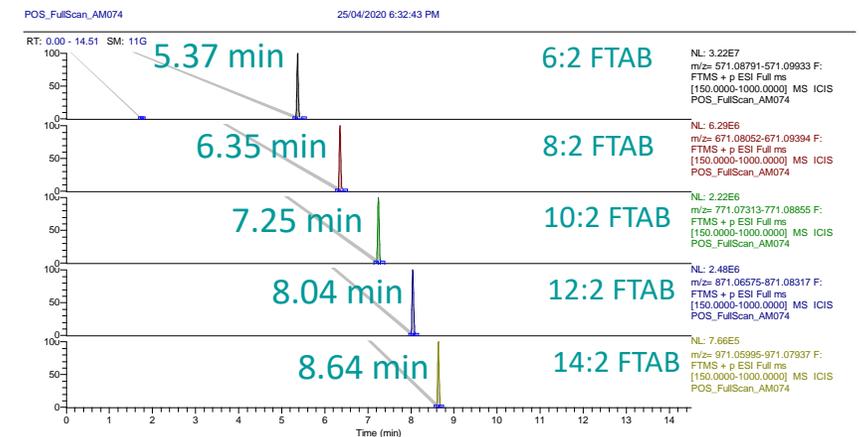
PROSP-PRO DVB 2016 (compost boue + déchets verts)

Défauts de masse de Kendrick /CF₂



Les homologues présentant un KMD identique s'alignent horizontalement, confirmant qu'ils appartiennent à la même classe.

Chromatogrammes LC-HRMS

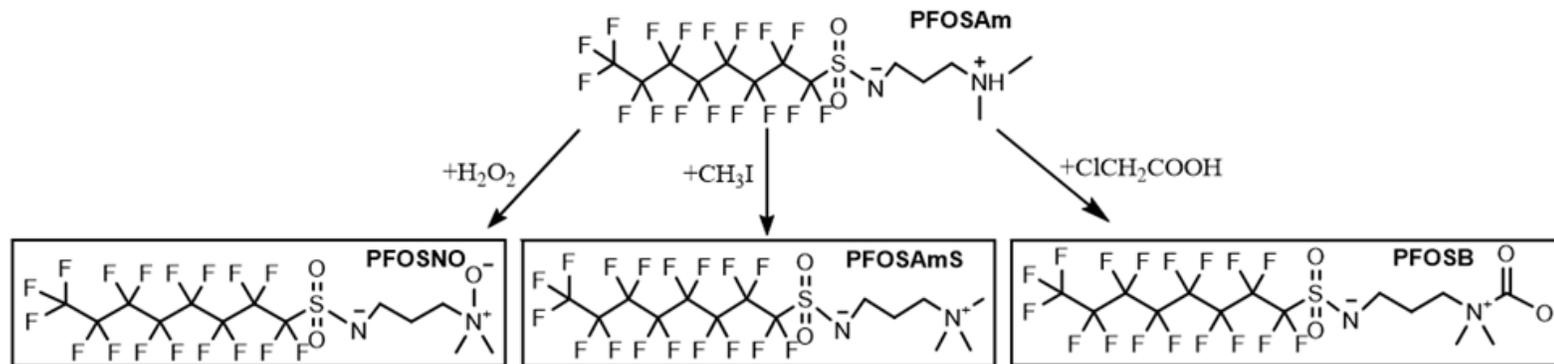


Pour chaque classe, le **temps de rétention** doit également augmenter avec m/z (augmentation du nombre d'unités CF₂).

Semi-quantification des cations et zwitterions?

L'étalon haute pureté de 6:2 FTAB a été obtenu de *Wellington Labs*. Les homologues de type n:2 FTAB ont été semi-quantifiés à partir de cette référence.

Autres composés synthétisés à façon (*Beijing Surfactant Institute*)



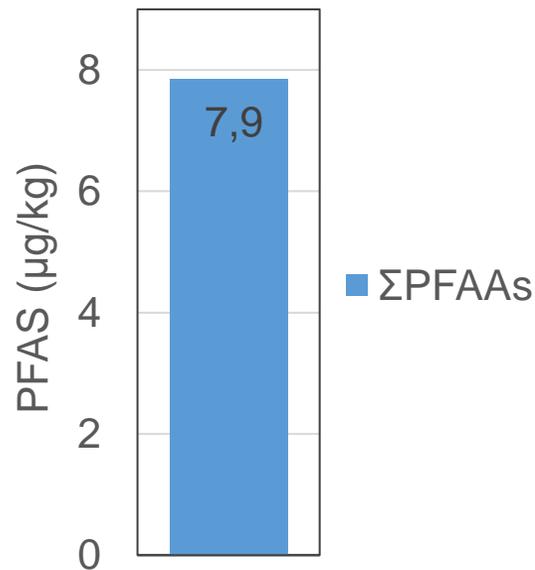
Ces PFAS avec des groupes amine, amine oxide, ammonium et bétaine ont servi à semi-quantifier des précurseurs similaires détectés dans les PRO.

Estimation du total des PFAS

QualiAgro – compost OMR 2013

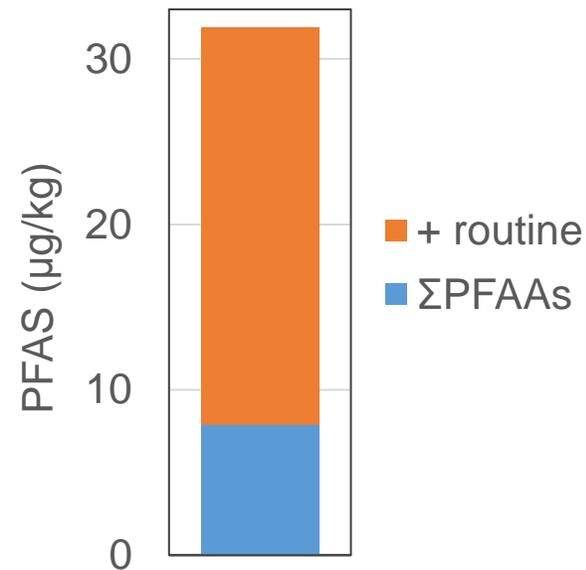
Scénario 1

PFAS historiques
(dont PFOS/PFOA)



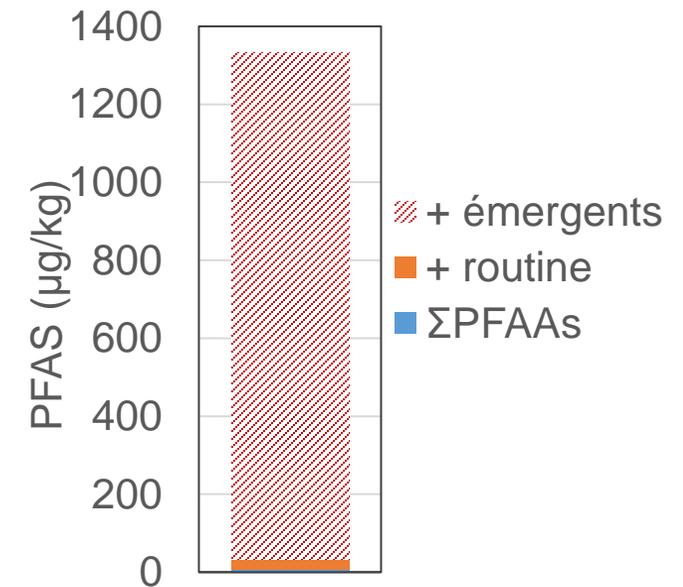
Scénario 2

+ précurseurs suivis
en routine



Scénario 3

+ précurseurs émergents
(résultats partiels)



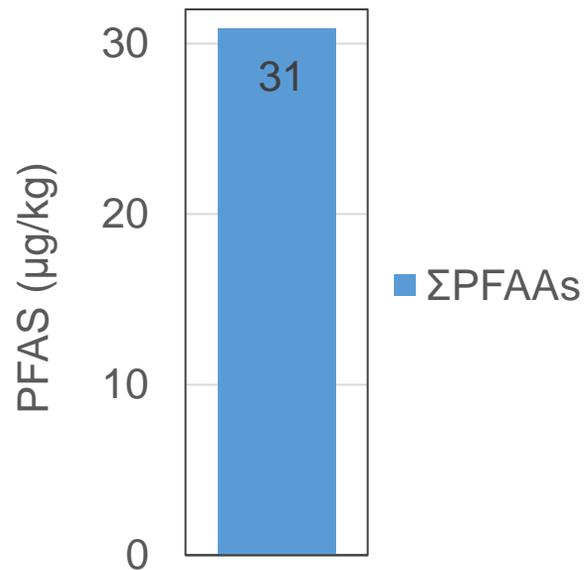
Les précurseurs émergents ne sont pas nécessairement PB(M)T, mais restent une source potentielle d'acides perfluorés à plus long terme.

Estimation du total des PFAS

La Réunion – compost boue + déchets verts 2017

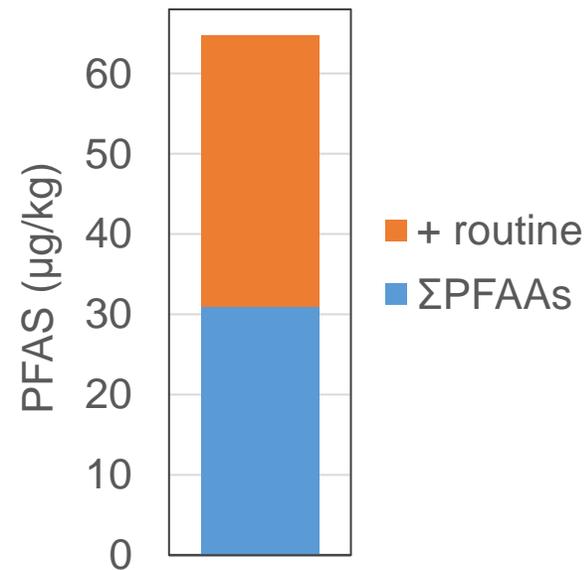
Scénario 1

PFAS historiques
(dont PFOS/PFOA)



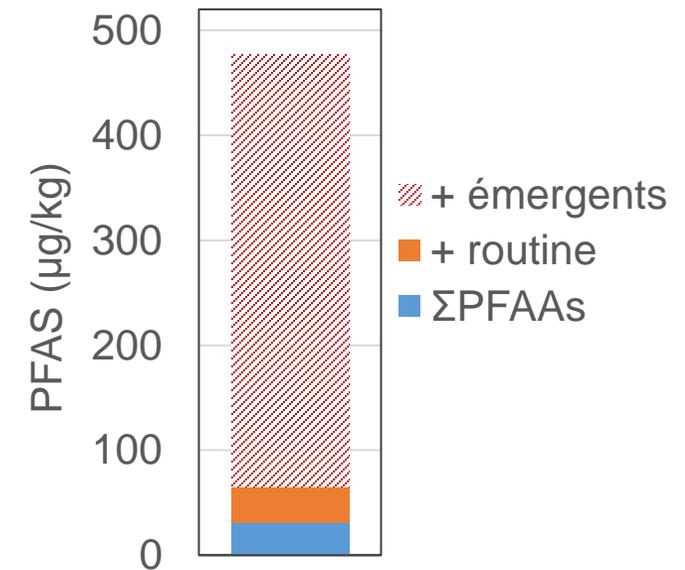
Scénario 2

+ précurseurs suivis
en routine



Scénario 3

+ précurseurs émergents
(résultats partiels)



Les précurseurs émergents ne sont pas nécessairement PB(M)T, mais restent une source potentielle d'acides perfluorés à plus long terme.

Conclusions

- Sur les 42 échantillons de PRO, **90% étaient positifs** pour au moins un PFAS. Les acides perfluorés sont les PFAS les plus fréquemment retrouvés, avec des profils similaires à des produits équivalents analysés aux USA.
- Les teneurs étaient plus élevées dans les **boues/composts de boue** quel que soit le site. En revanche, les effluents d'élevage étaient peu contaminés, notamment sur EFELE.
- 41/46 composés ont été détectés en mode ciblé, contre **>150 PFAS** par le screening étendu (ciblé + non-ciblé). Il existe peu de travaux internationaux sur autant de produits & PFAS.
- Certains types de PRO montrent une forte proportion de **précurseurs**, même s'ils ne sont pas tous forcément mobiles/biodisponibles.
- L'analyse des PRO permet d'affiner la liste des PFAS prioritaires à rechercher dans les matrices eau, sols et végétaux pour le deuxième axe du projet.

Remerciements



Contact

gabriel.munoz.phd@gmail.com

aurelia.michaud@inrae.fr

sebastien.sauve@umontreal.ca

