

BASES DE DÉCISION POUR LE TRAITEMENT DES SITES POLLUÉS PAR DES PFAS EN SUISSE

**RAPPORT D'EXPERTS RÉALISÉ SUR MANDAT DE
L'OFFICE FÉDÉRAL DE L'ENVIRONNEMENT (OFEV)**

12 JUILLET 2021 (30 DÉCEMBRE 2021 POUR LA VERSION FRANÇAISE)

Mandant

Office fédéral de l'environnement (OFEV), division Sols et biotechnologie, section Sites contaminés,
CH-3003 Berne

Mandataire

Arcadis Schweiz AG, Ifangstrasse 3, CH-8952 Schlieren

Auteurs du rapport

Lukas Gasser	Arcadis Schweiz AG (direction)
Thomas Held	Arcadis Deutschland GmbH
Fritz Krieg	Arcadis Schweiz AG
Luzia Kathriner	Arcadis Schweiz AG
Alicia Lipsky	Arcadis Schweiz AG
Michael Reinhard	Arcadis Deutschland GmbH

Suivi OFEV

Rolf Kettler	OFEV, division Sols et biotechnologie
Monika Schwab-Wyssner	OFEV, division Sols et biotechnologie (cheffe de projet)
Christiane Wermeille	OFEV, division Sols et biotechnologie (cheffe de la section Sites contaminés)

Groupe de suivi projets partiels 2 et 3

PP 2 : Propriétés des substances, valeurs de référence

PP 3 : Stratégie d'investigation, méthodes d'analyse

Andreas Buser	OFEV, section Produits chimiques industriels
Nicole Chollet	OED Berne
Alain Davit	GESDEC Genève
Carole Guggenheim	AWEL Zürich
Anke Hofacker	OFEV, section Qualité des eaux
Achim Kayser	AfU Thurgau
Jürgen van der Voet	AfU Aargau
Miriam Reinhardt	OFEV, section Bases hydrogéologiques
Karl Stransky	AfU Solothurn
Matthias Stuhmann	AUE Basel-Landschaft
Murielle Voutaz	SEN Valais

Groupe d'experts projet partiel 4

PP 4 : Méthodes d'assainissement et élimination des déchets

Ursin Ginsig	représentant ASR
Achim Kayser	AfU Thurgau
Rainer Kegel	OFEV, section Industrie et combustion
Martin Luther	OFEV, section Déchets industriels
Michael Madliger	AfU Aargau
Beat Müller	OFEV, section Industrie et combustion
Veronika Scholz	Lonza SA
Martin Tschan	cemsuisse

Ce rapport a été rédigé sur mandat de l'OFEV. La responsabilité du contenu incombe entièrement au mandataire.

Traduction en français

Susanne Rehacek	Übersetzung Umwelt Technik
Hans Martin Jörimann	Übersetzung Umwelt Technik

Remerciements

Le présent document se base sur le rapport « Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen » (Gestion de l'assainissement des contaminations locales et étendues par des PFAS) de l'office fédéral allemand de l'environnement (deutsches Umweltbundesamt UBA, 2020). Des passages de texte entiers ont été repris et certains points ont été adaptés aux conditions de la Suisse, avec l'aimable autorisation de l'office fédéral allemand de l'environnement et des auteurs Thomas Held et Michael Reinhard (Arcadis Deutschland GmbH).

Contenu

1	INTRODUCTION	1
2	APERÇU DU GROUPE DES PFAS	3
3	PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES PFAS	6
4	COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT	8
4.1	Comportement en matière de transport et de mobilisation	8
4.1.1	Sorption	8
4.1.2	Élution	10
4.2	Répartition dans le sous-sol saturé et non saturé	10
4.2.1	Retard	11
4.2.2	Processus de répartition	11
4.2.3	Accumulation à l'interface air-eau	12
4.3	Biotransformation microbienne	12
4.4	Absorption par les plantes	13
4.5	Bioaccumulation dans les animaux et les humains	15
5	ÉCOTOXICOLOGIE ET TOXICOLOGIE HUMAINE	17
5.1	Écotoxicologie	17
5.2	Toxicologie humaine	17
6	UTILISATION DES PFAS	20
6.1	Tour d'horizon	20
6.2	Utilisation dans les différents secteurs et substances significatives	21
6.2.1	Utilisation de mousses anti-incendie	21
6.2.1.1	Période d'utilisation	21
6.2.1.2	Extinction d'incendies	22
6.2.1.3	Terrains d'exercice pour les pompiers	22
6.2.1.4	Branches / industries pertinentes	22
6.2.2	Fabrication de pièces en métal (traitement de surface, galvanoplastie)	23
6.2.3	Fabrication de textiles (production et traitement, y compris blanchisserie et nettoyage à sec)	24
6.2.4	Fabrication d'appareils de traitement des données, de produits électroniques et optiques (semi-conducteurs)	25
6.2.5	Fabrication d'imprimés ; reproduction d'enregistrements sonores, visuels et informatiques (industrie photographique)	25

6.2.6	Fabrication de papier, de carton et d'articles en papier et carton (industrie papetière)	26
6.2.7	Fabrication de produits chimiques	27
6.2.8	Décharges anciennes et actuelles, entreprises d'élimination	29
6.3	Focus sur la Suisse	29
7	INSCRIPTION DANS LE CADASTRE DES SITES POLLUÉS	31
7.1	Bases légales	31
7.2	Sites de stockage définitifs	32
7.3	Lieux d'accident	32
7.4	Aires d'exploitation	33
8	VALEURS D'APPRÉCIATION ET VALEURS DE RÉFÉRENCE	34
8.1	Valeurs d'appréciation et valeurs de référence internationales	34
8.2	Situation actuelle en Suisse	35
8.2.1	Méthodes de détermination	35
8.2.2	Valeurs de concentration	35
8.2.3	Valeurs limites pour les déchets	36
8.3	Perspectives pour les valeurs limites en Suisse	37
8.3.1	Valeurs de concentration	37
8.3.2	Valeurs limites pour les déchets	38
9	DÉTECTION ANALYTIQUE	39
9.1	Prélèvement	39
9.2	Méthodes d'analyse	41
9.2.1	Analyse des substances individuelles	41
9.2.2	Analyse des paramètres cumulés	41
9.2.2.1	Fluor organique adsorbable (AOF)	42
9.2.2.2	Fluor organique extractible (EOF)	42
9.2.2.3	Méthode des précurseurs oxydables totaux (TOP assay)	42
10	STRATÉGIE D'ANALYSE ET D'INVESTIGATION	46
10.1	Stratégie d'analyse	46
10.2	Stratégie d'investigation	46
11	PROCÉDÉS D'ASSAINISSEMENT	48
11.1	Tour d'horizon	48
11.2	Procédés d'assainissement <i>in situ</i>	49
11.2.1	Immobilisation	49
11.2.2	Lavage <i>in situ</i> (lessivage)	52
11.2.3	Phytoassainissement	52

11.2.4	Fractionnement par mousse <i>in situ</i>	53
11.2.5	Pump and treat	55
11.3	Procédés d'assainissement on-site	55
11.4	Procédés d'assainissement off-site	55
12	MÉTHODES DE TRAITEMENT DES EAUX SOUTERRAINES	56
12.1	Adsorption sur différents supports	56
12.1.1	Adsorption sur charbon actif	56
12.1.2	Adsorption sur échangeurs d'ions	58
12.1.3	Adsorption sur polymères ou autres supports	61
12.1.4	PerfluorAd®	63
12.2	Filtration sur membrane	64
12.3	Fractionnement à l'ozone	66
12.4	Traitement par ultrasons (sonolyse)	68
12.5	Oxydation / réduction avancée	71
12.6	Procédés électrochimiques	74
12.6.1	Oxydation électrochimique	74
12.6.2	Électrocoagulation	76
12.7	Perspectives	77
13	DÉCHETS ET ÉLIMINATION	78
13.1	Méthodes pour le traitement des matériaux excavés	78
13.1.1	Installations d'incinération des déchets spéciaux/haute température	78
13.1.2	Désorption thermique	80
13.1.3	Cimenterie	82
13.1.4	Lavage des sols	83
13.1.5	Autres méthodes	85
13.2	Mise en décharge	86
13.3	Conclusion concernant les déchets et l'élimination	86
14	BIBLIOGRAPHIE	88

Tableaux

Tab. 1:	Exemples de facteurs de retard pour quelques PFAS	11
Tab. 2:	Évolution du TDI pour les PFOA et les PFOS sur les 12 dernières années	34
Tab. 3:	Valeurs de concentration actuelles spécifiques à un site pour les PFAS	36
Tab. 4:	Valeurs limites actuelles spécifiques à un site pour les déchets	36
Tab. 5:	Aperçu du matériel autorisé et non autorisé lors du prélèvement des PFAS	39
Tab. 6:	Avantages et inconvénients du procédé TOP	44
Tab. 7 :	Valeurs caractéristiques pour la nanofiltration et l'osmose inverse	65
Tab. 8:	Résultats des essais de dégradation des PFAS avec du persulfate activé en essai batch	72

Illustrations

Fig. 1 :	Formule structurale des PFOA et des PFOS	3
Fig. 2:	Exemples de différents composés précurseurs chargés	4
Fig. 3 :	Classification des PFAS	5
Fig. 4 :	Structure tensioactive des PFAS	6
Fig. 5 :	Coefficients de Henry pour certains PFAS et polluants conventionnels à 20°C	7
Fig. 6 :	Répartition des PFAS dans les différents compartiments environnementaux	8
Fig. 7 :	Représentation conceptuelle des mécanismes possibles de sorption des PFAS aux sols / au sous-sol ou aux sédiments	9
Fig. 8 :	Facteurs de puissance relatifs (RPF) et intervalle de confiance à 90 % pour les PFAS	19
Fig. 9 :	Formule structurale du Capstone A (à gauche) et du Capstone B (à droite)	21
Fig. 10 :	Structure chimique des SAmPAP	27
Fig. 11 :	Structure chimique des composés cycliques	28
Fig. 12 :	Relevé à posteriori des sites pollués par des PFAS	31
Fig. 13 :	Analyse de la quantité totale de précurseurs oxydables	43
Fig. 14 :	Récupération des PFAS après oxydation	44
Fig. 15 :	Corrélation entre les procédés AOF et TOP	45
Fig.16 :	Aperçu des procédés d'assainissement	48
Fig. 17 :	Aperçu des méthodes d'assainissement in situ	49
Fig. 18 :	Principe du fractionnement par mousse in situ	54

Fig. 19 :	Courbes de percée pour les PFBA, les PFOA et les PFOS	57
Fig. 20 :	Schéma du procédé PerfluorAd®	63
Fig. 21 :	Principe de la filtration sur membrane	65
Fig. 22 :	Concept du fractionnement par mousse	66
Fig. 23 :	Concept du fractionnement à l’ozone	67
Fig. 24 :	Fractionnement à l’ozone : résultats en conditions réelles	68
Fig. 25 :	Principe de la sonolyse	69
Fig. 26 :	Dégradation d’un produit AFFF défini, dissous dans l’eau	73
Fig. 27 :	Principe de l’oxydation électrochimique	75
Fig. 28 :	Méthodes d’assainissement possibles pour les eaux souterraines	77
Fig. 29 :	Schéma de l’usine d’incinération des déchets spéciaux de l’entreprise HIM Indaver à Biebesheim (Allemagne),	78
Fig.30 :	Usines d’incinération des déchets spéciaux dans l’UE	79
Fig.31 :	Structure du « VEG Vapor Generator » breveté	81
Fig. 32 :	Désorption thermique des PFAS à 590 °C et à 950 °C	81
Fig. 33 :	Schéma de la production de ciment	83
Fig.34 :	Technologie de traitement sur l’exemple de l’installation de traitement de la terre et des graviers ESAR à Rümlang	84

Liste des abréviations (en général)

A _{ai}	Surface spécifique de l'interface air-eau [cm ² /cm ³]
AFFF (AR)	Aqueous Film Forming Foam (Alcohol Resistant)
AFFF	Aqueous Film Forming Foam (mousse formant un film aqueux)
AOF	Fluor organique adsorbable
BAF	Facteur de bioaccumulation
BSAF	Facteur d'accumulation biote-sédiment
CASIP	Cadastre des sites pollués
C _E	Concentration dans l'eau
C _{MS}	Concentration dans la matière solide
DOC	Carbone organique dissous (Dissolved organic carbon)
ECF	Fluoruration électrochimique
EFSA	Autorité européenne de sécurité des aliments
EOF	Fluor organique extractible
FFFP	Film Forming Fluoroprotein Foam
FFFP (AR)	Film Forming Fluoroprotein Foam (Alcohol Resistant)
foc	Teneur en carbone organique (fraction of organic carbon)
FP (AR)	Fluoro Protein Foam (Alcohol Resistant)
FP	Fluoro Protein Foam
FTOH	Alcools fluorotélomères
HCC	Hydrocarbures chlorés
ID	Investigation de détail
IP	Investigation préalable
K _{ai}	Coefficient d'adsorption air-eau [cm ³ /cm ²]
K _D	Coefficient de partage matière solide-eau
K _{OC}	Coefficient de partage octanol-eau
LPE	Loi fédérale sur la protection de l'environnement
MNA	Monitored Natural Attenuation
MO	Matière organique
n _e	Porosité efficace
NER	Non-extractable Residues
NF	Nanofiltration
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
OPBD	Ordonnance du DFI sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public
OSites	Ordonnance sur l'assainissement des sites pollués (Ordonnance sur les sites contaminés)
OTAS	Ordonnance relative à la taxe pour l'assainissement des sites contaminés

PNEC	Predicted no effect concentration
POP	Polluants organiques persistants (persistent organic pollutant)
R	Facteur de retard
RPF	Facteur de puissance relatif
RIVM	Institut national néerlandais de la santé publique et de l'environnement
TDI	Tolerable Daily Intake
TEF	Facteur d'équivalence toxique
TIC	Total inorganic carbon
TOC	Total organic carbon
TWI	Tolerable Weekly Intake
TZW	Technologiezentrum Wasser
UIDS	Usine d'incinération des déchets spéciaux
VEG	Vapor Energy Generator
VOF	Fluor organique volatil (volatile organic fluorine)
θ_e	Teneur volumique en eau
$\rho_{matrice}$	Masse volumique sèche de la matrice aquifère

Liste des abréviations (composés fluorés)

6:2-FTOH	6:2 alcool fluorotélomère
6:2-FTS	6:2 acide fluorotélomère sulfonique (synonyme de H4PFOS)
6:2-FtTAoS	Thioéther amido sulfonate du 6:2 fluorotélomère
FTOH	Alcools fluorotélomères
H4PFOS	1H,1H,2H,2H-acide polyfluorooctane sulfonique (synonyme de 6:2-FTS)
N-EtFOSAA	Acide n-éthyl perfluorooctane sulfonamidoacétique
PAP	Phosphates polyalkylés
PFAA	Acides perfluoroalcanoïques
PFAS	Composés alkylés per- et polyfluorés
PFBA	Acide perfluorobutanoïque
PFBS	Acide perfluorobutane sulfonique
PFC	Composés chimiques per- et polyfluorés
PFCA	Acides perfluorés
PFDA	Acide perfluorodécanoïque
PFDoDA	Acide perfluorododécanoïque
PFDS	Acide perfluorodécane sulfonique
PFHpA	Acide perfluoroheptanoïque
PFHxA	Acide perfluorohexanoïque
PFHxS	Acide perfluorohexane sulfonique
PFNA	Acide perfluorononanoïque
PFOA	Acide perfluorooctanoïque
PFOS	Acide perfluorooctane sulfonique
PFOSA	Perfluorooctane-sulfonamide
PFPE	Polyéther perfluoré
PFPeA/PFPA	Acide perfluoropentanoïque
PFSA	Acides perfluorosulfoniques
PFUnDA	Acide perfluoro-undécanoïque
POSF	Fluorure de perfluorooctane sulfonyle
PTFE	Polytétrafluoroéthylène

1 INTRODUCTION

Les PFAS (substances alkylées per- et polyfluorées), un groupe de substances comprenant actuellement env. 5000 composés connus, attirent de plus en plus l'attention des médias et du public. Ainsi, le magazine K-Tipp du 19 janvier 2021 a publié un article intitulé : « En Engadine, près d'un poisson sur trois recèle de dangereuses molécules de fluor. Ce poison provient du fart utilisé par les ski-de-fondeurs ». Dans le Beobachter du 21 février 2021, on pouvait aussi lire en gros titre : « Les PFAS, composés toxiques du fluor, sont omniprésents : dans les légumes, l'eau potable, les téléphones mobiles, les vêtements, les produits cosmétiques – et dans notre sang. Ils nuisent à notre santé. »

La production de PFAS a débuté dans les années 1950, mais c'est seulement au début des années 1970 que ces produits chimiques ont commencé à être largement utilisés dans l'industrie. Du fait de leurs propriétés - notamment résistance à la chaleur et aux graisses, caractère hydrofuge, effet tensioactif -, les composés alkylés per- et polyfluorés ont été utilisés autant dans la production industrielle que dans les produits les plus divers destinés au grand public. Et ils le sont toujours encore, à l'exception de quelques composés.

Le problème des PFAS est apparu au grand jour à la fin des années 1990, lorsqu'on a constaté des concentrations d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) nettement plus élevées dans le sang des personnes vivant à proximité d'une usine chimique produisant du téflon depuis les années 1950 aux USA. Les investigations réalisées par la suite ont montré que des taux élevés de PFOA dans le sang favorisent diverses maladies graves.

Au fur et à mesure des recherches, il est apparu que les PFAS étaient nettement plus toxiques que ne le laissent supposer les premières constatations. Si l'Autorité européenne de sécurité des aliments prônait encore une dose journalière admissible de 1500 ng par kg de poids corporel pour le PFOA en 2008, elle a abaissé cette valeur à 0.63 ng par kg de poids corporel pour la somme de 4 PFAS, PFOA inclus, en 2020. La base de données toxicologiques pour les PFAS est actuellement encore insuffisante et se limite principalement aux deux composés PFOA et PFOS (acide perfluorooctane sulfonique).

La Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants), également ratifiée par la Suisse, est entrée en force en 2004. Le PFOS, ses sels et le fluorure de perfluorooctane sulfonyle ont été ajoutés aux annexes de la Convention en 2009 ; le PFOA, ses sels et les composés apparentés au PFOA y ont été ajoutés en 2019. Cela a permis d'interdire la production, l'importation et l'utilisation de ces substances, à certaines exceptions spécifiques près. Ces interdictions ont été intégrées dans le droit national par leur inscription dans l'annexe 1.16 de l'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques (ORRChim), et sont entrées en vigueur respectivement en 2011 et en 2021. La fabrication, l'importation, la mise sur le marché et l'utilisation de bon nombre des autres PFAS ne font actuellement l'objet d'aucune restriction spécifique.

Des PFAS ont souvent été rejetés dans l'environnement lors de la production et de l'utilisation de produits qui en contenaient, entraînant des pollutions du sol, du sous-sol et des eaux souterraines. A cet égard, il convient de relever les mousses anti-incendie contenant des PFAS, dont l'utilisation a causé des dommages à l'environnement sur des terrains d'entraînement incendie, mais aussi en cas d'incendie. L'industrie galvanique, la fabrication de produits chimiques, l'industrie textile, la production de peintures et vernis et d'autres secteurs utilisant des PFAS peuvent eux aussi avoir causé des dommages à l'environnement.

A l'heure actuelle, les directives légales et les valeurs d'appréciation pour les PFAS font largement défaut dans la législation suisse sur la protection des eaux et de l'environnement, ainsi que dans les ordonnances correspondantes. Les premières valeurs de concentration et valeurs limites pour les déchets, destinées à évaluer un site pollué par des PFAS, ont été approuvées par l'OFEV en 2016. En attendant, les investigations de sites pollués par des PFAS se multiplient et on a urgemment besoin de valeurs d'appréciation valables dans toute la Suisse.

Le présent rapport donne un aperçu du groupe de substances des PFAS, de leurs propriétés et de leur comportement dans l'environnement, et présente les connaissances actuelles en matière de toxicité humaine et d'écotoxicité. Il donne aussi un aperçu de l'utilisation des PFAS dans les différents secteurs. Des réflexions sur l'inscription de sites pollués par des PFAS dans le cadastre des sites pollués, sur la détermination de valeurs de concentration et de valeurs limites pour les déchets, et sur l'investigation de ces sites sont également formulées. Finalement, le rapport fournit une vue d'ensemble des procédés d'assainissement actuellement disponibles et envisageables à l'avenir, et aborde le problème de l'élimination des déchets.

Le rapport reflète l'état actuel des connaissances et ne prétend pas être exhaustif.

2 APERÇU DU GROUPE DES PFAS

Le groupe des composés alkylés per- et polyfluorés (PFAS¹, de l'anglais *per- and polyfluoroalkyl substances*) comprend entre 3000 et plus de 4700 substances chimiques selon les sources (KEMI, 2015; Wang et al., 2017), avec comme élément structural commun un radical alkyle fluoré (appelé groupe perfluoroalkyle) (Buck et al., 2011). On peut subdiviser les molécules de PFAS en fonction de leur classe de substance (p. ex. groupe acide carboxylique ou acide sulfonique, alcools), de la longueur de leur chaîne, de leur degré de fluoration (per- ou polyfluorés) et de leur degré de ramification. Les PFAS comprennent autant des molécules simples que des polymères (p. ex. téflon : polytétrafluoroéthylène ; PTFE).

Les PFAS les plus connus sont les acides perfluoroalcanoïques (PFAA). Ils sont entièrement fluorés, possèdent un groupe polaire terminal et sont subdivisés en acides perfluorocarboxyliques (PFCA) comme le PFOA et en acides perfluorosulfoniques (PFSA) comme le PFOS.

Dans la nomenclature des substances individuelles, on indique le groupe en fin de chaîne (acide carboxylique ou acide sulfonique) par « A », respectivement par « S ». La troisième (et le cas échéant aussi la quatrième) lettre représente la longueur de la chaîne (voir fig. 1). Ainsi, pour le PFOA, le « O » (octane) indique que la chaîne contient 8 atomes de carbone². Il convient de noter que dans le cas de PFOS, tous les 8 atomes de carbone sont fluorés, tandis que dans le cas de PFOA seuls 7 atomes de carbone sont fluorés, le huitième atome de carbone faisant partie du groupe acide carboxylique.

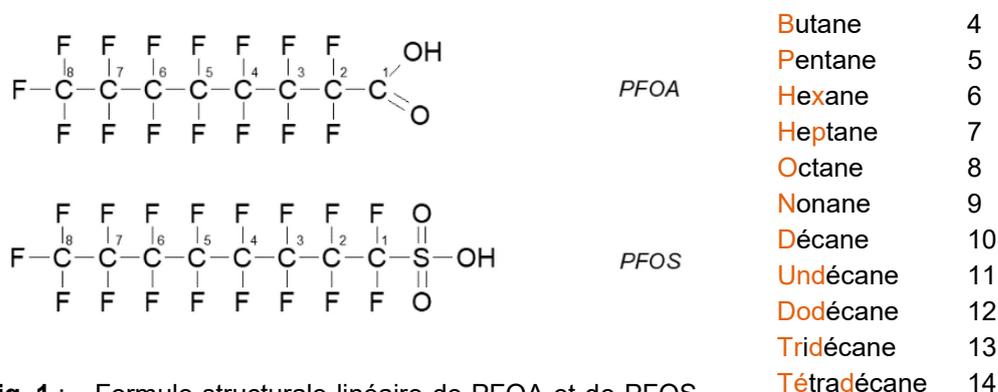


Fig. 1 : Formule structurale linéaire de PFOA et de PFOS.
Il existe aussi des structures ramifiées isomères qui ne sont pas représentées ici.

Selon la longueur de leur chaîne, on distingue les PFAS à chaîne longue et les PFAS à chaîne courte (OCDE 2014). Selon la définition de l'OCDE, les composés suivants sont considérés comme des PFAS à chaîne longue :

- Acides perfluorocarboxyliques avec une longueur de chaîne \geq C8 (p. ex. PFOA),
- Acides perfluorosulfoniques avec une longueur de chaîne \geq C6 (p. ex. PFHxS ou PFOS),
- Précurseurs des acides perfluorocarboxyliques et perfluorosulfoniques

¹ En français, on trouve également les abréviations PFC (composés chimiques per- et polyfluorés) et PFT (tensioactifs perfluorés).

² Dans l'environnement, les acides sont présents sous forme dissociée ou de sels ; on parle alors de carboxylates et de sulfonates.

Cette distinction a été faite car les composés à chaîne longue sont plus toxiques. A l'heure actuelle, il est encore difficile de dire si une subdivision aussi « nette » peut s'appliquer aux effets toxicologiques effectifs des substances.

A partir d'une longueur de chaîne C₄, les deux classes de substances (acides perfluorocarboxyliques et perfluorosulfoniques), qui ont généralement des chaînes comprises entre 2 et 18 atomes de carbone, sont également appelées tensioactifs perfluorés.

Les molécules de PFAS peuvent être partiellement (poly-) ou entièrement (per-) fluorées. Les PFAS polyfluorés, moins persistants, sont souvent aussi appelés précurseurs (en anglais « precursors »), car ils peuvent être transformés en composés perfluorés hautement persistants par voie microbienne. Le radical non fluoré des précurseurs peut être chargé négativement (anions, p. ex. carboxylates, sulfonates, phosphates), positivement (cations, p. ex. ammoniums quaternaires) ou neutre (p. ex. sulfamides) (fig. 2).

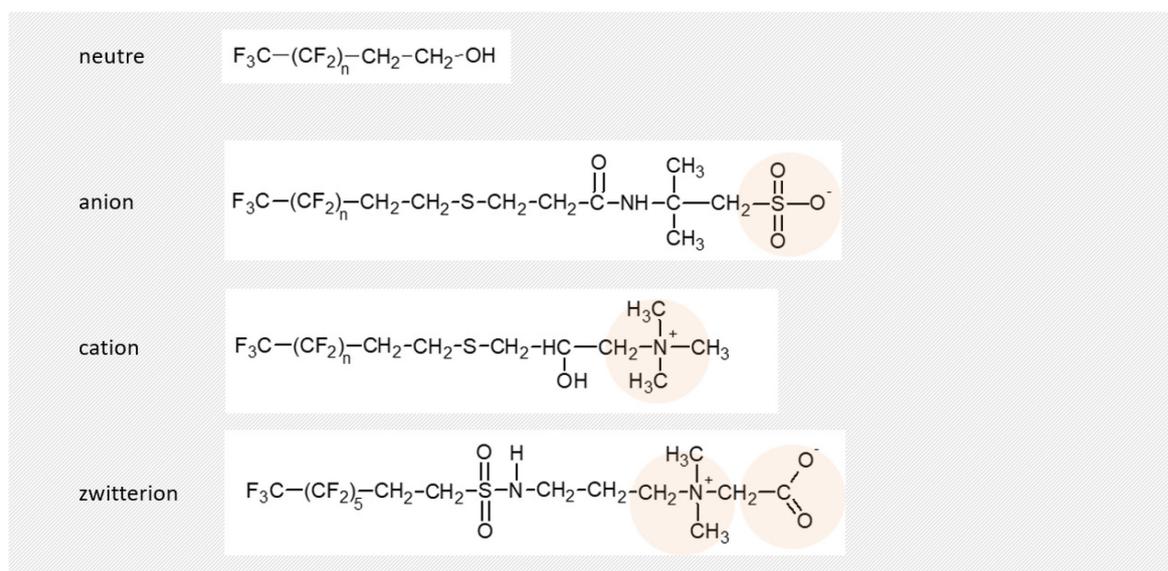


Fig. 2: Exemples de différents composés précurseurs chargés

Les molécules de PFAS peuvent être linéaires ou ramifiées. Le degré de ramification est en particulier dû à la méthode de fabrication. Il existe deux procédés pour la production industrielle des composés poly- et perfluorés : (1) la fluoration électrochimique (ECF) et (2) la fluorotélomérisation. La fluoration électrochimique, en particulier, engendre non seulement des molécules linéaires, mais aussi des molécules ramifiées. La télomérisation, procédé plus moderne et plus largement utilisé par la suite, permet d'augmenter le rendement et de réduire la formation de sous-produits.

Outre les molécules simples, les PFAS comprennent des polymères (p. ex. téflon : polytétrafluoroéthylène ; PTFE) (Teng, 2012). Certains polymères fluorés, comme p. ex. certains polyacrylates fluorés (également appelés résines fluorocarbonées), sont employés pour le traitement hydrofuge et antisalissure des textiles. Le PFOS n'a jamais été utilisé dans la fabrication des polymères, alors que le PFOA était autrefois employé comme émulsifiant. La fig. 3 présente une classification synthétique des PFAS.

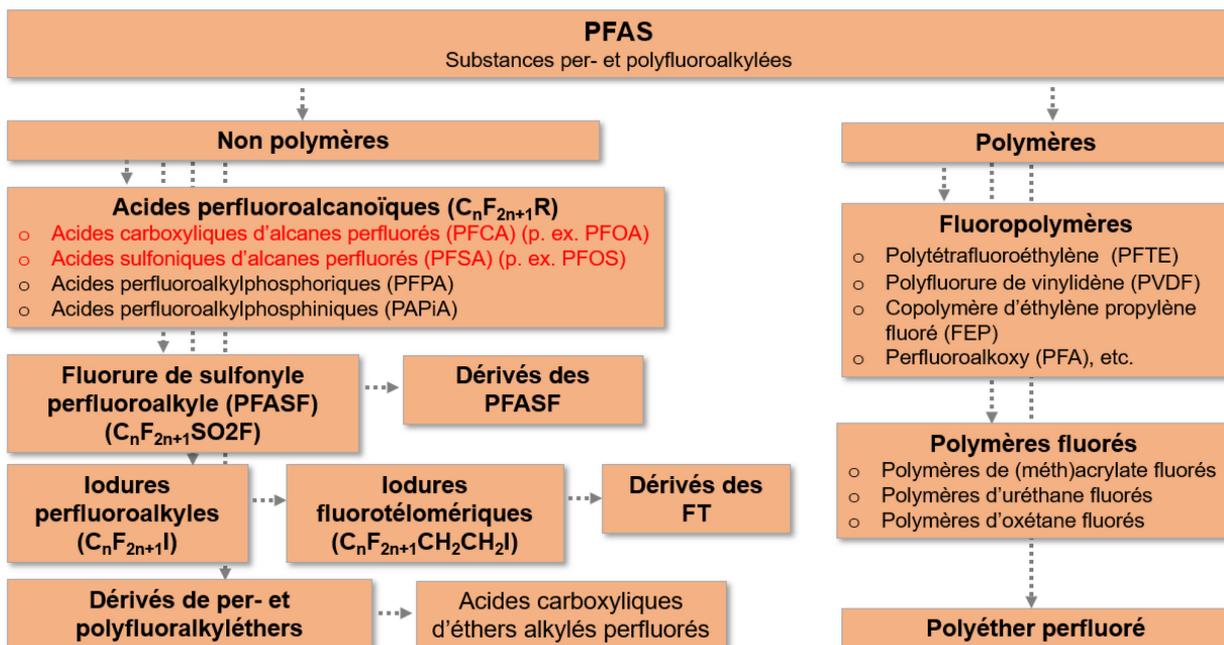


Fig. 3 : Classification des PFAS (Gellrich, 2014; Knepper et al., 2014)

3 PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES PFAS

De nombreux PFAS sont composés d'une chaîne carbonée hydrophobe poly- ou perfluorée et d'une tête hydrophile (p. ex. groupe carboxyle ou sulfonate) (fig. 4). Cela leur confère un caractère amphiphile et tensioactif, raison pour laquelle certains d'entre eux sont utilisés comme agents tensioactifs. Par rapport aux tensioactifs habituels, les PFAS possèdent en plus un caractère lipophile, c'est-à-dire qu'ils repoussent aussi les huiles, les graisses et autres composés non polaires ainsi que les salissures. Les tensioactifs perfluorés sont par ailleurs capables de s'accumuler aux limites de phase, et de former des micelles (LANUV NRW, 2011). Tous les PFAS ne possèdent toutefois pas des propriétés tensioactives.

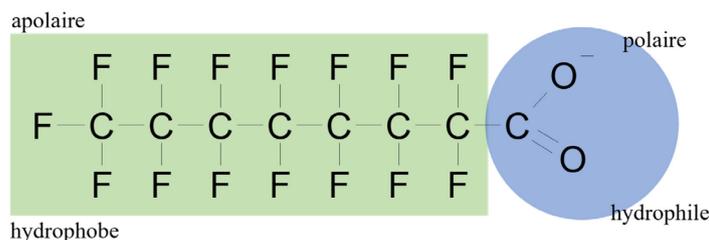


Fig. 4 : Structure tensioactive des PFAS

Le fluor est l'atome le plus électronégatif ; il a un potentiel d'ionisation élevé et une très faible polarisabilité. La liaison covalente carbone-fluor est l'une des liaisons les plus stables en chimie organique. La densité du nuage électronique du fluor agit comme un bouclier qui protège les composés perfluorés contre les attaques de l'extérieur et leur confère ainsi une stabilité thermique, chimique, photolytique (rayonnement UV) et biologique élevée. Les PFAS présentent donc une très grande stabilité thermique et chimique.

Les propriétés physicochimiques des PFAS décrites ci-dessous sont principalement dues aux propriétés du fluor, au caractère amphiphile, au type de groupe terminal et à la longueur de la chaîne. La plupart des connaissances acquises résultent d'expériences avec le PFOA et le PFOS. Pour les autres PFAS, on ne dispose que de données physicochimiques isolées, voire d'aucune.

Solubilité : les acides perfluorocarboxyliques et sulfoniques à chaîne courte présentent une solubilité relativement bonne, de l'ordre du g/l. La solubilité diminue fortement avec la longueur de la chaîne.

Dissociation : en milieu aqueux, les composés à fonction acide peuvent libérer un proton et deviennent des anions acides. Le PFOA et le PFOS, avec un pKa de respectivement 0,5 et < 0,3 (Vierke et al., 2013), se retrouvent exclusivement sous forme déprotonée dans les solutions aqueuses à pH 7. Tous deux doivent donc être considérés comme des acides forts (LANUV NRW, 2011). Grâce à la dissociation, les molécules sont facilement solubles dans l'eau en milieu neutre malgré leur radical hydrophobe.

État physique : à température ambiante, les PFAS purs se présentent principalement sous forme solide. Seuls les alcools télomériques à chaîne courte (jusqu'au 6:2-FTOH) sont liquides ; ils sont solides lorsque la chaîne est plus longue. Les PFAS ont des points de fusion et d'ébullition relativement élevés. Le PFOA présente un point de fusion (59-60°C) et un point d'ébullition (192°C) relativement bas. Pour le PFOS, ces valeurs sont nettement plus élevées avec environ 200°C (fusion) et 300°C (ébullition).

Volatilité : sous leur forme à pH neutre, les acides perfluorocarboxyliques et sulfoniques ont une pression de vapeur faible à très faible. Le PFOA peut toutefois se sublimer lorsqu'il est non dissocié à température ambiante. La tendance des PFAS à passer de la phase aqueuse à la phase gazeuse (air) est décrite par le coefficient de Henry (K_H). Celui-ci varie beaucoup selon les PFAS (fig. 5). Théoriquement, cette substance peut donc se diffuser directement lors de la production, par voie aérienne.

Les données bibliographiques sur le coefficient de Henry varient fortement - tout comme pour les autres paramètres physicochimiques des PFAS - et des différences pouvant dépasser un facteur 10 ont été constatées. Les coefficients de la figure 5 ne sont donc pas des valeurs absolues, mais plutôt des valeurs relatives décrivant la volatilité par rapport à d'autres polluants connus. Le coefficient de Henry présenté dans l'illustration a été calculé à partir de la masse molaire, de la pression de vapeur, de la solubilité dans l'eau et de la constante générale des gaz. Mais les données sur la pression de vapeur et la solubilité des PFAS dans l'eau divergent aussi beaucoup selon les sources bibliographiques. Pour le 4:2-FTOH, les pressions de vapeur et la solubilité dans l'eau ont été extraites de Liu et Lee (2007) ; pour le 8:2-FTOH, elles sont tirées de Climate and Pollution Agency, Norway (2010) ; pour les HAP et les autres composés, elles sont tirées de Rippen (2014).

Comme le groupe des PFAS comporte de nombreux composés différents, on ne peut bien sûr pas attribuer des propriétés physicochimiques uniformes à tout le groupe. Au contraire, les divers composés du groupe des PFAS peuvent avoir des propriétés physicochimiques très différentes. Le point commun de la plupart des PFAS est qu'ils sont résistants aux salissures, aux couleurs, aux graisses et aux huiles, et qu'ils sont hydrofuges. C'est pour cette raison et pour leur stabilité qu'ils sont intéressants dans l'industrie et sont utilisés dans de nombreux produits industriels et de consommation.

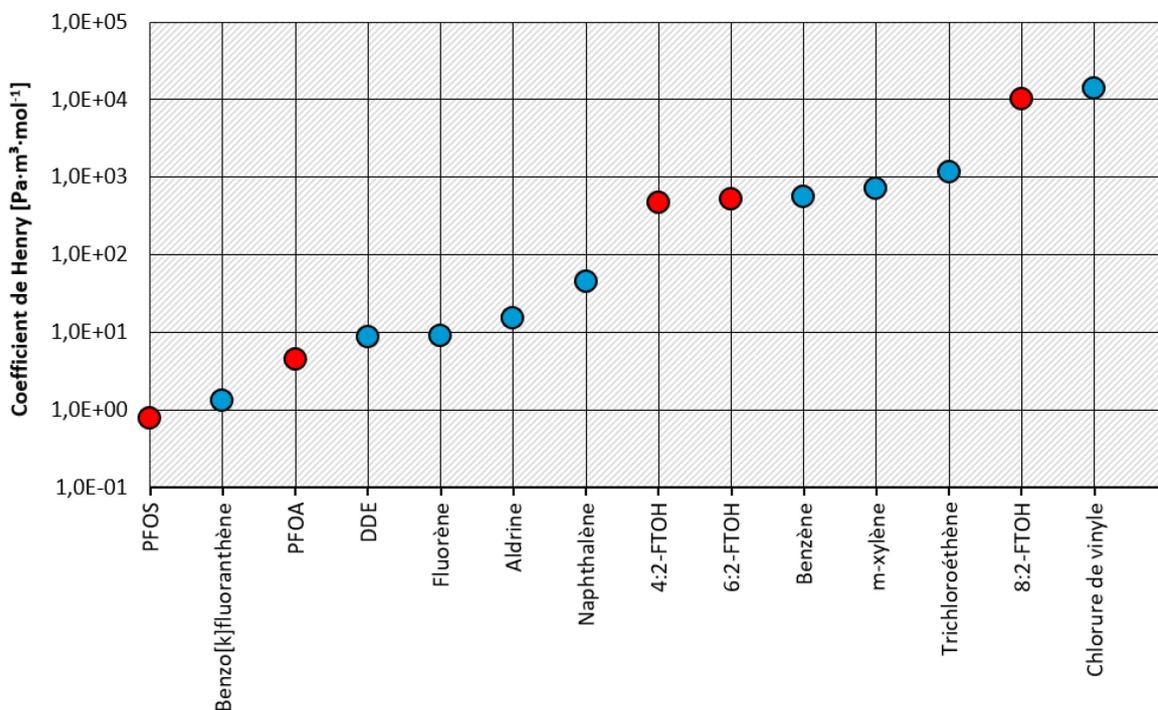


Fig. 5 : Coefficients de Henry pour certains PFAS (en rouge) et polluants conventionnels (en bleu) à 20°C.

4 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

Les processus de répartition des PFAS jouent un rôle important dans la nature. La fig. 6 donne un aperçu de la répartition des PFAS dans l'environnement et de l'importance des paramètres physico-chimiques qui y sont liés.

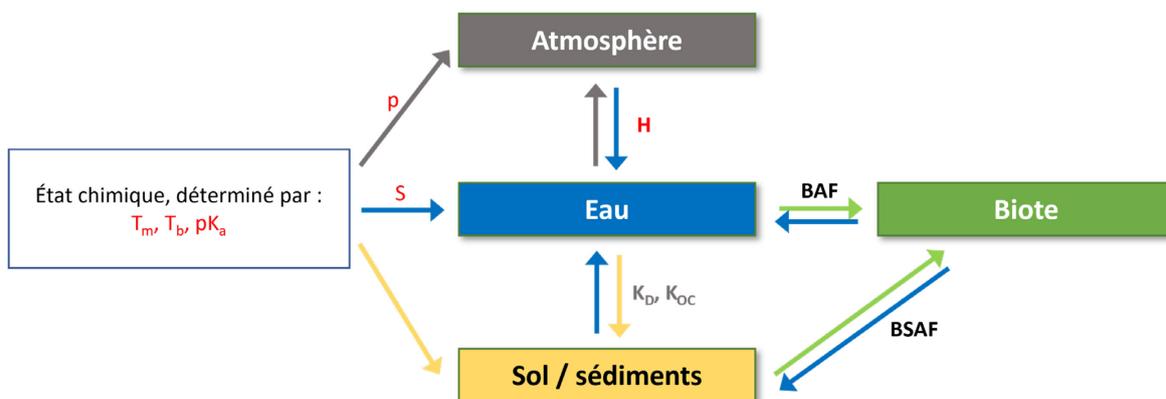


Fig. 6 : Répartition des PFAS dans les différents compartiments environnementaux et rôle des principales propriétés physiques et chimiques (en rouge). Comme autres coefficients de partage significatifs, on citera p. ex. les valeurs K_D , K_{OC} (en gris). T_m = point de fusion, T_b = point d'ébullition, pK_a = constante de dissociation des acides, p = pression de vapeur, S = solubilité, H = constante de Henry (sans dimension), BAF = facteur de bioaccumulation et $BSAF$ = facteur d'accumulation biote-sédiment, K_D = coefficient de partage matière solide-eau, K_{OC} = coefficient de partage carbone organique-eau.

4.1 Comportement en matière de transport et de mobilisation

Les caractéristiques de transport et de mobilisation des PFAS dans les sols, le sous-sol et les eaux souterraines dépendent principalement de leurs propriétés de sorption et de désorption.

4.1.1 Sorption

Le comportement des PFAS en matière de sorption dépend notamment de la teneur en carbone organique (f_{oc}) du sol ou du sous-sol, ainsi que de la longueur de chaîne de la molécule respective. Les caractéristiques de sorption sont également influencées par le pH, la teneur en argile et la force ionique. La sorption des PFAS est difficile à prévoir en raison de ces nombreux paramètres. La fig. 7 représente les mécanismes possibles de sorption des PFAS de manière conceptuelle.

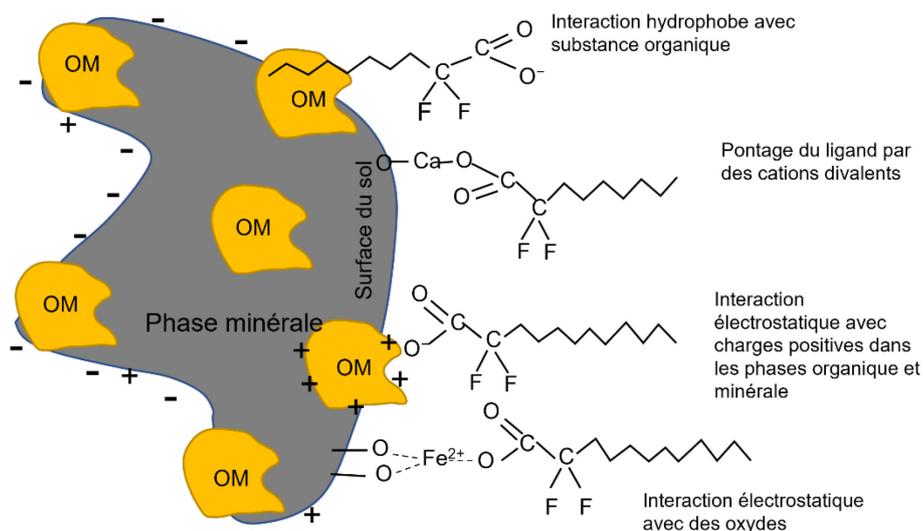


Fig. 7 : Représentation conceptuelle des mécanismes possibles de sorption des PFAS aux sols / au sous-sol ou aux sédiments (Li et al., 2018). Les mécanismes de sorption sont illustrés pour un acide carboxylique, mais s'appliquent de la même manière aux acides sulfoniques. OM = matière organique.

L'adsorption aux particules du sol ou du sous-sol peut être décrite à l'aide de différents modèles. Pour les concentrations en PFAS < 1 mg/l dans le lixiviat, l'isotherme d'adsorption est linéaire (Higgins et Luthy, 2006). Le coefficient de partage (matière solide-eau) (K_D) s'exprime en [l/kg] :

$$K_D = \frac{C_{MS}}{C_E}$$

C_{MS} = concentration dans la matière solide [$\mu\text{g}/\text{kg}$] et C_E = concentration dans l'eau [$\mu\text{g}/\text{l}$].

Ce n'est qu'à des concentrations relativement élevées que le coefficient de partage matière solide/eau cesse de croître linéairement avec la concentration et que la courbe s'aplatit. Le coefficient K_D rapporté à la teneur relative en carbone organique (f_{OC}) est :

$$K_D = K_{OC} \cdot f_{OC}$$

K_{OC} = coefficient de partage carbone organique-eau [l/kg].

Influence liée à la structure :

Dans une série homologue (p. ex. acides perfluorocarboxyliques ou acides perfluorosulfoniques), le logarithme de K_D augmente lorsque la longueur de la chaîne augmente (Higgins et Luthy, 2006). Le groupe CF_2 est fortement dominant dans le processus de sorption, et les éventuels groupes CH_2 jouent un rôle très secondaire (Gellrich, 2014). La force d'adsorption dépend également du degré de ramification de la chaîne perfluorée. Les isomères ramifiés présentent une sorption au sol ou sous-sol inférieure à celle des molécules linéaires correspondantes. Pour une même longueur de chaîne, les sulfonates ont une meilleure sorption que les carbonates.

Les composés à chaîne plus courte (notamment le PFBA et le PFPeA) présentent une sorption plus élevée que ce à quoi on pourrait s'attendre après extrapolation des données de sorption des PFAS à chaîne longue. On peut supposer que d'autres mécanismes de sorption (liaison électrostatique)

jouent un rôle plus important pour ces composés que pour les PFAS à chaîne longue, plus hydrophobes.

Facteurs environnementaux :

Foc : toutes les études réalisées sur la sorption des PFAS montrent que le paramètre dominant est la teneur en carbone organique : plus la teneur en carbone organique (f_{oc}) du sol ou du sous-sol est élevée, plus la sorption des PFAS est importante. Les PFAS sont donc mieux adsorbés dans les sols que dans le sous-sol ou les sédiments.

pH : des essais de sorption réalisés avec des PFAS chargés négativement ont montré que la sorption diminue avec l'augmentation du pH pour la plage de pH entre 5 et 7,5. On ne sait pas si cet effet se manifeste aussi avec les PFAS chargés positivement. Comme la plupart des PFAS sont chargés négativement, on peut admettre, comme tendance générale, que la valeur K_D diminue lorsque le pH augmente.

Force ionique : la concentration des cations dissous influence la répartition des PFAS anioniques entre la matière solide et l'eau. Des essais de sorption effectués avec du PFDS, du PFUnDA et du N-EtFOSAA ont permis de constater que la puissance de sorption (valeur K_D) augmente avec la concentration de Ca^{2+} (Higgins et Luthy, 2006). Les auteurs attribuent cet effet à une réduction de la charge superficielle négative du carbone organique (similaire à l'effet des protons ; H^+).

Charge de l'adsorbant : les molécules d'acide perfluorocarboxylique et perfluorosulfonique, presque entièrement chargées négativement dans l'environnement, peuvent aussi former des liaisons électrostatiques avec la matière solide. Les minéraux argileux et le carbone organique présentent généralement une charge superficielle négative et repoussent donc les PFAS chargés négativement. La liaison électrostatique, de toute manière très faible, se fait avec des oxydes de fer chargés positivement. Les liaisons électrostatiques ne jouent un rôle perceptible que si le f_{oc} est très faible (Johnson et al., 2007). La liaison électrostatique est en outre influencée par le pH et la teneur en cations de l'aquifère, car ceux-ci modifient la charge nette superficielle.

4.1.2 Élution

L'élution, ou désorption, n'est pas juste un phénomène inverse de la sorption. La tendance des PFAS adsorbés à retourner en solution est inférieure à leur tendance à la sorption sur la matrice du sol ou du sous-sol (hystérésis de sorption). La désorption est caractérisée par un comportement de non-équilibre, surtout dans les sols à haute teneur en carbone organique et pour les PFAA linéaires à longue chaîne. Les sédiments peuvent agir comme des puits irréversibles, en particulier pour les PFAS fortement adsorbants. La sorption des composés ramifiés moins adsorbants, à chaîne plutôt courte, est quant à elle largement réversible (Gellrich, 2014). L'élution dépend également de la classe de substance ; dans l'essai d'élution, le PFOA est par exemple libéré plus rapidement que le PFOS.

4.2 Répartition dans le sous-sol saturé et non saturé

Si des PFAS parviennent dans les eaux souterraines à la suite d'une pollution, ils se répartissent dans l'aquifère suivant l'écoulement souterrain. La rapidité avec laquelle les PFAS pénètrent dans le sous-sol saturé et la manière dont ils se répartissent ensuite dans les eaux souterraines dépendent de la mobilité de chaque composé.

4.2.1 Retard

La mobilité des PFAS dans l'aquifère dépend de leur force de sorption et de désorption avec la matière solide, et peut être quantifiée à l'aide du facteur de retard (R). Le facteur est sans dimension et se calcule comme suit :

$$R = 1 + \frac{\rho_{Matrix} \cdot k_{OC} \cdot f_{OC}}{n_e}$$

ρ_{matrix} = masse volumique sèche de la matrice aquifère, n_e = porosité efficace, K_{OC} = coefficient de partage carbone organique-eau, f_{OC} = teneur en matières organiques de la matrice aquifère.

Le tab. 1 fournit des exemples de facteurs de retard pour quelques PFAS choisis afin d'illustrer les ordres de grandeur observés sur le terrain. Le retard effectif dépend toutefois beaucoup du matériau (type et quantité de matière organique) et de l'hydrogéochimie (pH, force ionique, etc.) du sous-sol, et peut donc varier fortement pour la même molécule. Comme le sous-sol naturel est chargé négativement, on peut supposer que les PFAS cationiques sont généralement beaucoup plus retardés que les PFAS anioniques.

Tab. 1: Exemples de facteurs de retard pour quelques PFAS (Vierke et al., 2014).

Composé	Facteur de retard (R) [-]
PFBS	2,6
PFHxS	2,1
PFBA	1,9
PFHxA	9,9
PFOA	31,5
PFNA	23,5

4.2.2 Processus de répartition

La plupart des PFAS étant relativement mobiles, ils subissent peu de retard lors de leur transport dans les eaux souterraines et de longs panaches peuvent se former. On a ainsi pu observer un panache long de plus de 45 km issu d'un site de production hautement contaminé en Italie. La longueur maximale du panache dépend essentiellement de la quantité de polluants introduite dans le sous-sol et de la diminution de concentration par dispersion et diffusion hydrodynamique.

Des effets chromatographiques apparaissent au long du panache. Les composés plus mobiles, comme les PFAS à chaîne courte et ramifiées, se déplacent plus rapidement que les molécules linéaires à chaîne longue. La classe de substances joue également un rôle dans la différenciation des PFAS : le PFOS est par exemple plus retardé que le PFOA et son déplacement dans le panache de PFAS est différé dans le temps (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012).

La composition des PFAS dans le sous-sol et les eaux souterraines évolue donc au fil du temps. Peu de temps après une pollution, ce sont surtout les composés les moins sorbants que l'on retrouve dans les eaux souterraines. Plus tard, une fois que ces composés rapidement parvenus dans la nappe phréatique se sont écoulés vers l'aval, il reste des PFAS plus sorbantes à chaîne plus longue dans le sous-sol et les eaux souterraines à proximité du foyer. De ce fait, les PFAS les plus sorbantes restent détectables dans la matière solide de nombreuses années après la pollution (NRW, 2011).

On ne dispose actuellement de presque aucune donnée sur la sorption des précurseurs. Les connaissances disponibles ont été déduites d'observations sur le transport des précurseurs dans les eaux souterraines et leur comportement de désorption. Selon Weber et al. (2017), le transport des précurseurs est similaire à celui des acides perfluorocarboxyliques. Bien que des études antérieures (Azzolini, 2014) suggèrent que les précurseurs sont moins mobiles que les PFAA, des investigations menées sur un site réellement contaminé ont montré que la répartition des précurseurs était semblable à celle du PFOS.

4.2.3 Accumulation à l'interface air-eau

Le PFOS, le PFOA et les PFAS apparentés sont des tensioactifs et s'accumuleront naturellement aux interfaces air-eau, l'air servant de phase hydrophobe. On peut donc prévoir que les PFAS, retenus dans la zone non saturée par adsorption à ces interfaces, seront significativement retardés³. Ce processus n'a toutefois pas encore été étudié expérimentalement. Le retard (R) est donné par :

$$R = 1 + \frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}$$

avec K_{ai} = coefficient d'adsorption air-eau [cm^3/cm^2], A_{ai} = surface spécifique de l'interface air-eau [cm^2/cm^3], θ_w = teneur volumique en eau [-]. Les valeurs typiques sont $K_{ai} = 0.0005 \text{ cm}$, $A_{ai} = 80 \text{ cm}^1$ et $\theta_w = 0.26$.

L'activité superficielle et le potentiel d'adsorption à l'interface air-eau dépendent de la longueur de la chaîne perfluorée et de la force ionique de la solution du sol ou du sous-sol (Brusseau, 2018; Silva et al., 2019).

4.3 Biotransformation microbienne

En principe, les PFAS ne sont pas complètement dégradables ou minéralisables (Colosi et al., 2009; Ochoa-Herrera et al., 2008, 2016). Malgré leur état d'oxydation élevé, les acides alcanoniques perfluorés ne subissent aucune dégradation microbienne. Cela peut s'expliquer par l'absence d'enzymes appropriés, par la force de liaison C-F élevée ou par l'absence de structures se prêtant à une attaque électrophile ou nucléophile (Liu et Avendaño, 2013). Seuls les composés polyfluorés (précurseurs) peuvent être dégradés (transformés) par les microbes (Vestergren et al., 2008) pour donner, comme produits finaux, des acides perfluorocarboxyliques et des acides perfluorosulfoniques persistants. D'autres produits finaux stables peuvent en outre apparaître.

Le processus de biotransformation des précurseurs fait intervenir de nombreux mécanismes complexes (Butt et al., 2014; Kim et al., 2013). Lors de l'hydrolyse, par exemple, certaines parties de la molécule sont coupées en des endroits spécifiques (groupes fonctionnels comme les esters, les éthers, les uréthanes, etc.) par addition d'eau. En plus de l'hydrolyse, il peut également y avoir une séparation successive d'atomes de carbone terminaux non fluorés (Benskin et al., 2013; D'Agostino et Mabury, 2014). Il est intéressant de noter qu'un grand nombre de précurseurs polyfluorés sont biotransformés en PFAA dont la chaîne perfluoroalcane est finalement plus courte que dans le composé de départ (Harding-Marjanovic et al., 2015; Liu et Avendaño, 2013). Les groupes CF_2 ne sont donc pas complètement inertes sur le plan microbien. Si la molécule comprend des groupes CH_2 et CF_2 très rapprochés, au moins un des groupes CF_2 de la chaîne C peut céder du fluor (Harding-Marjanovic et al., 2015; Liu et Avendaño, 2013).

³ Il s'agit d'un mécanisme d'adsorption et il n'y a pas de répartition entre l'air et l'eau.

Les vitesses de dégradation des précurseurs ont été étudiées en laboratoire. De nombreux composés ont une demi-vie de quelques jours à quelques mois en conditions de laboratoire aérobies optimales. En revanche, leur dégradation est extrêmement lente en conditions anaérobies (Liu et Avendaño, 2013). Si des précurseurs de PFAS pénètrent dans les eaux souterraines après désorption et transfert, leur dégradation ne peut donc s'y poursuivre que si les eaux souterraines sont aérobies. D'une manière générale, on constate que les composés monomères sont rapidement biotransformables en conditions aérobies ; la vitesse de dégradation diminue pour les chaînes plus longues ou lorsque la biodisponibilité baisse en raison d'une moindre solubilité (Liu et Avendaño, 2013). Les dimères et les trimères se dégradent plus lentement que leurs monomères correspondants (Held et Reinhard; 2016). La biotransformation des composés polymères est si lente qu'on peut présager des demi-vies de 10 à 1700 ans (Russel et al., 2008).

Malgré les vitesses de dégradation souvent assez rapides relevées lors des essais en laboratoire, les précurseurs présents dans le sous-sol non saturé (aérobie) restent détectables de nombreuses années après un sinistre. Cela pourrait s'expliquer par la formation de métabolites stables et persistants. Les processus de biotransformation variés et complexes des précurseurs produisent toute une série de métabolites, ayant chacune des propriétés physicochimiques différentes. Les produits de transformation présentent une sorption parfois très forte à la matrice du sol, ce qui réduit probablement beaucoup leur biodisponibilité et leur biodégradabilité. Les études isolées réalisées en laboratoire sur la dégradabilité des précurseurs sont donc peu utiles pour estimer la vitesse de transformation de ces substances dans l'environnement. On admet que les PFAS restent probablement « cachés » pendant une longue période dans les métabolites (qui n'ont pas encore été analysés). Une partie des composés transformés peut se lier irréversiblement à la matrice (Non-extractable Residues, NER) et une part minime peut être minéralisée en CO₂. Si la formation de précurseurs libère des FTOH (alcools fluorotélomères), ceux-ci peuvent en principe s'échapper vers la zone non saturée puis dans l'atmosphère en raison de leur plus grande volatilité (Lee et al., 2010; Arcadis, 2018).

Les données disponibles ne permettent donc pas d'estimer le temps nécessaire à une transformation complète des précurseurs jusqu'au stade d'acides perfluoroalcanoïques.

4.4 Absorption par les plantes

Les études réalisées jusqu'à présent sur le transfert des PFAS depuis les sols et les solutions aqueuses vers les plantes ont montré que les PFAS pouvaient être absorbés par les plantes. L'absorption et l'accumulation des PFAS dans les plantes dépendent de plusieurs facteurs ; sont en particulier déterminants la longueur des chaînes, le caractère hydrophobe du composé PFAS, le type de plante et les propriétés du milieu (sol ou eau).

Pour les plantes terrestres, les PFAS présents dans la solution du sol sont absorbés avec l'eau via le système racinaire puis transportés à l'intérieur de la plante par le flux transpiratoire (Blaine et al., 2013). D'une manière générale, les PFAS s'accumulent dans les parties végétatives de la plante (tiges et feuilles), et moins dans les fruits ou les grains (Stahl et al. 2009). Cependant, les racines absorbent particulièrement bien les PFAS à chaîne courte d'une masse moléculaire < 300 g/mol. Leur taux d'absorption est élevé dans les feuilles, les tiges et les fruits (Wang et Cousins 2015). Comme le nombre de barrières biologiques augmente au fur et à mesure du transport à l'intérieur de la plante (des racines aux pousses et finalement aux fruits), on observe un retard croissant et un caractère de plus en plus hydrophile au fil du flux transpiratoire (tendance à une corrélation positive avec la longueur de chaîne). C'est pour cela que les PFAS à chaîne longue tendent à s'accumuler davantage dans les racines (Felizeter et al., 2014). Le taux d'absorption plus élevé des PFAS à

chaîne courte est également dû au fait qu'ils sont moins adsorbés par la matrice du sol ; c'est pourquoi les propriétés de la matrice du sol sont aussi un facteur pertinent pour déterminer l'absorption des PFAS par les plantes. Comme expliqué dans le chapitre 4.1.1, les PFAS sont adsorbés par la matière organique du sol, ce qui réduit leur biodisponibilité et leur absorption dans les plantes en fonction des propriétés des molécules de PFAS (Higgins et al. 2007, Higgins et Luthy 2006, Jeon et al. 2011).

A l'inverse, l'absorption des PFAS par les plantes sous-marines augmente en principe avec la longueur de la chaîne. Les plantes aquatiques ont tendance à absorber préférentiellement des PFAS à chaîne longue, en particulier le PFOS.

La répartition des PFAS dans les plantes est déterminée par la biodisponibilité (dépend de la matrice du sol), la longueur de chaîne de la molécule, ainsi que par la nature et la position du groupe fonctionnel (Krippner et al. 2014). Ainsi, les résultats d'une étude ont montré que les acides perfluorosulfoniques s'accumulent 2 à 3 fois plus que les acides perfluorocarboxyliques pour une même longueur de chaîne. La température et les concentrations de PFAS dans les sols ont également une influence significative sur l'absorption des PFAS par les plantes. Des mesures ont montré qu'une élévation de la température entraînait une augmentation significative des concentrations en PFAS dans les racines et les pousses (Zhao et al., 2013), et que les concentrations en PFAS dans la plante augmentaient de pair avec leur concentration dans le sol (Stahl et al., 2009; Zhao et al., 2013). Des concentrations très élevées de PFAS dans le sol peuvent également avoir des effets toxiques pour les plantes (LAUV NRW, 2011; Zhao et al., 2010).

Dans l'ensemble, on a constaté que les effets néfastes des PFAS sur la croissance et les plantes dépendaient clairement des espèces végétales, de même que leur accumulation et leur répartition au sein de la plante exposée. Ces derniers paramètres sont déterminants pour évaluer les risques de la consommation de plantes sur la santé humaine, ces risques étant étroitement liés à l'espèce végétale. Ainsi, les plantes qui, en principe, absorbent bien les PFAS peuvent s'avérer relativement inoffensives pour le consommateur si les PFAS s'accumulent exclusivement dans les racines et que seules les tiges sont comestibles. Cette dernière remarque ne s'applique pas aux choux, aux tomates et aux fraises, car les PFAS s'y accumulent principalement dans les parties comestibles (Landkreis Rastatt, 2017). D'après les évaluations d'exposition, on estime actuellement que l'ingestion moyenne de PFAS (7 composés) via les aliments doit être inférieure à 1 ng/kg de masse corporelle et par jour pour les adultes et les enfants, cette valeur pouvant varier considérablement d'une région à l'autre (Klenow et al., 2013).

Divers essais en pots et *in situ* ont été effectués ces dernières années sur des surfaces agricoles polluées par des boues papetières contenant des PFAS près de Rastatt dans le Bade-Wurtemberg (Breuer, 2019). Ces essais ont montré que les plantes absorbaient surtout le PFBA, le PFPeA et le PFHxA. On a constaté un transfert important de ces substances vers les parties végétatives des plantes. Le transfert vers les organes génératifs était différencié, les grains de blé étant beaucoup plus touchés que les grains de maïs, par exemple. Les essais effectués semblent indiquer que l'absorption de précurseurs par les plantes cultivées est faible.

Des investigations ont été effectuées sur des plantes non comestibles, notamment pour évaluer leur potentiel à décontaminer des surfaces polluées (phytoassainissement). On se demande si une accumulation de PFAS dans les plantes pourrait en diminuer la concentration dans les sols. Lors d'études réalisées avec des arbres, on a pu mesurer un certain taux de décontamination en « récoltant » régulièrement les feuilles tombées ; ce taux est néanmoins faible (Gobelius et al., 2016; Go-

belius et al., 2017). D'autres études ont en revanche montré que l'absorption de PFAS par les végétaux n'entraînait pas une diminution importante de leur concentration dans le sol (Stahl et al., 2013; Plumlee et al., 2008).

4.5 Bioaccumulation dans les animaux et les humains

En plus des plantes, les PFAS peuvent également s'accumuler dans les organismes animaux/humains. On parle de « bioconcentration »⁴ et de « biomagnification »⁵. Ensemble, ces deux processus forment la « bioaccumulation » (accumulation d'une substance dans un organisme par absorption depuis le milieu environnant et via l'alimentation). Dans la suite et par souci de simplicité, on ne fait pas la distinction entre « bioconcentration » et « biomagnification » ; les processus pertinents sont réunis sous le terme général de « bioaccumulation ».

Les données sur la bioaccumulation des PFAS concernent principalement le PFOS et le PFOA. Contrairement à la plupart des polluants organiques persistants (POP), qui s'accumulent dans les tissus adipeux et musculaires, les PFAS ont tendance à se lier aux protéines (Jones et al., 2003) et à s'accumuler dans des compartiments riches en protéines tels que le sang et les organes bien irrigués comme le foie, les reins et la rate, ainsi que dans les testicules et le cerveau. Autant chez les animaux que chez les humains, ils pénètrent dans le placenta et sont entre autres éliminés par le lait maternel ou les urines (Stahl et al., 2011).

La bioaccumulation est décrite par le facteur de bioaccumulation BAF (= concentration de PFAS dans l'organisme / concentration de PFAS dans le milieu environnant et l'alimentation). Ce facteur varie d'une espèce à l'autre (Giesy et al., 2010) et dépend fortement de la longueur des chaînes de PFAS. Le BAF augmente avec la longueur de la chaîne carbonée perfluorée, et les PFSA s'accumulent plus que les PFCA. Le BAF des C₄₋₆-PFCA et du PFBS dans les poissons est par exemple inférieur à 1, alors qu'il est de 10 pour le PFHxS et varie entre 2 et 570 pour le PFOA (Conder et al., 2008). La répartition des substances au sein de l'organisme varie selon les espèces. Chez les poissons, les PFAS se concentrent par exemple davantage dans l'intestin que dans les autres organes, alors qu'ils se répartissent de manière plus uniforme chez d'autres espèces (Hong et al., 2015).

En règle générale, les PFAS s'accumulent également le long de la chaîne alimentaire. On a constaté que les animaux situés en sommet de chaîne alimentaire présentaient des concentrations en PFAS plus élevées que les animaux en bas de chaîne, ou que les plantes. Les PFAS à longue chaîne ont un potentiel particulièrement élevé à s'accumuler entre les niveaux trophiques (Asher et al., 2012 ; Awad et al., 2011). Le potentiel de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire des PFAS avec ≤ 7 atomes de carbone est par contre faible (Conder et al., 2008). Cependant, le taux d'accumulation ne suit probablement pas toujours une croissance linéaire avec la longueur de la chaîne, mais atteint quelque part un maximum avant de diminuer à nouveau. Ainsi, une étude sur la chaîne alimentaire terrestre (lichens ⇒ plantes ⇒ caribous ⇒ loups) a établi que les facteurs d'accumulation trophiques augmentaient avec la longueur des chaînes jusqu'à C₁₀-PFAS, mais qu'ils diminuaient ensuite à nouveau (Müller et al., 2011). Houde et al. (2008) ont pu démontrer que le facteur d'accumulation trophique des PFOS linéaires était supérieur à celui de la molécule correspondante à ramification simple.

⁴ Accumulation d'une substance dans un organisme par absorption depuis le milieu environnant. Ce processus correspond à un équilibre entre la concentration de PFAS dans le sol, l'air ou l'eau et la concentration de PFAS dans les tissus de l'organisme.

⁵ Accumulation d'une substance dans un organisme par le biais de la nourriture ou de la chaîne alimentaire.

L'accumulation dans la chaîne alimentaire terrestre est environ deux fois plus petite que dans la chaîne alimentaire marine (Müller et al., 2011). Les PFAS s'accumulent donc surtout dans les organismes marins et parviennent à l'homme via la chaîne alimentaire (Danish Ministry of the Environment, 2013). Les deux substances indicatrices PFOS et PFOA sont décelables dans le sang humain, tant chez la population générale que chez les nourrissons (commission Human-Biomonitoring, 2009).

En raison de leur BAF élevé et du fait qu'on a notamment détecté des acides perfluorocarboxyliques à longue chaîne (C₁₄-C₁₅) dans des poissons, invertébrés et prédateurs au sommet de la chaîne alimentaire (phoques, ours polaires) très loin de leurs sources potentielles, le PFOS a été classé comme « very bioaccumulative » (vB)⁶ et POP⁷ (persistant organic pollutant). Le PFOA a également été classé comme POP et les C₁₁-C₁₄-PFAS comme vPvB (very persistent, very bioaccumulative)⁸.

⁶ Directive 2006/122/CE

⁷ The Stockholm Convention POP List

⁸ <http://echa.europa.eu/de/candidate-list-table>.

5 ÉCOTOXICOLOGIE ET TOXICOLOGIE HUMAINE

Les effets toxicologiques des PFAS sont de plus en plus étudiés en raison de leur présence ubiquitaire dans l'environnement et de leurs propriétés bioaccumulatives. A l'heure actuelle, on ne dispose toutefois de presque aucune donnée toxicologique pour de nombreux composés, à part pour le PFOS et le PFOA.

5.1 Écotoxicologie

Les études existantes sur le PFOA et le PFOS indiquent que leur écotoxicité globale directe pour les espèces aquatiques est modérée. Le plus bas NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) connu pour le PFOS est de 2,3 µg/l pour les chironomides *Chironomus* (Moermond et al., 2010). Le règlement REACH a classé le PFOS et le PFOA comme toxiques. Le PFOA a ainsi été classé car il est toxique pour la reproduction, et le PFOS a été répertorié en raison de sa toxicité chronique. Cette toxicité chronique a été mise en évidence pour une communauté de zooplancton, dont l'effectif total a diminué après exposition au PFOS. On n'a par contre pas observé de réduction significative du temps nécessaire à l'éclosion des œufs et du taux de reproduction chez des poissons exposés au PFOS. Leurs taux de mortalité et de croissance n'ont pas non plus été affectés (Giesy et al., 2010). Divers éléments indiquent aussi que certains composés peuvent agir comme perturbateurs endocriniens (Danish Ministry of the Environment, 2013).

Une valeur communément utilisée en écotoxicologie est la PNEC (predicted no effect concentration), c'est-à-dire la concentration au-dessous de laquelle il est très peu probable qu'une substance dangereuse pour l'environnement ait des effets néfastes sur l'écosystème concerné. La PNEC est déduite des données disponibles issues d'études écotoxicologiques. Pour déterminer la PNEC selon le TGD (2018), on tient également compte de l'accumulation par la chaîne alimentaire (intoxication secondaire). Concernant les deux composés PFOS et PFOA, l'évaluation européenne et internationale des substances chimiques fournit déjà des valeurs PNEC pour le système aquatique. La PNEC est de 0,65 ng/l (UE, 2013) pour le PFOS et de 48 ng/l pour le PFOA (RIVM, 2017b).

5.2 Toxicologie humaine

Le problème des PFAS est apparu sur la scène internationale à la fin des années 1990, lorsqu'on a constaté des concentrations de PFOA nettement plus élevées dans le sang des personnes vivant dans les environs d'une usine chimique de l'entreprise DuPont, produisant du téflon depuis les années 1950, que chez la population générale. Peu après le passage au nouveau millénaire, les fournisseurs d'eau potable de six communes environnantes ont remarqué que leur eau était contaminée par du PFOA. Les communes concernées ont ensuite porté plainte contre DuPont. DuPont a été condamné à payer une indemnisation ; en 2005/06, le procès a en plus débouché sur une importante étude (C8 Health Project : <http://www.c8sciencepanel.org>) concernant l'effet toxicologique du PFOA sur les humains. Des informations sur l'état de santé de la population ont été collectées au moyen d'interviews et de questionnaires, et des échantillons de sang ont été prélevés sur environ 69 000 personnes vivant à proximité de l'usine DuPont (Frisbee et al. 2009). Les investigations ont montré qu'une exposition prolongée au PFOA et un taux élevé de PFOA dans le sang favorisaient l'hypercholestérolémie, les maladies inflammatoires chroniques de l'intestin (colite ulcéreuse), les maladies de la thyroïde, les cancers des testicules et des reins, ainsi que la prééclampsie et l'hypertension pendant la grossesse (Knox et al. 2011 ; Lopez-Espinosa et al. 2011 ; Lopez-Espinosa et al. 2012 ; Frisbee et al. 2010 ; Savitz et al. 2012).

Toutefois, les preuves scientifiques confirmant le lien entre une exposition aux PFAS et les effets sur la santé humaine restent limitées. Bien qu'il existe de nombreuses publications sur les effets de l'exposition humaine aux PFAS, nombre d'entre elles ont été jugées techniquement insuffisantes et ont révélé de nombreuses lacunes méthodologiques. Ces études fournissent néanmoins des indications tout à fait cohérentes sur l'impact des PFAS pour la santé humaine (Australian Government, 2018a, 2018b) :

- Taux élevés de cholestérol dans le sang
- Augmentation du taux d'acide urique dans le sang
- Fonction rénale réduite
- Modifications de la réponse immunitaire
- Taux modifiés d'hormones thyroïdiennes et sexuelles
- Diminution de la fécondité chez les femmes
- Début des menstruations à un âge plus tardif chez les filles et ménopause plus précoce
- Poids plus faible des nourrissons à la naissance

Bien que l'on manque encore de données concernant les effets d'une exposition aux PFAS sur la santé, on suppose que différents PFAS provoquent des atteintes à la santé.

Des essais réalisés sur les animaux ont mis en évidence que l'exposition au PFOS avait des effets significatifs, sa toxicité ciblant prioritairement le foie. Des effets endocriniens et toxiques ont également été constatés sur le développement et la réponse immunitaire (Lau, 2012). Le PFOA et le PFOS ont aussi causé des malformations congénitales, un retard de développement et le décès de nouveau-nés chez des animaux de laboratoire. Des études toxicologiques chroniques sur le PFOA et le PFOS ont montré que ces deux composés entraînaient des cancers du foie, des testicules, du pancréas et de la thyroïde chez le rat (ATSDR 2009 ; Lau 2012). Les effets toxicologiques des différents PFAS présentent à la fois des similitudes et des différences. En général, les PFAS à chaîne longue sont plus toxiques que les composés à chaîne courte (Dickenson et Higgins, 2016 ; Lau, 2012).

L'institut national néerlandais de la santé publique et de l'environnement (RIVM) a établi des facteurs de puissance relatifs (RPF) pour un certain nombre de PFAS (C4-C16) sur la base de données bibliographiques sur la toxicité hépatique chez les rats, en tenant compte d'une toxicité additionnelle en présence de plusieurs composés (voir fig. 8). Par exemple, le PFNA a une capacité 10 fois plus élevée que le PFOA à provoquer des effets sur le foie.

Les effets observés dans le cadre de l'expérimentation animale ne peuvent pas être reportés sans autre aux humains car les animaux de laboratoire peuvent réagir différemment aux PFAS et les effets observés chez les animaux ne se produisent pas forcément tous chez les humains. Les données permettent toutefois d'évaluer dans quelle mesure l'exposition et les effets sur les animaux sont comparables à ceux observés chez les humains (Australian Government, 2018b).

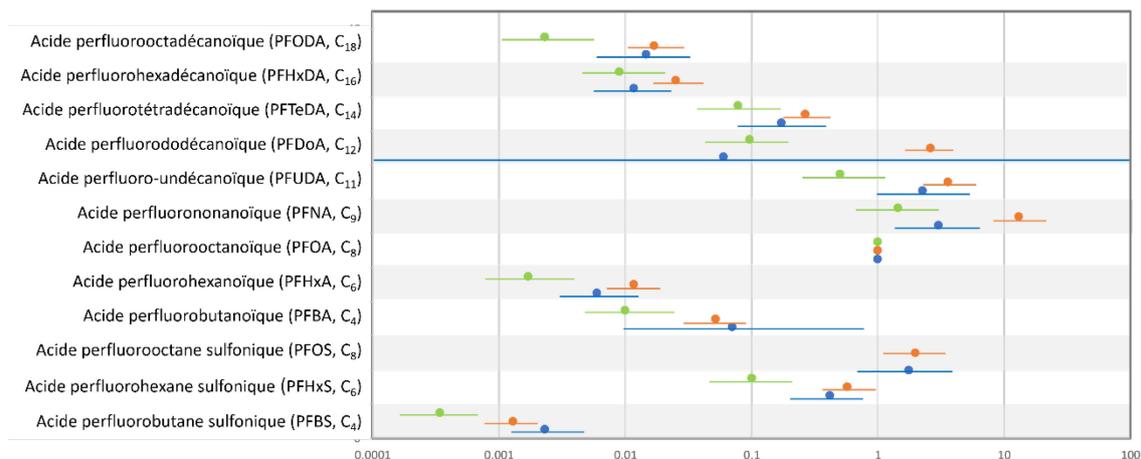


Fig. 8 : Facteurs de puissance relatifs (RPF) et intervalle de confiance à 90 % pour les PFAS (Zeilmaker et al., 2018). Le PFOA a été choisi comme substance de référence (RPF = 1). Trois RPF ont été obtenus pour chaque composé PFAS : le premier sur la base du poids absolu du foie (en bleu), le second sur la base du poids relatif du foie (en orange) et le troisième sur la base de l'hypertrophie (en vert). La dose de PFDoDA n'ayant pas d'influence sur les effets pour le cas « poids absolu du foie », l'intervalle de confiance est très grand.

Se basant sur les résultats des études toxicologiques disponibles, l'US National Toxicology Program a classé les deux composés PFOA et PFOS comme « presumed to be immune hazards to humans » (NTP, 2016). L'Agence internationale pour la recherche sur le cancer a ensuite classé le PFOA comme potentiellement cancérigène pour l'homme (classification dans le groupe 2B selon IARC, 2018). Les données sont toujours encore insuffisantes pour les PFAS autres que PFOS et PFOA, raison pour laquelle leur cancérogénicité n'a pas encore pu être évaluée.

Les valeurs TDI (Tolerable Daily Intake) pour le PFOS et le PFOA, déterminées sur la base des études toxicologiques disponibles, ont été régulièrement adaptées aux nouvelles connaissances internationales ces dernières années. En 2018, l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a ainsi baissé les valeurs TDI à 1,8 ng/kg PC⁹/j pour le PFOS et à 0,8 ng/kg PC/j pour le PFOA (EFSA, 2018). En septembre 2020, l'EFSA a publié une valeur TWI de 4,4 ng/kg PC/w pour la somme des PFOA, PFNA, PFHxS et PFOS (EFSA, 2020). Cette sévère valeur TWI se justifie par les effets négatifs de ces substances sur le système immunitaire (faible efficacité des vaccins chez les jeunes enfants).

⁹ PC = poids corporel

6 UTILISATION DES PFAS

6.1 Tour d'horizon

La production de PFAS a débuté dans les années 1950, mais c'est seulement au début des années 1970 que ces produits chimiques ont commencé à être largement utilisés dans l'industrie (UBA, 2020).

L'utilisation des PFAS repose toujours sur des mélanges techniques dont la composition peut varier en fonction de l'usage auquel ils sont destinés, du domaine d'utilisation, du procédé de production, du fabricant et de la période de production.

L'expérience acquise a montré que l'utilisation de mousses anti-incendie en particulier (extinction d'incendies, exercices, etc.) est souvent la source de sites pollués. Les mousses anti-incendie sont considérées séparément, car elles ne sont pas nécessairement liées à un secteur particulier.

Les domaines d'utilisation / secteurs suivants (UBA, 2020) sont abordés dans la suite :

- Agents extincteurs, sapeurs-pompiers
- Galvanoplastie (agents mouillants, antibrouillard)
- Industrie papetière (papiers traités en surface, emballages alimentaires étanches aux graisses, papiers sulfurisés)
- Industrie textile (membranes imperméables et respirantes, vêtements techniques, chaussures, tapis anti-salissants, papiers-peints, meubles en cuir)
- Industrie des semi-conducteurs (cartes électroniques)
- Industrie de la photo (papier photo, pellicules et plaques photographiques)
- Fabrication de vernis et de peintures (peintures spéciales pour les murs)
- Fluides hydrauliques à haute performance (p. ex. pour l'aviation)
- Produits de nettoyage et cosmétiques
- Industrie chimique (très large gamme d'utilisation : p. ex. produits phytosanitaires, encres, vernis, cires (aussi farts pour skis), agents de finition/imprégnation pour meubles, textiles, cuir, tapis, ustensiles de cuisine à revêtement antiadhésif, etc.)
- Fabrication de matières plastiques (émulsifiants)

Les entreprises suivantes sont considérées comme les principaux producteurs de substances per- et polyfluorées : DuPont, 3M/Dyneon, Clariant, Bayer, Ciba Speciality Chemicals, Daikin, Arkema, AGC Chemicals/Asahi Glass, Solvay Solexis et BASF SE (Danish Ministry of the Environment, 2008 ; 2010/2015 PFOA Stewardship Program).

Il n'existe que peu de chiffres sur les quantités de PFAS utilisées, et les données sont ponctuelles. En ce qui concerne la Suisse, les auteurs de ce rapport n'ont connaissance que d'une seule étude sur l'utilisation des PFOS et PFOA. Ainsi, selon Buser et Morf (2009), environ 0,3 tonnes de PFOS ont été utilisées pour la production en 2007 dans les domaines du revêtement métallique, de la photographie, de la photolithographie et des semi-conducteurs. La quantité de PFOS contenue dans les AFFF (Aqueous Film Forming Foam) encore stockés en Suisse à cette époque a été estimée à 12-15 tonnes.

Pour 2007, Buser et Morf (2009) ont estimé l'importation de PFOA en Suisse à environ 8 kg pour les applications industrielles et environ 7 kg dans les produits importés. Sont venus s'y ajouter 77 kg de PFOA/an contenus dans les AFFF importés pour compenser les mousses utilisées.

Les produits qui jouent un rôle prépondérant dans les sites contaminés sont ceux contenant des PFAS dissous, les eaux usées contenant des PFAS, les déchets contenant des PFAS (p. ex. boues d'installations de production) et les produits pour lesquels des PFAS ont été utilisés comme matières premières.

L'intérêt des PFAS repose sur les propriétés particulières de ce groupe de substances à pouvoir former des composés très stables, des films mouillants et des couches polymères hydrofuges et résistantes aux graisses qui peuvent en même temps être respirantes. Les PFAS sont en outre capables de réduire la tension superficielle d'un liquide.

Les possibilités d'utilisation des PFAS dans les différents secteurs sont décrites aux chapitres suivants. Les publications de l'UBA (2020), Berghof (2014) et Held (2015) entre autres fournissent des informations détaillées sur les PFAS utilisés.

6.2 Utilisation dans les différents secteurs et substances significatives

6.2.1 Utilisation de mousses anti-incendie

6.2.1.1 Période d'utilisation

Les PFAS sont utilisés depuis 1963 pour produire des mousses extinctrices efficaces. Généralement, on admet que des mousses extinctrices à base de PFAS ont également été employées à large échelle en Suisse à partir des années 1970. La production, la mise sur le marché et l'utilisation de substances dont la teneur en PFOS est supérieure ou égale à 0,005 % est interdite en Suisse depuis le 1^{er} août 2011. Les mousses anti-incendie à base de PFOS mises sur le marché avant le 1^{er} août 2011 ont encore pu être utilisées dans le cadre de dispositions transitoires. Les mousses contenant du PFOS ont encore pu être utilisées jusqu'au 30.11.2018 dans les installations de protection et pour effectuer les contrôles fonctionnels nécessaires de ces installations. Les pompiers et les forces militaires ont encore pu utiliser des mousses à base de PFOS jusqu'au 30.11.2014 en cas de crise.

Avant l'interdiction du PFOS, les mousses étaient essentiellement composées de PFOS et de PFHxS. Lorsque les fabricants ont cessé de produire le PFOS, ce composé a principalement été remplacé par des PFAS à chaîne courte, notamment des télomères fluorés (p. ex. 6:2-FTS), et des composés le plus souvent constitués de segments fluorés liés par des ponts éther. De grandes quantités de bétaïne (capstone A et B, voir fig. 9) ont également été utilisées comme substituts. Ces composés polyfluorés sont des précurseurs et peuvent être transformés en substances perfluorées (UBA 2020). On suppose que de nombreux pompiers en Suisse disposent toujours de stocks de mousses PFAS et les utilisent encore.

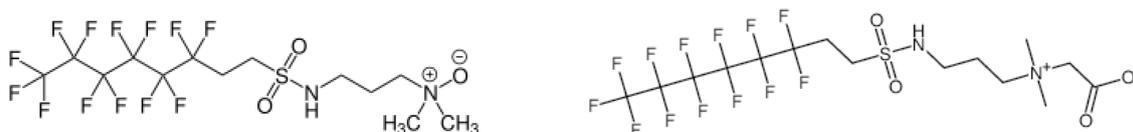


Fig. 9 : Formule structurale du Capstone A (à gauche) et du Capstone B (à droite) (tiré de chemsrc.com, 2020)

La composition exacte des AFFF n'est pas connue. Non seulement elle peut varier d'un fabricant à l'autre, mais aussi dans le temps pour un produit donné. Bien que la composition des AFFF soit protégée, il existe une série d'études qui renseignent sur leur composition (UBA, 2020), y compris pour les mousses extinctrices utilisées en Suisse (Favreau et al., 2017).

6.2.1.2 Extinction d'incendies

Les mousses anti-incendie (mousses AFFF) contenant des PFAS étaient principalement utilisées pour éteindre des incendies impliquant des liquides inflammables et des solides en fusion. Les dénominations suivantes sont usuelles :

- AFFF Aqueous Film Forming Foam (mousse formant un film aqueux)
- AFFF (AR) Aqueous Film Forming Foam (Alcohol Resistant)
- FP Fluoro Protein Foam
- FP (AR) Fluoro Protein Foam (Alcohol Resistant)
- FFFP Film Forming Fluoroprotein Foam
- FFFP (AR) Film Forming Fluoroprotein Foam (Alcohol Resistant)

Les mousses sont utilisées pour éviter la propagation rapide d'incendies et des gaz de combustion formés. La mousse extinctrice recouvre le foyer incendiaire d'un film liquide thermiquement stable qui empêche le contact entre le liquide inflammable et l'air environnant.

Des cas récents de sinistres ont toutefois montré que les mousses extinctrices étaient souvent utilisées pour combattre des incendies, même si cela n'était pas nécessaire.

Dans les véhicules des sapeurs-pompiers, les mousses anti-incendie contenant des PFAS sont généralement transportées sous forme de concentré, puis mélangées à l'eau d'extinction dans le véhicule ou à l'extérieur.

Lors des extinctions d'incendie, les polluants peuvent s'infiltrer dans le sol/sous-sol et les eaux souterraines par différentes voies. L'eau d'extinction peut s'infiltrer dans le sol directement à travers les surfaces perméables. Les polluants peuvent également pénétrer dans le sol via les fuites des canalisations d'évacuation d'eau d'extinction et les fossés récepteurs, ou par dispersion des mousses par le vent. Ce dernier phénomène peut être amplifié par les vents thermiques provoqués par l'incendie.

6.2.1.3 Terrains d'exercice pour les pompiers

Les apports répétés de PFAS sur les terrains d'exercice pour les pompiers ont causé d'importantes pollutions du sol/sous-sol et des eaux souterraines pour nombre d'entre eux. En règle générale, chaque corps de pompiers professionnels et de sapeurs-pompiers dispose d'un terrain d'entraînement sur son propre site ou à l'extérieur.

Les polluants pénètrent dans les sols par infiltration. On connaît des cas où l'eau d'extinction, après inhibition préalable de la mousse, a été évacuée par des fosses de drainage. Il est possible que cela ait causé des contaminations secondaires à proximité des fosses de drainage, notamment si les eaux ont débordé ou ont à nouveau moussé.

6.2.1.4 Branches / industries pertinentes

Sapeurs-pompiers : les sites des casernes de pompiers sont autant concernés par les pollutions aux PFAS que les terrains d'exercice anti-incendie. On y retrouve des polluants sur les surfaces d'exploitation (halles, surfaces de nettoyage, séchage des tuyaux, etc., y compris les canalisations),

mais aussi dans des endroits où on n'aurait pas soupçonné leur présence (p. ex. soirées mousse lors des fêtes de pompiers, très appréciées dans les années 1990).

Sapeurs-pompiers d'entreprise : les pompiers d'entreprise qui utilisent des mousses d'extinction AFFF travaillent généralement dans les secteurs suivants :

- Industrie pétrolière, pétrochimie, grands dépôts de carburants
- Industrie chimique et fabriques stockant de grandes quantités de produits chimiques inflammables et/ou explosifs
- Grandes usines de transformation des matières plastiques
- Fabrication de pneus
- Aéroports et aérodromes militaires

Extincteurs à mousse automatiques : on trouve souvent des dispositifs d'extinction à mousse automatiques dans les grands sites de stockage et de transbordement pour marchandises ou liquides inflammables et/ou explosifs. Comme le montre l'expérience, il n'était autrefois pas rare que des mousses d'extinction soient libérées par erreur en raison d'un dysfonctionnement de ces dispositifs.

6.2.2 Fabrication de pièces en métal (traitement de surface, galvanoplastie)

L'utilisation de produits contenant des PFAS est un fait bien connu dans le traitement de surface électrochimique des pièces métalliques ou en plastique (galvanoplastie).

Selon Fath 2008, Berghof 2014 et Held 2015, des PFAS peuvent avoir été ou sont toujours encore utilisés dans les procédés galvaniques suivants :

- Cuivrage (rouge saumon, généralement comme couche intermédiaire),
- Chromage dur
- Chromage brillant (décoration),
- Dorure (en décoration et dans l'industrie pour les installations sanitaires et électriques),
- Zingage (protection contre la corrosion, domaine technique),
- Étamage (circuits imprimés, raccords à souder, fiches de contact pour appareils de cuisine ; étamage mixte possible avec du plomb),
- Galvanisation des matières plastiques (décapage et chromage des matières plastiques),
- Galvanisation au palladium et au rhodium,
- Laitonnage (Zn et Cu ; décoration de lampes, meubles, ferrures, charnières, etc.),
- Galvanisation de polymères comme le PTFE sur acier.

Dans le processus de traitement, les PFAS améliorent le mouillage des pièces à usiner et permettent aux solutions de s'égoutter plus rapidement pour éviter de mélanger les liquides de galvanisation des différents bains.

Une autre utilisation importante des agents antimousse contenant des PFAS est d'éviter la formation et le dégagement d'aérosols toxiques de chrome.

Comme les solutions de processus sont agressives, on a surtout utilisé du PFOS, accessoirement de PFBS et parfois du PFHxS (Held, 2015). Les substances polyfluorées n'ont probablement pas été employées, ou seulement à titre secondaire.

Après l'interdiction de PFOS, on a de plus en plus recouru à des produits de substitution comme le 6:2-FTS, le PFBS et les composés polyfluorés, mais uniquement pour le chromage décoratif. Aujourd'hui, le PFOS et ses dérivés sont encore utilisés pour le chromage dur dans des systèmes en circuit fermé (Held 2015). En Suisse, le PFOS est encore utilisé dans le traitement anti-buée pour le chromage dur, sur la base d'une exception à l'ORRChim (annexe 1.16). Lors d'une conférence des parties à la convention de Stockholm en mai 2019, les États parties ont décidé que l'utilisation de PFOS dans le chromage dur devrait cesser dès que possible, mais au plus tard dans un délai de cinq ans (Hauser et al. 2020).

Une récente expertise effectuée sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (Hauser et al., 2020) concernant l'utilisation du PFOS et de ses substituts dans les entreprises de galvanoplastie en Suisse a montré une nette tendance à la baisse pour les ventes de produits à base de PFOS, et une augmentation des ventes de produits de substitution, tous basés sur l'acide 6:2 fluorotélomère sulfonique (6:2-FTS). L'étude a aussi indiqué que le PFOS n'était pas seulement utilisé pour le chromage dur, seul procédé galvanique dont la législation actuelle autorise encore l'utilisation, mais aussi dans des procédés de décapage et pour la séparation de dispersion du nickel (nickel chimique).

Les points d'introduction potentiels de ces substances dans les sols se situent vers les stocks de produits contenant des PFAS, mais aussi dans les zones des baignoires et d'égouttage, à proximité des conduites de liquide, dans les secteurs où les bains de galvanoplastie sont préparés, et le long des canaux d'évacuation des eaux usées.

Encore un an après le passage aux agents mouillants sans fluor, on retrouve du PFOS en concentrations de l'ordre du µg/l dans les eaux usées des entreprises concernées, car le PFOS se lie fortement aux parois des bassins, des réservoirs et des conduites (Berghof, 2014).

6.2.3 Fabrication de textiles (production et traitement, y compris blanchisserie et nettoyage à sec)

Les PFAS ont été utilisés depuis le début des années 1960 dans la fabrication des textiles pour les rendre étanches à l'eau et aux salissures. Cela ne concerne pas seulement les vêtements, mais aussi les textiles techniques destinés à l'industrie automobile ou à la construction (textiles non tissés, etc.).

Lors de la fabrication, les tissus étaient enduits de couches de polymères PFAS. La membrane était appliquée sous forme d'un film mince à la surface des fibres, soit dissoute dans des solvants organiques, soit en dispersion aqueuse (Held, 2015). Après application, l'émulsion était pressée et le textile soumis à un traitement thermique pour réticuler le polymère formant un film stable autour de la fibre textile (crosslink) et orienter les chaînes perfluoroalkyles à la surface (Department of Environment England and Wales, 2004).

Selon l'Association de l'industrie textile et vestimentaire d'Allemagne du Nord-Ouest (Verband der Nordwestdeutschen Textil- und Bekleidungsindustrie, Held, 2015), des PFAS peuvent p. ex. avoir été utilisés pour le traitement final des textiles dans les domaines suivants :

- Vêtements de protection pour la police (p. ex. protection contre les cocktails Molotov), pompiers, militaires ; sangles de levage et de portage (p. ex. jugulaires pour casques de pompiers)
- Gilets pare-balles pour la police et l'armée
- Vêtements de protection à usage médical (textiles résistants aux taches de sang)
- Vêtements de protection pour l'industrie chimique

- Vêtements fonctionnels de plein air
- Matériaux filtrants l'air et les liquides
- Divers textiles pour l'industrie automobile et l'aéronautique (capotes pour cabriolets, rubans, joints, produits d'isolation, etc.)
- Stores d'extérieur et autres textiles de protection solaire (afin de garantir la résistance à la saleté et à l'eau, et donc la longévité du produit),
- Textiles techniques et étanchéité dans le secteur du bâtiment (p. ex. bandes d'étanchéité pour les toits plats, non-tissés, etc.)
- Tentés (y compris à usage militaire)
- Milieu filtrant pour le dépoussiérage industriel
- Nappes de table avec protection anti-taches

Les produits d'imprégnation contenant des PFAS étaient utilisés pour la post-imprégnation dans les blanchisseries et le nettoyage à sec ; ils étaient appliqués par pulvérisation mécanique ou dans des bains spéciaux.

Les données concernant les substances utilisées sont contradictoires. Du PFOS et des PFCA ont été détectés dans les textiles.

Les PFAS étaient appliqués lors de l'étape finale du traitement. Les sources de pollution potentielles se trouvent dans la zone des machines d'imprégnation, mais aussi à proximité des conduites de liquide, des installations de traitement des eaux usées et des canaux d'évacuation.

Les textiles actuellement mis sur le marché en Suisse peuvent encore contenir une teneur maximale en PFOS de 1 µg/m² (ORRChim, annexe 1.16, chiffre 1.2, état au 1.11.2020).

6.2.4 Fabrication d'appareils de traitement des données, de produits électroniques et optiques (semi-conducteurs)

La fabrication des semi-conducteurs (circuits imprimés, circuits) s'effectue par voie photochimique ; des PFAS ont été utilisés comme additifs dans les solutions et les vernis. Le PFOS rendait les vernis plus stables et permettait un traitement plus fin dans le domaine miniature. La production a lieu en salle blanche.

La miniaturisation a connu un grand essor dans les années 1990, probablement en relation avec une utilisation accrue de PFOS. Le recours à d'autres PFAS n'est pas exclu.

Les sources de pollution potentielles se trouvent dans les zones de stockage de déchets contenant des PFAS. Il convient en outre d'investiguer les aspects historiques et d'examiner comment le PFOS était utilisé dans la production (quels cycles de matières et étapes de nettoyage ? des PFAS ont-ils pu se retrouver dans les eaux usées ? etc.).

6.2.5 Fabrication d'imprimés ; reproduction d'enregistrements sonores, visuels et informatiques (industrie photographique)

Des PFAS ont été utilisés dans l'industrie photographique pour obtenir des revêtements résistants aux salissures, mais aussi pour les films et dans les liquides de développement. Les propriétés photochimiques du PFOS, en particulier, ont permis de fabriquer des films très sensibles. On ne sait pas quelles quantités ont été utilisées à l'époque de la photographie analogique. Au milieu des années 1990, le numérique est venu remplacer la photographie analogique. Les PFAS ont cependant conti-

nué à être utilisés pour l'impression de photos numériques à haute résolution. D'après les estimations, c'est entre 1995 et 2000 que la consommation d'agents de revêtement contenant du PFOS a été la plus élevée (Department of Environment England and Wales, 2004). Avec l'évolution du numérique, l'utilisation de PFOS dans le domaine de la photo a entretemps presque complètement cessé.

Selon le Department of Environment England and Wales (2004), six formulations différentes ont été utilisées en plus du PFOS. Deux de ces produits étaient des dérivés de PFOS, et on ne dispose d'aucune information supplémentaire pour les quatre autres.

En Suisse, le PFOS bénéficie d'une dérogation (ORRChim, annexe 1.16, chiffre 1.3, état au 1.11.2020) et peut continuer à être employé pour la fabrication de résines photosensibles ou de revêtements anti-reflet pour les procédés photo-lithographiques, ou pour la fabrication de revêtements appliqués en photographie aux films, aux papiers ou aux clichés d'impression. Les quantités utilisées sont toutefois relativement faibles. Ainsi, Buser et al. ont estimé que la quantité de PFOS importée en Suisse via des produits photographiques et des films radiographiques s'était montée à environ 4 kg en 2007 (estimation «best guess», fourchette : 1- 40 kg). De tels produits n'ont jamais été produits en Suisse. On peut supposer que la quantité de PFOS importée en Suisse a diminué depuis 2007.

Comme pour l'industrie des semi-conducteurs, les sources de pollution potentielles se trouvent dans les zones de stockage de déchets contenant des PFAS. Ici aussi, il convient d'investiguer les aspects historiques et d'examiner comment le PFOS était utilisé dans la production (quels cycles de matières et étapes de nettoyage ? des PFAS ont-ils pu se retrouver dans les eaux usées ? etc.).

6.2.6 Fabrication de papier, de carton et d'articles en papier et carton (industrie papetière)

D'après les connaissances actuelles, les PFAS ont été utilisés presque exclusivement pour la production de papiers alimentaires hydrofuges, résistants aux graisses et aux salissures (emballages, papiers de cuisson, etc.). Ils sont peut-être aussi entrés dans la fabrication de papiers spéciaux devant présenter les caractéristiques susmentionnées.

Depuis les années 1960, on a utilisé des phosphates d'alkyle polyfluorés (mono-, di- et tri-PAP, ou autrement dit des acides phosphoriques mono-, di- ou tri-estérifiés) comme substances premières dans la finition du papier. Le PFOS et le PFOA ne sont pas utilisés directement dans l'industrie du papier, mais se retrouvent avec le FTOH comme impuretés ou produits de transformation dans les produits, comme p. ex. le PFOS dérivé du diSAmPAP (voir fig. 10) (UBA, 2020). Les PAP sont des précurseurs qui forment principalement des PFCA.

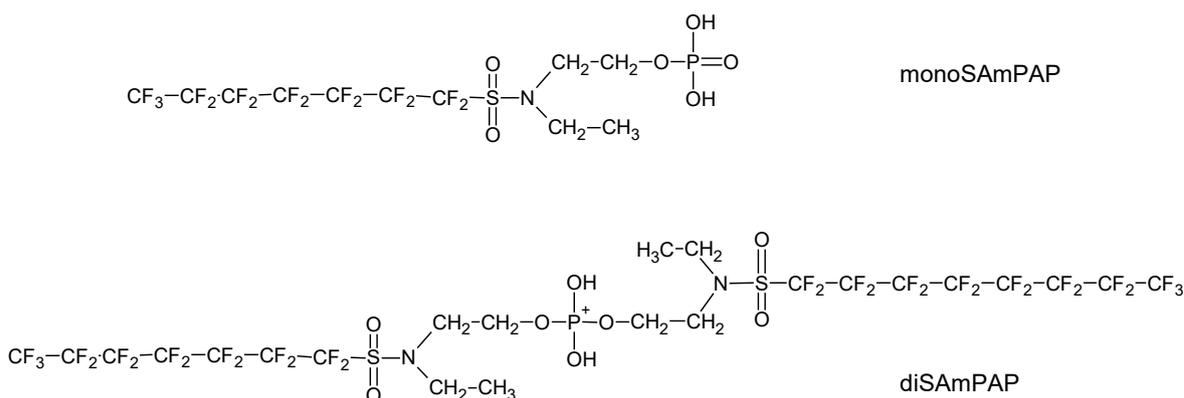


Fig. 10 : Structure chimique des SAmPAP (UBA, 2020)

Plus récemment, à partir de 2010 environ, l'industrie du papier a également recouru à des polymères (LUBW, 2017) comme les polyéthers polyfluorés (PFPE). Il s'agit de chaînes de polyéther fluorées de différentes longueurs, dont les extrémités peuvent être pourvues de différents groupes fonctionnels. Le rapport de Wang et al. 2020, réalisé à la demande du Nordic Council of Ministers, donne un aperçu complet de la production et de l'utilisation des PFPE.

Les polymères d'acrylate de fluoroalkyle (aussi appelés résines fluorocarbonées) sont des polymères de l'acide acrylique dont les chaînes latérales (groupes carboxyle) sont estérifiées avec des alcools polyfluorés ou analogues. Ils sont utilisés depuis les années 1960. En 2012, les fabricants d'adjuvants pour le papier ont volontairement renoncé à utiliser des polymères C₈ ou plus longs à chaîne latérale contenant du fluor. Les polymères d'acrylate de fluoroalkyle à chaîne courte continuent par contre à être utilisés (UBA, 2020).

Des concentrations particulièrement élevées en différents PFCA ont été constatées dans les sols de grands sites pollués au sud de l'Allemagne (Rastatt, voir également chapitre 4.4), où des boues de papeterie pressées avaient probablement été épandues à des fins agricoles. Du PFOS a aussi été détecté dans de nombreux échantillons. Les substances détectables par analyse ne représentaient qu'environ 10 % de la quantité totale de PFAS ; cela signifie que la majeure partie des composés fluorés sont des précurseurs (PAP, etc.). Ces précurseurs relativement immobiles se transforment en PFAS perfluorés mobiles qui peuvent entraîner d'importantes pollutions des eaux souterraines.

Chez les fabricants de papiers spéciaux, les points faibles où des PFAS peuvent pénétrer dans l'environnement se situent vers les zones de stockage et de revêtement, ainsi qu'à proximité des systèmes de circulation d'eau de processus.

6.2.7 Fabrication de produits chimiques

Peintures, encres d'imprimerie et mastics (fabrication de vernis et de peintures) : selon le Department of Environment England and Wales (2004) et le Danish Ministry of the Environment (2005), cités dans Held (2015), on ajoutait des PFAS dans les peintures et vernis à base d'eau et de solvants :

- Pour améliorer le mouillage et la répartition des peintures et vernis en réduisant leur tension superficielle,
- Pour préserver la brillance et les propriétés antistatiques,
- Comme additifs lors de la fabrication de pigments (agents de broyage),
- Comme additifs pour éviter la formation de taches pigmentaires,

- Comme additifs pour réduire la tension superficielle dans les encres et les teintures (amélioration du mouillage de la surface),

Comme les PFAS étaient des matières premières relativement chères, on suppose qu'ils ont été principalement utilisés pour des produits de qualité supérieure (p. ex. peintures au latex) et des produits spéciaux (p. ex. peintures anti-graffiti, peintures pour pièces humides). Selon Berghof (2014), certains éléments indiquent que des PFAS ont été employés pour le revêtement des tôles avec le procédé coil-coating (tôles d'acier pré-revêtues).

De manière générale, on dispose de peu d'informations sur les quantités, les secteurs et la période d'utilisation des PFAS. Les spécialistes estiment actuellement que cette période a débuté au milieu des années 1960.

Selon le Department of Environment England and Wales (2004) et le Danish Ministry of the Environment (2005), le PFOS et ses dérivés ont été utilisés dans le domaine des peintures et vernis.

Les sources de pollution potentielles se trouvent dans la zone où étaient faits les mélanges, ainsi que vers les conduites, le stockage et les systèmes d'évacuation des eaux usées.

Fabrication de savons, produits de lavage et de nettoyage, produits de soins corporels et parfums (produits de nettoyage et cosmétiques) : selon Held (2015), les PFAS se prêtent bien à la production de formules émulsionnées et parfois de poudres en raison de leurs propriétés lipophobes et hydrophobes. Ils ont notamment pour effet de rendre leur application sur la peau agréable. On utilise des composés fluorés cycliques, qui ne sont pas des PFAS à proprement parler, ainsi que des PFAS linéaires (voir fig. 11).

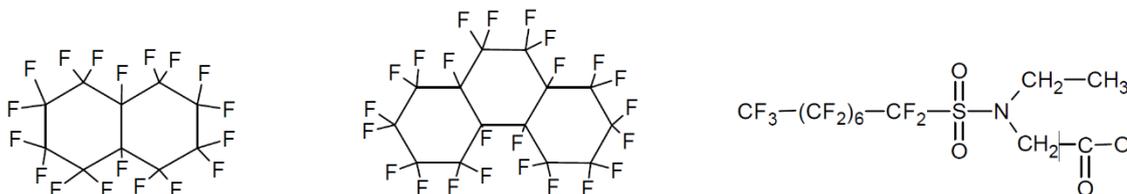


Fig. 11 : Structure chimique des composés cycliques Flutec PC 6 (perfluorodécaline) (à gauche), PC 11 (perfluoroperhydrophénanthrène) (au milieu) et FC-128, dérivé de PFOS (à droite) (Held, 2015)

Des composés à base de PFOS ont également été utilisés dans les détergents, les agents de polissage, les cires automobiles, les dentifrices, les cosmétiques et les shampoings. L'« effet de lotus », vanté dans les publicités, ainsi que les produits de polissage auto lustrants, doivent également leurs propriétés aux PFAS. Les PFAS servaient en outre à réduire la tension superficielle et à améliorer la mouillabilité des produits. Il n'existe aucune donnée sur la période d'utilisation et presque aucune information sur l'utilisation précise des PFAS dans les domaines décrits.

Les sources de pollution potentielles se trouvent dans la zone où étaient faits les mélanges, ainsi que vers les conduites, le stockage et les systèmes d'évacuation des eaux usées.

Fabrication et stockage de fluides hydrauliques pour l'aviation : dans l'aviation, les PFAS sont principalement utilisés pour améliorer la stabilité à la température et à la pression, et pour accroître la stabilité chimique. On ne dispose d'aucune donnée sur la période d'utilisation.

Les sources de pollution potentielles doivent être clarifiées au cas par cas, en fonction des processus de fabrication.

Fabrication d'autres produits chimiques : des PFAS ont aussi été utilisés dans les domaines suivants :

- Comme substance de base dans la fabrication de fluoropolymères
- Comme substance de base dans la fabrication de biocides (pesticides, etc.)
- Formulations pour mousses anti-incendie
- Formulations pour tensioactifs dans l'extraction de pétrole
- Dans les produits pour l'industrie de la peinture et du textile, la galvanoplastie
- Comme additifs pour les batteries au lithium
- Comme retardateur de flamme pour les résines de PC
- Comme additif dans les agents de démoulage pour les produits en plastique et en caoutchouc (probablement en très faibles quantités)
- Fabrication de produits d'étanchéité et de lubrifiants (les polymères PTFE et PFPE confèrent une stabilité chimique et thermique élevée ou une grande longévité). Domaines d'utilisation : p. ex. fart pour les skis, lubrifiants pour applications industrielles

Il convient de vérifier si les grandes entreprises industrielles qui ont fabriqué les produits susmentionnés ont utilisé des PFAS dans leurs processus de production.

6.2.8 Décharges anciennes et actuelles, entreprises d'élimination

Dans la plupart des cas, les déchets des entreprises environnantes ont été déposés dans les décharges les plus proches. Il serait donc judicieux de déterminer la zone d'apport des différentes décharges et de vérifier si ces zones couvraient des domaines d'activité utilisant des PFAS, ou plus généralement d'analyser les eaux souterraines en aval ou le lixiviat des décharges.

Parmi les entreprises d'élimination, ce sont surtout les installations de démontage d'extincteurs, les installations de traitement des solvants et les usines d'élimination du papier/carton qui jouent un rôle prépondérant dans les sites contaminés. Il faut également demander aux installations de démontage d'extincteurs comment les mousses résiduelles ont été traitées.

6.3 Focus sur la Suisse

Les considérations du chapitre précédent sur l'utilisation des PFAS reposent sur l'analyse de la littérature internationale. On part de l'idée que les modes de production en Suisse correspondent en grande partie aux pratiques internationales et qu'il y a peu de différences.

Les secteurs suivants, y compris les sites d'incendie, peuvent être classés comme pertinents dans la problématique des PFAS :

- Casernes de pompiers, pompiers d'entreprise (industrie pétrolière, pétrochimie, grands dépôts de carburants, industrie chimique et usines disposant de grands stocks de produits chimiques inflammables et/ou explosifs, grandes entreprises de transformation des matières plastiques, fabrication de pneus, aéroports y.c. terrains d'aviation, aérodromes militaires)
- Casernes de pompiers professionnels, de service et volontaires
- Places / terrains d'exercice pour les pompiers
- Fabrication d'extincteurs et de mousses anti-incendie, installations de démontage d'extincteurs
- Accidents (incendies avec utilisation de mousses extinctrices)

- Sites de stockage et de transbordement pour marchandises ou liquides inflammables et/ou explosifs (extincteurs à mousse automatiques)
- Galvanoplastie (métaux et plastiques)
- Industrie papetière (papiers traités en surface, papiers alimentaires)
- Industrie textile (membranes imperméables et respirantes, vêtements d'extérieur, chaussures, tapis anti-salissants, papiers-peints, meubles en cuir)
- Fabrication de vernis et de peintures (peintures spéciales pour les murs, encres, encres d'imprimerie)
- Industrie chimique
 - fabrication de polymères fluorés
 - fabrication de biocides
 - fabrication de mousses anti-incendie
 - fabrication de tensioactifs dans l'extraction de pétrole
 - fabrication d'additifs pour les batteries à lithium
 - fabrication de retardateurs de flamme pour les cires de paraffine
 - fabrication d'agents de finition/imprégnation pour meubles, textiles, cuir, tapis
 - fabrication de fluides hydrauliques à haute performance (p. ex. pour l'aviation)
 - fabrication de produits d'étanchéité et de lubrifiants à haute performance contenant des polymères fluorés, PTFE et PFPE
- Fabrication de cires (farts pour skis de qualité supérieure)
- Produits de nettoyage et cosmétiques
- Industrie des semi-conducteurs (cartes électroniques)
- Industrie de la photo (papier photo, pellicules et plaques photographiques)

Dans de nombreux cas, l'impact dépend de la grandeur des entreprises, sauf pour les secteurs utilisant des mousses extinctrices et la galvanoplastie. Certaines entreprises de galvanoplastie utilisent encore aujourd'hui des PFAS (Hauser et al., 2020). En raison du peu de données disponibles, on ne connaît ni les quantités de PFAS utilisés dans la production de vernis et de peintures, ni leur répartition.

7 INSCRIPTION DANS LE CADASTRE DES SITES POLLUÉS

7.1 Bases légales

Selon l'art. 32c, al. 1, de la loi fédérale sur la protection de l'environnement (LPE) les cantons veillent à ce que soient assainis les décharges et les autres sites pollués par des déchets, lorsqu'ils engendrent des atteintes nuisibles ou incommodantes ou qu'il existe un danger concret que de telles atteintes apparaissent. Pour pouvoir s'acquitter de cette tâche, les cantons devaient ou doivent d'abord déterminer où se trouvent les décharges et les autres sites pollués par des déchets.

L'ordonnance sur les sites contaminés (OSites) définit le terme de « sites pollués » (sites de stockage définitifs, aires d'exploitations, lieux d'accident) et fixe la manière dont les cadastres des sites pollués doivent être établis et gérés, et quel doit être leur contenu. Les étapes de la procédure sont définies dans l'aide à l'exécution de l'OFEV « Établissement du cadastre des sites pollués » de 2001. Le terme « sites pollués » au sens de l'OSites désigne des emplacements d'une étendue limitée pollués par des déchets. Le droit des sites contaminés ne traite pas des pollutions diffuses, c'est-à-dire des pollutions du sol étendues dues à des apports diffus de polluants. Dans le contexte des PFAS, de telles pollutions diffuses pourraient avoir été causées par l'épandage de boues de papier ou d'épuration. Un groupe de travail collabore actuellement avec l'OFEV pour définir dans quelle mesure les pollutions diffuses du sol seront intégrées dans le CASIP à l'avenir, et la situation ne peut donc pas être présentée de manière exhaustive ici.

Les cantons ont établi les cadastres des sites pollués et les adaptent constamment selon les nouvelles connaissances et les mesures réalisées. Les critères initialement définis pour l'inscription au CASIP s'appliquent en principe aussi aux pollutions par des PFAS.

En ce qui concerne les PFAS, il est recommandé de procéder à des relevés à posteriori ciblés sur ce groupe de substances et d'actualiser si nécessaire les données du cadastre pour les sites concernés. La fig. 12 ci-après propose un schéma d'action pour les relevés à posteriori. Les différents types de sites seront abordés dans les chapitres suivants.

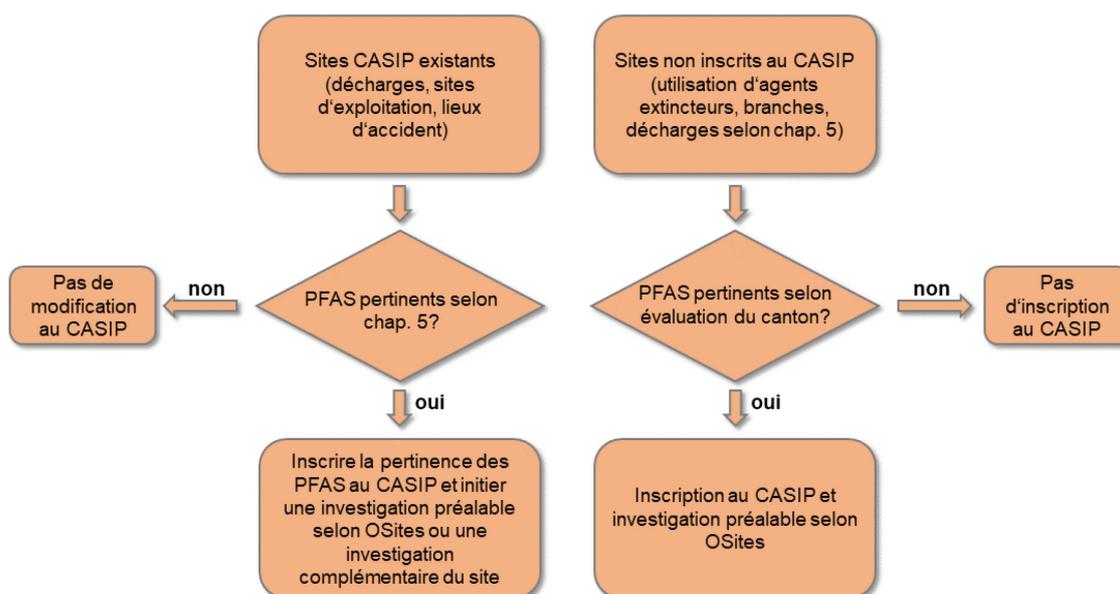


Fig. 12 : Relevé *a posteriori* des sites pollués par des PFAS.

Les domaines pertinents dans la problématique des PFAS sont en principe les secteurs et les applications mentionnés au chapitre 6. L'élaboration d'arbres décisionnels selon l'aide à l'exécution de l'OFEV « Établissement du cadastre des sites pollués » (2001) devrait s'avérer utile au moins pour certains secteurs et être réalisée dans une étape ultérieure.

Les expériences d'Arcadis dans le domaine des PFAS indiquent qu'il est en principe nécessaire/utile de recenser les sites potentiellement pollués par des PFAS comme nécessitant une investigation (investigation préalable selon OSites). Au même titre que pour les sites pollués par des HCC, il n'est pas recommandé de classer ou d'inscrire un site au CASIP avec la mention « pollué sans besoin d'investigation » (pas d'atteintes nuisibles ou incommodantes à attendre selon l'art. 5, al. 4, let. a, OSites).

Le présent rapport ne vise pas à déterminer dans quelle mesure on peut faire valoir des indemnisations OTAS pour un relevé à posteriori et/ou l'investigation, la surveillance et l'assainissement de sites pollués par des PFAS ; cela devrait faire l'objet d'une clarification juridique séparée.

7.2 Sites de stockage définitifs

Les décharges « ordinaires » anciennes et actuelles doivent être considérées comme pouvant contenir des PFAS. De telles décharges devraient déjà être inscrites au CASIP. Font exception les décharges de type A pour matériaux non pollués, qui ne sont pas recensées mais peuvent simplement faire l'objet d'un relevé à posteriori sur la base d'un inventaire des décharges. Il n'est pas exclu que des déchets pollués par des PFAS aient été déposés dans ces décharges, car le problème n'était pas connu à l'époque.

Les décharges sauvages devraient également déjà être inscrites au CASIP ; il est possible qu'elles contiennent des PFAS. Les remblais des aires d'entreprise doivent être pris en considération s'ils proviennent d'une entreprise active dans les secteurs décrits au chapitre 6.3.

7.3 Lieux d'accident

Les lieux d'accident sont des sites pollués par des substances dangereuses pour l'environnement en raison d'événements exceptionnels. Lors de l'établissement initial du CASIP, ces sites ont notamment été recensés sur la base des registres cantonaux sur les accidents impliquant des liquides dangereux pour les eaux.

En ce qui concerne les PFAS, il s'agit maintenant de recenser les accidents qui ont nécessité l'intervention des pompiers, ainsi que les accidents qui ont nécessité l'utilisation de mousses d'extinction contenant ces substances. Les mousses AFFF contenant des PFAS étaient principalement utilisées pour les feux de classe B (feux de liquides). Cependant, comme les incendies concernent souvent divers matériaux et qu'il n'est pas toujours possible de déterminer clairement la classe d'incendie à l'avance, il est probable que des mousses AFFF aient également été utilisées pour des feux de classe A (feux de matières solides).

Des agents extincteurs AFFF peuvent avoir été utilisés pour des incendies de différentes ampleurs. Des relevés effectués dans le Bade-Wurtemberg montrent par exemple que l'utilisation de mousses n'est pas obligatoirement liée à l'importance d'un incendie.

L'utilisation d'agents extincteurs en grandes quantités concerne surtout les incendies de moyenne importance (plus de 3 tuyaux C) et les incendies de grande taille (plus de 3 tuyaux C et/ou tuyaux

spéciaux). En raison du nombre élevé d'incendies de taille moyenne, il convient d'orienter les premières recherches sur les grands incendies (pour limiter le travail) et de recenser les incendies de taille moyenne dans un second temps. Les petits incendies sont probablement moins critiques.

Les agents moussants et les mousses AFFF étaient moins utilisés avant 2000 que plus tard. Certains extincteurs portatifs contiennent encore des PFAS mais les cas d'incendies isolés éteints au moyen d'extincteurs portatifs ne sont pas significatifs. Comme sources potentielles d'information pour enregistrer les pollutions dues aux mousses d'extinction, on citera les associations cantonales de pompiers, les rapports annuels, ainsi que les publications et les rapports d'intervention incendie des services de pompiers des différentes communes.

7.4 Aires d'exploitation

Pour enregistrer les aires d'exploitation, on a considéré qu'un site était très probablement pollué par des « déchets » au sens de l'OSites si des substances dangereuses pour l'environnement y avaient été manipulées en grandes quantités pendant une longue période. Avec l'introduction de réglementations environnementales efficaces souvent assorties d'autorisations officielles, cette probabilité a toutefois nettement diminué et il est devenu injustifié d'inscrire automatiquement au cadastre des exploitations qui, par exemple, n'ont commencé à fonctionner qu'au milieu des années 90. C'est la raison pour laquelle on a fixé un seuil à l'année 1985 pour un grand nombre d'activités. Ainsi, l'inscription au cadastre concernait les exploitations ayant débuté leur activité avant 1985, et les exploitations ouvertes après 1985 n'étaient généralement pas recensées.

Certaines exceptions ont cependant été faites (vers le haut ou vers le bas) par rapport à ce seuil temporel. Ainsi, certains secteurs d'activité devaient déjà respecter des prescriptions environnementales précises avant 1985 (p. ex. grands dépôts de carburants), ce qui a permis d'empêcher efficacement des pollutions. A l'inverse, d'autres secteurs ont pu continuer à rejeter des polluants après que ce seuil global ait été fixé (p. ex. places de tir).

Au même titre que pour les places de tir, le seuil temporel de 1985 n'est pas significatif pour les PFAS. Les places d'exercice pour les pompiers et les casernes de pompiers, en particulier, doivent systématiquement être enregistrés rétroactivement car ils jouent un rôle important dans les sites contaminés.

La plupart des aires d'exploitation des secteurs mentionnés au chapitre 6.3 devraient déjà être inscrites au CASIP. L'importance des PFAS est à vérifier par une étude complémentaire.

Il est fort probable que les secteurs énumérés ci-dessous aient à l'époque été considérés comme non pertinents pour le cadastre. Il convient donc d'examiner au cas par cas si des exploitations doivent être enregistrées dans le cadastre, conformément au principe de précaution.

- Fabrication d'extincteurs incendie
- Entreprises de démontage d'extincteurs
- Fabrication de mousses anti-incendie
- Recyclage des bains de chrome
- Fabrication de cires (farts pour skis de qualité supérieure)
- Industrie des semi-conducteurs (cartes électroniques)

8 VALEURS D'APPRÉCIATION ET VALEURS DE RÉFÉRENCE

8.1 Valeurs d'appréciation et valeurs de référence internationales

Au même titre que pour les autres polluants, les valeurs limites pour les PFAS se basent sur les données de base toxicologiques relevées dans le cadre d'études épidémiologiques ou d'essais sur les animaux. Comme déjà mentionné au chapitre 5, la base de données correspondante pour la toxicologie des PFAS est actuellement très lacunaire. On dispose de peu, voire d'aucune données qui permettraient de déterminer des valeurs limites fiables, surtout pour les PFAS les moins connus.

La meilleure source d'information est la base de données toxicologiques pour le PFOA et le PFOS. Le tab. 2 présente l'évolution du TDI pour ces deux composés depuis 2008. Les valeurs ont été corrigées à la baisse avec l'évolution des connaissances.

Tab. 2: Évolution du TDI pour le PFOA et le PFOS sur les 12 dernières années

	TDI [ng/kg PC*d]			
	PFOA	PFOS	PFNA	PFHxS
EFSA 2008 (UE)	1 500	150	-	-
EPA 2009 (USA)	190	80	-	-
EPA 2010 (DRf) (USA)	20	20	-	-
Denmark, 2015 (DK)	100	30	-	-
RIVM 2016 (NL)	12,5	-	-	-
Australia 2017 (AUS)	160	20	-	-
EFSA 2018 (UE)	1,8	0,8	-	-
EFSA 2020 (UE)*	Somme des 4 composés : 0,63			

* Jusqu'en 2018, le TDI pour le PFOA et le PFOS était déterminé sur la base de leur toxicité hépatique. L'étude EFSA de 2020 justifie le TDI proposé pour la somme des PFOA, PFOS, PFNA et PFHxS par les effets négatifs de ces substances sur le système immunitaire des petits enfants.

Les PFAS étant de plus en plus reconnus comme un groupe de substances important du point de vue toxicologique, divers pays ont défini des valeurs limites malgré le manque de données toxicologiques. Tout comme les valeurs TDI, ces valeurs limites ont été corrigées à la baisse avec l'évolution des connaissances.

Les valeurs limites en vigueur dans les différents pays sont très variables. Ainsi, la valeur limite pour l'eau potable est de 0,07 µg/l pour le PFOS aux États-Unis (0,07 µg/l pour la somme des PFOS et PFHxS en Australie), tandis que le Danemark a fixé une valeur limite de 0,1 µg/l pour la somme de 12 PFAS (Danish Ministry of the Environment, 2015) et la Suède une limite de 0,09 µg/l pour la somme de 11 PFAS (Gobelius et al., 2018).

Fin 2020, l'UE a adopté une nouvelle version de la directive européenne sur l'eau potable (UE, 2020). La nouvelle valeur limite pour la somme de 20 PFAS (PFCA+PFSA C4–C13) est maintenant de 0,1 µg/l, ou 0,5 µg/l pour la totalité des PFAS (y.c. composés précurseurs).

8.2 Situation actuelle en Suisse

Afin de mettre en œuvre les obligations qui lui incombent en vertu de la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (convention POP) et d'aligner la législation suisse sur la législation européenne en matière de produits chimiques, la Suisse a adapté sa législation sur les produits chimiques en plusieurs points depuis 2011 (modifications ORRChim 2011, 2012 et 2019), réglementant et limitant ainsi de plus en plus l'utilisation des agents tensioactifs perfluorés. Ainsi, on ne peut par exemple plus produire, mettre sur le marché ou utiliser des agents moussants AFFF à base de PFOS en Suisse.

A l'heure actuelle, les directives légales pour les PFAS font toutefois largement défaut dans la législation suisse sur la protection de l'eau et de l'environnement, ainsi que dans les ordonnances correspondantes. Seule l'ordonnance du DFI sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public (OPBD) fournit des valeurs limites officielles. Des valeurs maximales sont actuellement définies pour trois composés PFAS : 0,3 µg/l pour le PFOS et le PFHxS, et 0.5 µg/l pour le PFOA.

Lors de l'évaluation des risques liés aux sites pollués par des PFAS, les autorités doivent prendre des décisions au cas par cas car il n'existe pas encore de valeurs de concentration pour ces substances dans l'OSites. Cette même incertitude juridique s'observe dans le cadre des projets d'assainissement ou de construction sur des sites pollués par des PFAS, car l'OLED ne fournit pas de valeurs correspondantes pour les matières solides ni d'indications sur les possibilités de mise en décharge (types de décharge). Le problème des PFAS devenant de plus en plus sensible, des valeurs de concentration et des valeurs limites pour la matière solide devraient bientôt être introduites dans les règlements en question. Mais cela se heurte d'une part à l'insuffisance de la base de données toxicologique, et d'autre part au fait que les valeurs toxicologiques actuellement en discussion au niveau international sont si basses que les possibilités de les mettre en œuvre sont incertaines. Il n'est donc pas certain que des nouvelles valeurs de concentration et les nouvelles valeurs limites pour les déchets, fondées sur l'état actuel des connaissances, seront maintenues à long terme.

Pour l'instant, il faut malheureusement composer avec cette incertitude lors de l'évaluation au cas par cas des sites pollués et de l'élimination des matériaux contaminés.

8.2.1 Méthodes de détermination

L'aide à l'exécution de l'OFEV « Détermination des valeurs de concentration et des valeurs limites » décrit la procédure à suivre pour déterminer au cas par cas les valeurs de concentration et les valeurs limites pour la matière solide (<https://www.bafu.admin.ch/uv-1333-f>) à partir des données de base toxicologiques, et comment procéder avec une base de données incomplète. La procédure décrite dans l'aide à l'exécution s'applique également aux PFAS.

8.2.2 Valeurs de concentration

Depuis 2016, des valeurs de concentration ont été déterminées au cas par cas pour divers sites pollués par des PFAS en Suisse, pour 9 PFAS différents (dont un composé précurseur). Ces valeurs sont accessibles au public et figurent dans le tableau « Valeurs de concentration pour des substances qui ne figurent pas dans l'annexe 1 ou 3 OSites » (OFEV, 2021).

Les valeurs de concentration utilisées jusqu'à l'été 2021 pour ces 9 PFAS sont données dans le tab. 3.

Tab. 3: Valeurs de concentration spécifiques à un site pour les PFAS utilisées jusqu'à l'été 2021.

Composé	Abréviation	n° CAS	Valeur K [µg/l]
Acide perfluorobutanoïque	PFBA	375-22-4	700
Acide perfluoropentanoïque	PFPeA	2706-90-3	100
Acide perfluorohexanoïque	PFHxA	307-24-4	25
Acide perfluoroheptanoïque	PFHpA	375-85-9	1,5
Acide perfluorooctanoïque	PFOA	335-67-1	0,5
Acide perfluorobutane sulfonique	PFBS	375-73-5	350
Acide perfluorohexane sulfonique	PFHxS	355-46-4	0,7
Acide perfluorooctane sulfonique	PFOS	1763-23-1	0,7
6:2 acide fluorotélomère sulfonique	H4PFOS	27619-97-2	7

Si un service cantonal a besoin d'une valeur de concentration pour évaluer un site dans son canton, il doit la déterminer conformément à l'aide à l'exécution et la soumettre à l'OFEV pour approbation (annexe 1, al. 1, OSites). Si une valeur de concentration a déjà été déterminée pour la substance en question, le canton peut l'utiliser. Il doit toutefois veiller à ce que les études toxicologiques et les connaissances sur la base desquelles la valeur a été déterminée soient toujours conformes à l'état actuel des connaissances. L'accord de l'OFEV doit être obtenu même si la valeur de concentration avait déjà été établie auparavant.

8.2.3 Valeurs limites pour les déchets

Tout comme les valeurs de concentration spécifiques à un site, diverses valeurs limites applicables à la matière solide ont été déterminées conformément à l'OLED pour 6 composés PFAS pour les matériaux d'excavation non pollués (type A), les décharges de type B et les décharges de type E. Contrairement aux valeurs de concentration, les valeurs limites pour la matière solide ne sont pas publiées en ligne. Les valeurs limites connues d'Arcadis sont données dans le tab. 4. Ces valeurs limites doivent être vérifiées quant à leur actualité et approuvées par l'OFEV avant chaque nouveau projet de gestion des déchets.

Tab. 4: Valeurs limites spécifiques à un site pour les déchets utilisées jusqu'à l'été 2021 (canton de St-Gall, fév. 2020).

Composé	N° CAS	Valeur K [µg/L]	Valeur u [µg/kg]	Valeur sv [µg/kg]	Valeur B [µg/kg]	Valeur E [µg/kg]
Acide perfluoropentanoïque (PFPA)	2706-90-3	100	2	24	48	480
Acide perfluorohexanoïque (PFHxA)	307-24-4	25	2	6	11	110
Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA)	375-85-9	1,5	2	2	2	10
Acide perfluorooctanoïque (PFOA)	335-67-1	0,5	2	2	2	5
Acide perfluorobutane sulfonique (PFBS)	375-73-5	350	2	150	300	3'000
Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS)	355-46-4	0,7	2	2	2	10
Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)	1763-23-1	0,7	2	3,5	7	70

Valeur u : valeur limite pour les matériaux non pollués, **valeur sv (valeur T)** : valeur limite pour les matériaux peu pollués, **valeur B** : valeur limite pour les matériaux moyennement pollués, **valeur E** : valeur limite pour les matériaux fortement pollués

8.3 Perspectives pour les valeurs limites en Suisse

La Suisse a urgemment besoin de valeurs de concentration et de valeurs limites applicables aux déchets pour les PFAS, et valables dans tout le pays. Malheureusement, il n'est pas encore possible de se prononcer sur la manière dont ces valeurs évolueront à l'avenir.

8.3.1 Valeurs de concentration

Pour déterminer des valeurs de concentration, le présent projet a dans un premier temps examiné quels PFCA et quels PFSA étaient pertinents pour quels secteurs, en se basant sur des exemples de projets d'Arcadis Allemagne et Arcadis Suisse. Les données disponibles concernaient des terres arables polluées par des boues de papier, une entreprise de galvanoplastie, ainsi que des cas d'incendie/places d'exercice pour les pompiers et des accidents impliquant des systèmes automatiques d'extinction d'incendie. Il s'est avéré que, même si les différentes pollutions pouvaient laisser des signatures différentes dans les eaux souterraines, l'éluat et les matières solides, une grande partie des cas pouvaient être recensés et évalués par l'analyse des acides perfluorocarboxyliques PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA et PFOA ainsi que des acides perfluorosulfoniques PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS et PFOS.

Dans un second temps, diverses approches ont été suivies pour définir des valeurs de concentration, notamment l'approche d'une valeur de concentration pour la somme des PFAS perfluorées significatifs. Peu avant la finalisation du présent rapport, l'EFSA a publié une nouvelle valeur TWI très basse pour la somme des 4 composés PFOA, PFNA, PFHxS et PFOS en raison des effets négatifs causés par les PFAS sur la réponse immunitaire, en particulier chez les enfants en bas âge (EFSA, 2020 ; voir tab. 2). Sur la base de cette valeur TWI, on obtiendrait une valeur de concentration de 0,02 µg/l pour la somme des 4 PFAS. Presque en même temps, l'UE a publié son nouveau règlement sur l'eau potable (UE, 2020), qui fixe désormais une valeur limite de 0,1 µg/l pour la somme de 20 PFAS (PFCA+PFSA C4-C13), ou de 0,5 µg/l pour la totalité des PFAS (y.c. les précurseurs) - à choix pour les pays de l'UE. Ces valeurs limites ne sont pas basées sur la toxicité. Les États membres de l'UE doivent maintenant faire en sorte que ces valeurs limites soient respectées dans l'eau potable d'ici à début 2026.

Compte tenu de cette évolution, l'OFEV a renoncé à fixer des valeurs de concentration PFAS pour l'ensemble de la Suisse avant d'avoir coordonné avec les autres offices fédéraux (OSAV, etc.) la manière d'intégrer la valeur TDI de l'étude EFSA 2020 et/ou les valeurs limites du nouveau règlement de l'UE sur l'eau potable dans les ordonnances suisses. Il faut toutefois partir du principe que les futures valeurs de concentration seront au moins 10 fois inférieures aux valeurs de concentration spécifiques autorisées jusqu'à l'été 2021.

Les composés précurseurs doivent également être pris en compte dans l'évaluation d'un site pollué par des PFAS. On estime que le procédé « TOP assay » est adapté pour identifier les précurseurs (voir chapitre 9.2.2.3). D'après l'évaluation des tests « TOP assay » disponibles chez Arcadis Suisse et Arcadis Allemagne, il semble que la quantité de composés précurseurs dans un cas normal est faible par rapport aux quantités de PFSA et de PFCA. Comme les précurseurs ne se dégradent qu'en partie et très lentement, les auteurs estiment qu'ils peuvent être négligés dans la plupart des cas lors de la classification des sites pollués. Dans une première prise de position provisoire, l'OFEV a évalué la quantité de précurseurs comme significative si elle dépassait plus de deux fois la somme des PFSA et PFCA avant oxydation pendant le « TOP assay ».

8.3.2 Valeurs limites pour les déchets

Les valeurs limites suisses pour les déchets sont déduites des valeurs de concentration. La valeur B selon OLED est fixée de sorte à ce que la concentration dans l'éluat corresponde approximativement à la valeur de concentration simple. Comme il n'a pas encore été possible d'établir des valeurs de concentration pour les PFAS (voir chapitre précédent), on ne peut pas encore présenter de nouvelles valeurs limites pour les déchets ici.

9 DÉTECTION ANALYTIQUE

9.1 Prélèvement

Pour le prélèvement d'échantillons, il faut en principe tenir compte des aides à l'exécution de l'OFEV¹⁰.

Comme les PFAS sont présents dans de nombreux produits ménagers et que les limites de détection analytiques requises sont très basses, il existe un risque de contamination croisée lors de l'échantillonnage. Quelques organisations internationales ont défini des directives d'échantillonnage qui décrivent de manière détaillée le comportement à adopter par l'opérateur des prélèvements (Environmental Sciences Group, 2015 ; NGWA, 2017 ; Transport Canada, 2016 ; MTM Research Centre, 2017). Ces directives sont résumées dans le tab. 5. Même les directives qui semblent difficilement réalisables dans la pratique ont été intégrées dans la récapitulation afin de mettre en évidence les possibilités de contaminations croisées.

Les mesures suivantes doivent être prises en plus des recommandations du tableau 5 :

- Changement fréquent des gants nitrile utilisés.
- Nettoyage régulier des ustensiles utilisés : tout le matériel de prélèvement, y compris l'appareil de mesure de phase et la sonde lumineuse, doivent être nettoyés entre les prélèvements. Les savons utilisés pour le nettoyage ne doivent pas contenir de tensioactifs fluorés d'après leurs fiches de données de sécurité. L'eau utilisée pour le nettoyage du matériel de prélèvement doit être certifiée « exempte de PFAS » par un laboratoire.
- Les gros appareils (p. ex. foreuses) doivent être lavés à l'eau potable sous haute pression, puis à nouveau rincés.

Tab. 5: Aperçu du matériel autorisé et non autorisé lors du prélèvement des PFAS (UBA, 2020)

Articles non autorisés	Articles autorisés
Équipement, travaux sur le terrain	
Ustensiles contenant du téflon® (tubes, puits, rubans adhésifs, colles sanitaires)	Objets en polyéthylène (HDPE) ou en silicone (sans fluorure, adaptés à l'analyse AOF)
Stockage des échantillons dans des récipients en LDPE	Liner revêtu d'acétate (procédé direct push), tubage en silicone
Blocs-notes étanches à l'eau	Feuilles de papier en vrac
Planches à pince en plastique, classeurs, blocs spiralés solides	Planches à pince en fibre de bois ou en aluminium
Marqueurs edding® et stylos feutres	Stylos à bille
Billets adhésifs post-it	Feuilles de papier en vrac
Batteries réfrigérantes chimiques (bleues)	Glace « normale »

¹⁰ Prélèvements d'eau souterraine en relation avec les sites pollués (OFEV, 2003)
Échantillonnage des déchets solides (module de l'aide à l'exécution relative à l'OLED)

Articles non autorisés	Articles autorisés
Vêtements et équipement de protection individuelle	
Vêtements hydrofuges, imperméables à l'eau ou vêtements avec traitement anti-tache contenant du Gore-Tex™	Vêtements en fibres synthétiques ou naturelles lavés plusieurs fois (de préférence coton)
Vêtements traités avec un adoucissant	Vêtements non traités avec un adoucissant
Chaussures ou vestes en Gore-Tex™	Chaussures contenant du polyuréthane et du chlorure de polyvinyle (PVC)
Overalls Tyvek®	Vêtements en coton
Cosmétiques, crèmes hydratantes, crèmes pour les mains ou produits similaires pour les soins corporels / la douche le matin de l'échantillonnage	Crèmes solaires et sprays anti-insectes garantis sans PFAS.
Récipient d'échantillonnage	
Récipients en LDPE ou en verre	Récipients en HDPE ou en polypropylène
Capuchons de fermeture en téflon®	Capuchons en polypropylène non revêtus
Protection contre la pluie	
Vêtements de pluie imperméables ou hydrofuges	Vêtements de pluie en PU et en matériaux cirés. Pavillon exempt de PFAS, touché ou déplacé seulement avant ou après l'échantillonnage
Décontamination du matériel	
Decon 90	Alconox® et/ou Liquinox®
Eau de fontaine provenant de la zone investiguée	Eau potable du fournisseur local
Produits alimentaires	
Tous produits alimentaires et boissons (exceptions indiquées dans la colonne de droite)	L'eau en bouteille et les boissons isotoniques ne peuvent être emportées et consommées que dans l'espace prévu pour les pauses

Eaux souterraines : selon les normes d'analyse DIN pour les PFAS, les échantillons d'eau doivent être prélevés avec des tubes centrifuges en polypropylène (50 ml) munis d'un bouchon à vis également en polypropylène, et nettoyés avec du méthanol puis séchés. Les bouteilles en verre munies de fermetures adaptées aux PFAS sont également autorisées.

Une étude réalisée en 2019 (Woudneh et al., 2019) a montré que les PFAS étaient non seulement adsorbés par le verre, mais aussi par le HDPE (même si la plupart des directives internationales officielles exigent des récipients en HDPE). Certaines études ont révélé que la sorption sur le verre était plus faible que sur les récipients en plastique (HDPE, etc.).

Les récipients doivent être entièrement remplis avec l'échantillon d'eau et stockés à 4 °C jusqu'au moment du traitement (pas plus de 14 jours). Un stockage plus long peut entraîner des pertes par adsorption des composés sur la paroi du récipient. Il est possible de réduire les pertes par sorption en ajoutant à l'échantillon du méthanol à 5 % en volume. La dilution qui en résulte doit cependant être prise en compte lors de l'interprétation des résultats. Il a été démontré qu'une transformation microbienne aérobie des précurseurs pouvait aussi se produire à 4 °C pendant le stockage des échantillons (Woudneh et al., 2019) ; il est donc recommandé de prendre des mesures pour conserver l'échantillon (inhibition de l'activité microbienne, par exemple avec de l'azote de sodium). Il faut

cependant contrôler que cette inhibition de l'activité microbienne n'interfère pas avec le traitement et l'analyse ultérieurs.

Comme certains PFAS polyfluorés peuvent être transformés par photocatalyse, il faut éviter d'exposer les échantillons à la lumière solaire et utiliser des récipients de prélèvement teintés en brun.

En présence de substances volatiles (p. ex. FTOH), il convient d'utiliser des récipients étanches aux gaz. Ceux-ci doivent être remplis jusqu'à ras bord, sans phase gazeuse, puis fermés de manière étanche aux gaz et stockés à 4 °C. Des études ont montré qu'il fallait s'attendre à une perte de 10 % lors du stockage, déjà après 24 heures (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012). Dans la mesure du possible, les récipients de prélèvement ne doivent être ouverts qu'une seule fois et traités rapidement.

9.2 Méthodes d'analyse

9.2.1 Analyse des substances individuelles

Les analyses de substances individuelles en laboratoire sont disponibles pour 9 à plus de 30 composés selon les établissements. L'analyse des substances individuelles est basée sur la méthode DIN 38407-42:2011-03 pour les eaux souterraines¹¹, et sur la méthode DIN 38414-14 pour les échantillons de sol et de sous-sol¹². La limite de détection analytique des PFAS pour les échantillons d'eau se situe entre 1 et 20 ng/l selon les composés ; cette limite varie entre 1 et 10 µg/kg pour les échantillons de matières solides, en fonction des laboratoires. On admet que la limite de détection robuste pour l'analyse des matières solides est de 2 µg/kg. L'analyse des substances individuelles pour les PFAS est un procédé maintenant établi et robuste. Comme l'a montré une comparaison interlaboratoires réalisée dans le cadre d'un projet Arcadis, les résultats des analyses de substances individuelles effectuées par les différents laboratoires commerciaux sont comparables, tant pour les échantillons de matières solides que pour les échantillons d'eau souterraine/éluats.

Comme déjà décrit au chapitre 8.3.1, il est possible de détecter et d'évaluer la majorité des sites pollués par les PFAS grâce à l'analyse des acides perfluorocarboxyliques PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA et PFOA et des acides perfluorosulfoniques PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS et PFOS. Le PFNA peut également être significatif dans certains cas particuliers (sites pollués par des boues de papier). L'analyse des substances individuelles doit donc au moins couvrir ces PFAS.

9.2.2 Analyse des paramètres cumulés

Comme déjà rappelé à plusieurs reprises, de plus en plus de substituts polyfluorés ont été utilisés ces derniers temps pour remplacer le PFOS. Ces précurseurs de PFAS peuvent former des PFAS perfluorés, mobiles et toxiques. On ne dispose pas d'une vue d'ensemble de ces substances, qui comprennent des milliers de composés possibles. Il ne sera donc pas possible, même à l'avenir, de développer des méthodes pour l'analyse individuelle des précurseurs. Il est donc nécessaire d'analyser des paramètres cumulés permettant de déterminer la quantité de précurseurs. Les méthodes utilisables à cet effet sont en principe les procédés AOF (échantillons d'eau), EOF (échantillons de matières solides) et TOP assay (échantillons d'eau et de matières solides).

¹¹ DIN 38407-42:2011-03 : Détection de composés polyfluorés (PFAS) dans l'eau - méthode HPLC-MS/MS après extraction solide-liquide (F42).

¹² Procédé unitaire allemand pour l'analyse l'eau, d'eaux usées et de boues - boues et sédiments (groupe S) – partie 14 : Détection de certains composés polyfluorés (PFAS) dans les boues, le compost et le sol - méthode HPLC-MS/MS (S14).

9.2.2.1 Fluor organique adsorbable (AOF)

La méthode AOF pour les échantillons d'eau est basée sur la sorption des composés organiques fluorés sur du charbon actif synthétique à faible teneur en fluor (Lange, 2013). Le charbon est entièrement brûlé, avec addition d'eau, dans une atmosphère d'oxygène à 950 - 1000 °C et sans formation de suie (hydropyrolyse). Les gaz de combustion (HF, CO₂, etc.) sont adsorbés dans une solution neutre ou alcaline qui est ensuite introduite dans un chromatographe ionique. L'analyse au chromatographe ionique se concentre sur les fluorures. Ce procédé, appelé *Combustion Ion Chromatography* (CIC) (Wagner et al., 2013 ; Lange, 2013, 2014), atteint une limite de détection de 1,0 µg/l pour le fluor. Cette limite de détection correspond à 1,54 µg/l si on la rapporte exclusivement au PFOS. Cette limite de détection est très élevée par rapport aux échelles d'évaluation actuellement discutées. La méthode est applicable aux éluats de sol. Le procédé AOF est déjà disponible dans le commerce avec une LD ≤ 5 µg/l.

Avec le paramètre AOX correspondant (adsorbable organic halogenides), on sait qu'il y a intégration d'halogènes dans la matrice polymère organique (substances humiques), en tout cas lors des analyses d'eaux riches en matières organiques (p. ex. lixiviats de décharge). Il peut en résulter une valeur AOX très élevée même si cela ne correspond pas à une concentration équivalente en substances individuelles. On peut s'attendre au même phénomène avec le procédé AOF. Cela signifie que la méthode AOF risque d'être peu adaptée pour détecter les composés organiques fluorés de petite taille moléculaire dans des eaux riches en matière organique.

Comme la première étape du procédé AOF consiste en une adsorption sur charbon actif, la méthode AOF peut conduire à des résultats trop bas pour les échantillons qui contiennent une proportion relativement élevée de PFAS à chaîne courte (principalement PFBA).

En raison de sa limite de détection relativement élevée (1 µg/l pour le fluor), l'AOF n'est pas une méthode appropriée pour vérifier les valeurs d'appréciation, du moins pour le moment.

9.2.2.2 Fluor organique extractible (EOF)

Le procédé EOF a été développé pour les matières solides, de manière analogue à la méthode AOF pour les échantillons d'eau. Aucuns travaux n'ont encore été entrepris dans le but de normaliser cette méthode. Le procédé EOF consiste en une extraction au méthanol des composés fluorés. Le fluorure inorganique est séparé de l'extrait par échange d'ions. Les composés fluorés sont brûlés et le fluor est quantifié par chromatographie ionique (Combustion Ion Chromatography). La limite de détection de cette méthode est actuellement d'environ 10 µg/kg. Le désavantage de l'analyse EOF est qu'elle nécessite un séchage préliminaire des échantillons de sol ; cela entraîne une volatilisation des composés volatils tels que les alcools fluorotélomères, déjà au stade de la préparation de l'échantillon.

La méthode EOF a déjà été adaptée pour analyser des échantillons de plantes (LD : 25 mg/kg) (Nürenberg et al., 2018).

En raison de sa limite de détection élevée, l'EOF n'est pas une méthode appropriée pour vérifier les valeurs d'appréciation, du moins pour le moment.

9.2.2.3 Méthode des précurseurs oxydables totaux (TOP assay)

Le « TOP assay » (Total Oxidizable Precursor) est la méthode préconisée par les auteurs de ce rapport pour quantifier les PFAS inconnus non analysables (comme paramètre cumulé). Ce procédé s'applique aux précurseurs des acides carboxyliques et sulfoniques perfluorés et consiste à oxyder tous les composés à l'aide de radicaux hydroxyles (Houtz et Sedlak, 2012; Casson et Chiang, 2018).

Les radicaux hydroxyles sont générés par thermolyse de persulfate en milieu basique (fig. 13). Les radicaux ainsi générés entraînent une séparation de tous les groupes fonctionnels et groupes non fluorés, avec formation d'acides perfluorocarboxyliques. L'oxydation peut également raccourcir la chaîne CF_2 du précurseur, ce qui entraîne la formation de plusieurs composés différents, mais analysables par les méthodes traditionnelles. La méthode exige que l'échantillon soit analysé une fois avant et une fois après l'oxydation.

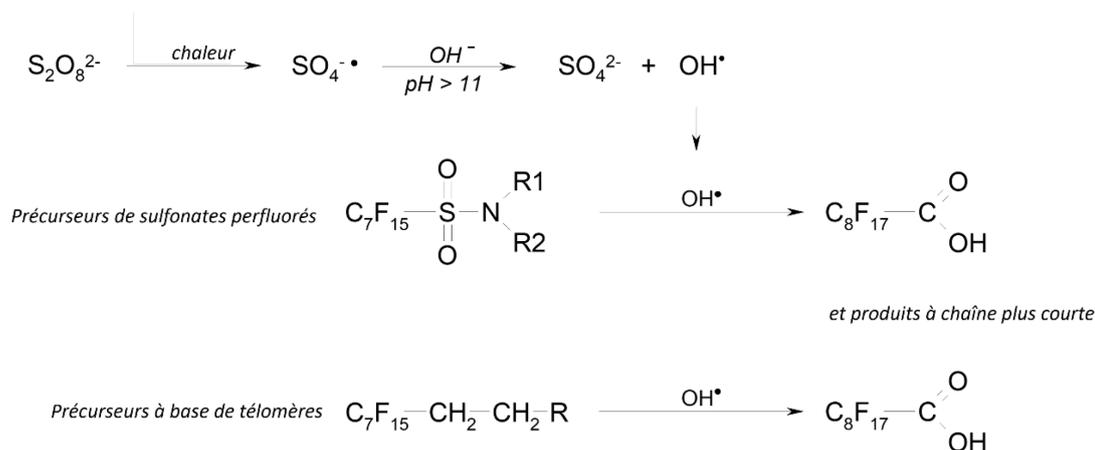


Fig. 13 : Analyse de la quantité totale de précurseurs oxydables (Houtz et Sedlak, 2012)

La méthode TOP-assay convient aussi bien pour le sol et les matériaux du sous-sol que pour l'eau. L'oxydation forme uniquement des acides perfluorocarboxyliques (et pas d'acides perfluorosulfoniques).

Actuellement, les bilans massiques du TOP-assay tiennent compte uniquement des composés avec des longueurs de chaîne $\geq C_4$ en raison des limites analytiques pour les PFCA. Entretemps, on a toutefois aussi pu démontrer analytiquement la formation de PFAA $< C_4$. Les quantités formées d'acide perfluoropropanoïque (PFPrA) (C_3) et d'acide trifluoroacétique (TFA) (C_2) sont toutefois relativement faibles. Cela mène néanmoins à des résultats inférieurs aux valeurs réelles lors de l'analyse TOP. Il est actuellement encore impossible d'intégrer les PFAA à chaîne courte dans l'analyse en raison des effets matriciels dus aux quantités élevées de sulfates issus de l'oxydation, et qui empêchent la quantification des PFAA à chaîne très courte lors de l'analyse LC-MS/MS, ceux-ci étant élués prématurément (Nürenberg et al., 2018).

La vérification de la méthode TOP avec des substances pures (fig. 14) a montré que les polyalkylphosphates (PAP) donnent, après oxydation, une concentration en PFCA plus élevée que ce qui est en réalité possible, probablement parce que le taux de récupération des PAP est moins bon. Le taux de récupération pour les FTS était légèrement inférieur. Ces résultats indiquent toutefois que la méthode est très précise et que seule une faible proportion des composés est probablement oxydée en PFAA $< C_4$.

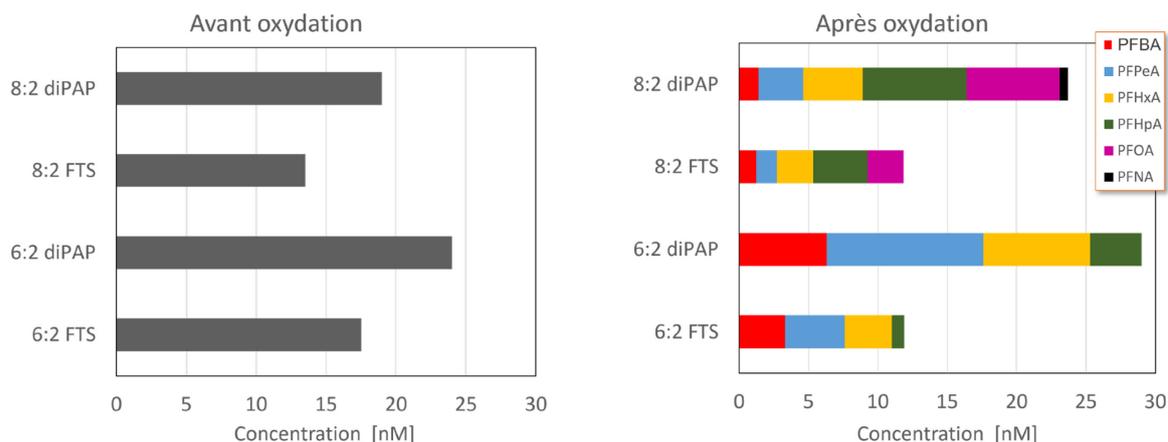


Fig. 14 : Récupération des PFAS après oxydation (Houtz et Sedlak, 2012)

Pour vérifier que l'oxydation était bien complète, il est recommandé de préparer un aliquote (sol ou eau), de le marquer avec le standard interne ^{13}C -6:2-FTS (composé précurseur) et de le traiter comme les autres échantillons. La concentration de ^{13}C -6:2-FTS restant après oxydation permet de vérifier si l'oxydation est bien complète. Les constituants de la matrice des échantillons (en particulier les teneurs élevées en C_{org}) peuvent consommer une part importante du pouvoir oxydant. Dans de tels cas, il peut être nécessaire de répéter l'étape d'oxydation pour obtenir une oxydation complète des précurseurs. Les avantages et les inconvénients de cette méthode d'analyse sont récapitulés dans le tab. 6.

Tab. 6: Avantages et inconvénients du procédé TOP

Avantages	Inconvénients
La sensibilité est la même que pour les méthodes normalisées d'analyse des substances individuelles	Les non-précurseurs ne sont pas recensés
Le procédé permet d'évaluer avec une certaine réserve la longueur de la chaîne perfluorée des précurseurs	L'oxydation entraîne parfois un raccourcissement de la chaîne perfluorée
Par rapport à la méthode AOF, moins de résultats inférieurs aux valeurs réelles pour les PFAS à chaîne courte (C_4)	Il peut y avoir des pertes suite au raccourcissement des chaînes à $< \text{C}_4$, l'oxydation peut donc entraîner des résultats inférieurs aux valeurs réelles
Les limites de quantification analytiques sont similaires à celles de l'analyse des substances individuelles	

La corrélation entre les méthodes AOF et TOP est bonne (voir fig. 15), mais l'AOF entraîne systématiquement des résultats inférieurs à la valeur réelle lorsque les concentrations en PFBA sont élevées. La comparaison entre les méthodes TOP assay et EOF a aussi donné des résultats largement concordants (Nürnberg et al., 2018) ; pour la teneur en fluor, le rapport était $\text{TOP} = 1,05 \times \text{EOF}$.

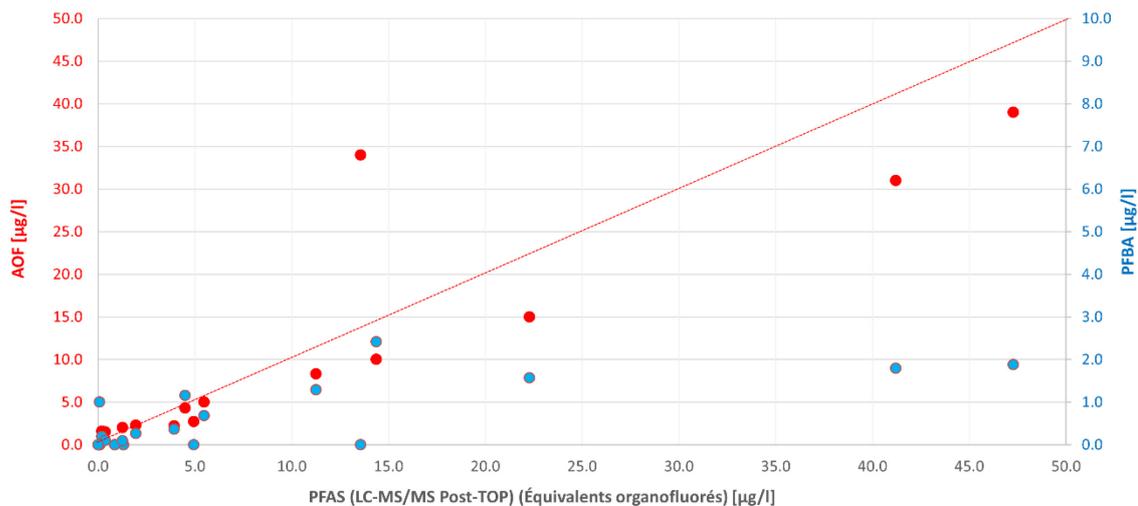


Fig. 15 : Corrélation entre les procédés AOF et TOP

La méthode TOP a déjà été adaptée aux échantillons de plantes. Cela a permis de détecter des teneurs significatives en composés précurseurs (Nürnberg et al., 2018).

10 STRATÉGIE D'ANALYSE ET D'INVESTIGATION

10.1 Stratégie d'analyse

Comme cela a déjà été décrit dans le chapitre 8.3.1, il est possible de détecter et d'évaluer la majorité des PFAS grâce à l'analyse des acides perfluorocarboxyliques PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA et PFOA et des acides perfluorosulfoniques PFBS, PFHxS et PFOS. Le PFNA peut également être significatif dans certains cas particuliers (sites pollués par des boues de papier).

Lors de la première investigation (investigation technique), il est donc recommandé d'analyser au moins les paramètres suivants :

- Acide perfluorobutanoïque PFBA
- Acide perfluorobutane sulfonique PFBS
- Acide perfluoropentanoïque PFPeA
- Acide perfluorohexanoïque PFHxA
- Acide perfluorohexane sulfonique PFHxS
- Acide perfluoroheptanoïque PFHpA
- Acide perfluorooctanoïque PFOA
- Acide perfluorooctane sulfonique PFOS
- Acide perfluorononanoïque PFNA

Comme la valeur limite pour les matériaux d'excavation non pollués sera sans doute nettement inférieure à la limite de détection pour les matières solides, qui se situe entre 1 et 10 µg/kg selon les laboratoires, il est recommandé d'effectuer des analyses d'éluat à titre de complément.

Dans leur programme d'analyse des substances individuelles, divers laboratoires étrangers proposent une distinction entre paramètres ramifiés et non ramifiés (le plus souvent pour les PFOS). Cette distinction peut s'avérer utile du point de vue forensique.

Pour l'identification des précurseurs, il est recommandé d'utiliser la méthode TOP assay. Cette méthode offre des limites de détection analytiques nettement plus basses que les autres procédés et s'applique tant aux échantillons d'eau qu'aux échantillons solides de sol et de sous-sol. De plus, cette méthode est proposée par différents laboratoires commerciaux (mais pas encore en Suisse).

10.2 Stratégie d'investigation

En principe, la procédure prescrite par l'OSites s'applique également aux sites pollués par des PFAS. Des analyses d'eau souterraine devraient déjà être effectuées au stade des investigations techniques (IT) car les concentrations en polluants mesurées dans les matières solides ne permettent pas de tirer des conclusions probantes sur la situation des eaux souterraines (moins que pour d'autres groupes de polluants).

Il est recommandé de réaliser l'IT par étapes :

Pour s'orienter dans un premier temps, il convient d'évaluer, au moyen d'analyses des matières solides, si un site suspect est concerné ou non par une pollution aux PFAS. Les sondages ne doivent pas se limiter à la zone proche de la surface, car les PFAS à chaîne courte et certains composés précurseurs peuvent avoir migré vers les profondeurs au cours du temps (souvent des décennies).

Certains des échantillons fortement contaminés par des PFAS doivent être analysés avec la méthode TOP assay pour évaluer si la matière solide contient des quantités significatives de précurseurs.

La deuxième étape de l'IT consiste à installer des points de mesure des eaux souterraines en aval du foyer principal de PFAS et à analyser les échantillons d'eaux souterraines. Un certain nombre de ces échantillons devraient à leur tour être soumis à un test TOP.

Si les quantités de précurseurs sont importantes dans les eaux souterraines ($> 2 \times \Sigma$ PFCA et PFSA), on procède à une analyse ciblée pour tenter d'identifier des précurseurs mobiles de structure simple. Ceci concerne surtout les pollutions causées par des mousses extinctrices contenant du fluor, pour lesquelles il est possible de mesurer les substances de remplacement habituellement utilisées comme le H4PFOS, le perfluorooctane-sulfonamide (PFOSA) et les polyfluoroalkylbétaïnes, des substitués au PFOS p. ex. contenus dans les produits Capstone™. L'identification de telles substances permet de donner des indications sur la transformation des précurseurs en PFAS perfluorés (p. ex. séries chronologiques).

Si une investigation de détail (ID) s'avère nécessaire, il convient de définir les paramètres spécifiques principaux au cas par cas. Pour les pollutions récentes, il faut tenir compte du fait que des PFAS perfluorés peuvent apparaître plus tard, suite à la dégradation de précurseurs, même si ces substances n'étaient pas présentes au début.

Selon la grandeur et la structure des molécules, certains précurseurs peuvent être très stables, et d'autres très mobiles et se retrouver dans les eaux souterraines. Comme les précurseurs ne libèrent des acides perfluoroalcanoïques que dans les eaux souterraines aérobies, il est souvent nécessaire, lors de pollutions dues à des mousses d'extinction, d'analyser les co-polluants (p. ex. agents tensioactifs conventionnels) en plus des composés PFAS individuels et des paramètres cumulés. Outre les analyses spécifiques aux agents tensioactifs, il convient d'analyser le COD (afin de détecter éventuellement des composants organiques inconnus) et tous les indicateurs redox (oxygène dissous, nitrate, nitrite, manganèse et fer dissous, sulfate et méthane). Cela permet d'identifier les conditions redox dans l'aquifère et d'évaluer où et dans quelle mesure on peut s'attendre à une dégradation de précurseurs. Dans un panache de pollution, cette dégradation peut aussi être différée dans le temps (UBA 2020).

11 PROCÉDÉS D'ASSAINISSEMENT

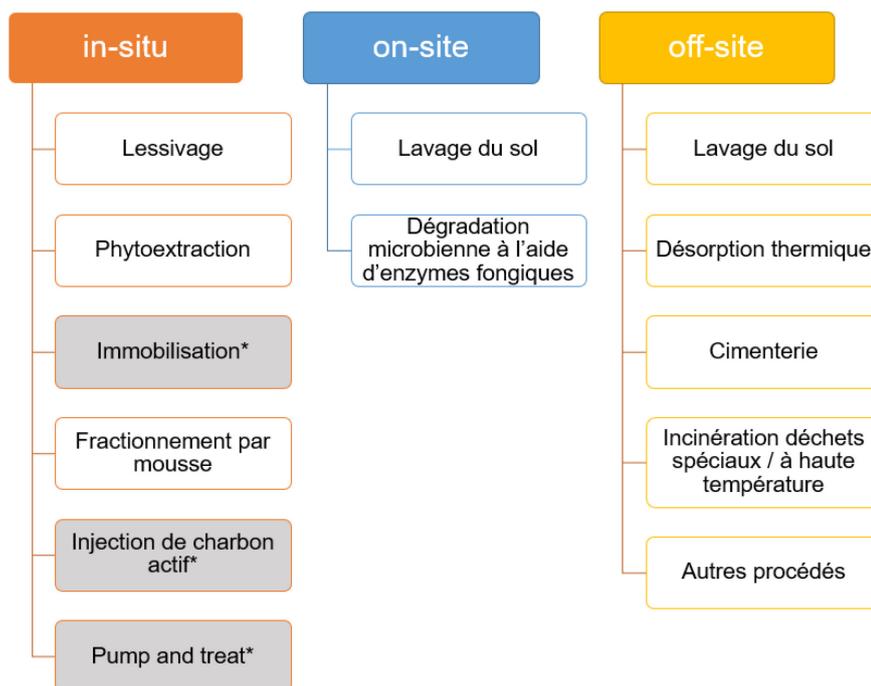
11.1 Tour d'horizon

Les procédés d'assainissement envisageables en relation avec les sites contaminés par des PFAS sont décrits ici. A part les procédés usuels tels que le pump and treat, la sorption des PFAS sur charbon actif ou la décontamination par excavation, tous les autres procédés sont encore au stade de projet ou de développement, à quelques exceptions près. Souvent, elles ne répondent pas en tous points aux exigences de la législation suisse, notamment en ce qui concerne l'atteinte de l'objectif d'assainissement en 1 à 2 générations.

Les procédés sont classés en différentes catégories de mesures, comme dans les aides à l'exécution existantes de l'OFEV¹³ :

- Décontamination
- Confinement
- Atténuation naturelle contrôlée (MNA)

Un assainissement par MNA n'est pas envisageable en raison de la persistance élevée des PFAS. Les mesures de confinement peuvent jouer un rôle dans le concept d'assainissement, mais elles sont souvent insuffisantes en tant que seule mesure car elles ne permettent pas d'atteindre le but d'assainissement en 1-2 générations.



*Seulement confinement, pas de décontamination

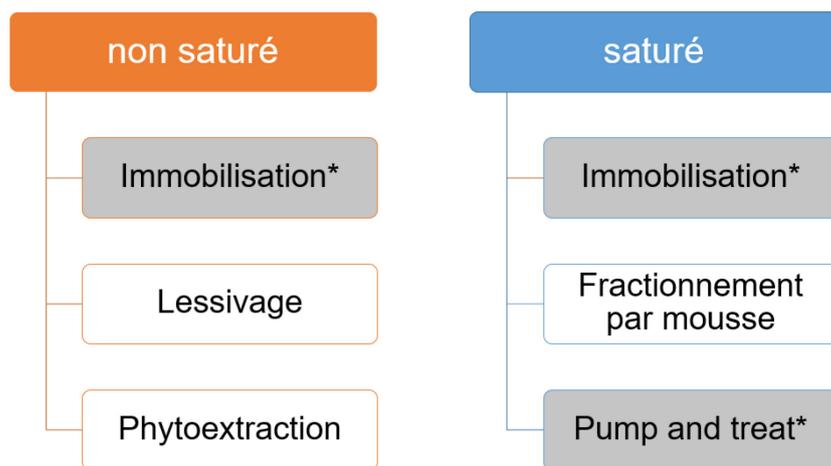
Fig.16 : Aperçu des procédés d'assainissement. Les procédés on-site / off-site nécessitent une excavation préalable.

¹³ 1. Aide à l'exécution « Assainissement in situ », OFEV 2016 / 2. Aide à l'exécution « Évaluation des variantes d'assainissement », OFEV 2014 / 3. Aide à l'exécution « Confinement des sites contaminés par des décharges », OFEV 2007

La fig. 16 donne un aperçu des différentes méthodes de décontamination et de confinement. Les procédés sont ensuite présentés individuellement. Des explications détaillées sont données p. ex. dans l'annexe C UBA (2020).

11.2 Procédés d'assainissement *in situ*

L'application des différents procédés d'assainissement *in situ* se limite la plupart du temps soit à la zone non saturée, soit à la zone saturée. Les diverses méthodes d'assainissement, classées par domaine d'application, sont représentées dans la fig. 17.



*Seulement confinement, pas de décontamination

Fig. 17 : Aperçu des méthodes d'assainissement *in situ*.

11.2.1 Immobilisation

L'immobilisation consiste à incorporer des réactifs dans le sous-sol saturé ou non saturé afin de réduire la mobilité des PFAS et d'empêcher la lixiviation de quantités importantes de PFAS vers le sous-sol et les eaux souterraines (ITRC, 2011). L'immobilisation se fait généralement par adsorption. Les réactifs d'immobilisation disponibles dans le commerce sont les suivants :

- Charbon actif (granulé ou en poudre) avec hydroxyde d'aluminium amorphe et kaolinite (Rembind/Rembind-Plus) pour l'immobilisation dans la zone non saturée, ou injection de charbon actif liquide (Regenesis) dans la zone saturée
- Argiles organiques modifiées (MattCARE, CETCO)
- Nanotubes de carbone (Kwadijk et al., 2013, Bei et al., 2014)
- Résines (Orsorb)
- Substances minérales (argiles, silice, oxydes de fer et zéolites)

Il existe également la possibilité de solidifier le sous-sol contaminé en ajoutant des réactifs, de manière à créer des monolithes peu perméables dont seule la surface est exposée à l'infiltration des eaux pluviales. Cela permet de réduire significativement la lixiviation des polluants. Pour la plupart des produits, les processus de sorption et d'immobilisation ont lieu conjointement. Le procédé de solidification nécessite un réactif permettant d'obtenir une certaine stabilité géotechnique, comme par exemple le ciment, ainsi que des additifs pour assurer la fixation des polluants.

Au moment de la rédaction de ce rapport, le secteur de la stabilisation/immobilisation est très dynamique. De nouveaux produits sont régulièrement mis sur le marché. Les explications qui suivent ne peuvent donc mettre en lumière qu'une petite partie de ces multiples produits.

Pour les pollutions proches de la surface, les réactifs sont mélangés avec la couche superficielle du sol au moyen de fraises rotatives. Pour les foyers plus profonds, on peut également utiliser un procédé appelé « In-situ-Soil-Mixing », qui présente l'avantage d'homogénéiser les hétérogénéités géologiques et d'être également applicable au sous-sol saturé.

La faisabilité générale de cette méthode a été démontrée. Elle a déjà été testée en conditions réelles au Canada et en Australie. Ces procédés sont généralement moins onéreux et plus rapides que l'extraction et l'élimination. Le désavantage est que les zones traitées ne peuvent pas être construites tant qu'il n'a pas été prouvé de manière fiable que les PFAS sont durablement et suffisamment liés (art. 3 OSites).

Le fait de mélanger des matériaux adsorbants au sous-sol (Ruffing et al., 2013) peut réduire considérablement le lessivage des PFAS vers les eaux souterraines (Du et al., 2014). Toutefois, l'efficacité de ces matériaux est généralement réduite en présence de co-contaminants organiques (NGWA, 2017) ou de concentrations élevées en composés organiques, et dépend aussi de la longueur des chaînes de PFAS et de leurs groupes fonctionnels (Xiao et al. 2017). Il est donc indispensable que les tests en laboratoire soient effectués avec du sol ou du sous-sol spécifiques au site et l'agent de stabilisation prévu pour ce site.

Produits à base de charbon actif : il existe déjà plusieurs produits en poudre à base de charbon actif sur le marché. Une étude de Hale et al., 2017 a montré que l'addition de charbon actif seul (3 %) permettait de réduire de 94-99.9 % la lixiviation de PFOS depuis les sols pollués par des AFFF.

Parmi les adsorbants proposés pour le sous-sol non saturé, on citera le produit RemBind®. En plus du charbon actif, ce produit contient entre autres de l'hydroxyde d'aluminium amorphe et du kaolin, ce qui lui confère une surface élevée avec différentes charges. L'hydroxyde d'aluminium sous forme amorphe n'a pas de structure cristalline ; sa surface interne irrégulière, chargée et relativement importante permet de former des composés chargés. En mélangeant ce produit avec le sol (25 % en poids), on a atteint une sorption presque totale (99,9 %). La concentration de PFOS dans l'éluat était < 0.5 µg/l. L'efficacité était plus élevée pour les PFAS à chaîne longue que pour ceux à chaîne courte (Bräunig et al., 2017). Selon les indications du fabricant, RemBind® est ajouté au sol en concentration de 5-20 % en poids (humidité d'env. 30 %). La liaison se produit dans les 48h après le mélange (Steward et al., 2018).

Parmi les adsorbants à base de charbon actif proposés pour les sous-sols saturés, on citera le produit PlumeStop® de l'entreprise Regensis. Le produit de Regensis est constitué de très fines particules de charbon actif (1-2 µm de diamètre), qui sont revêtues en surface pour les rendre plus mobiles. Ce charbon actif « liquide » est injecté à faible pression (< 2 bars) dans l'aquifère, par exemple par direct-push (Fan et al., 2017). Le charbon actif injecté doit ensuite se répartir dans l'aquifère (Regensis, 2017) et se lier à la matrice pour constituer une barrière de sorption pour les polluants dissous. Lors d'un essai sur le terrain (avec un aquifère de très faible épaisseur), on a constaté que le rayon d'influence atteignait environ 4,5 m (McGregor, 2018). Selon les indications des fabricants, ce produit permettrait d'interrompre efficacement un panache de PFOA/PFOS.

Cependant, l'injection de charbon actif dans l'aquifère pose encore de nombreux défis. Ainsi, les essais en laboratoire pour la régénération *in situ* du charbon actif par oxydation chimique n'ont pas été concluants jusqu'à présent (Crimi et al., 2017) car les PFAS ne sont pas biodégradés et le milieu

de sorption ne peut donc pas se « régénérer ». Ainsi, on observe une percée des polluants dès que le charbon actif atteint la charge d'équilibre, et il peut se produire une désorption des PFAS à partir du charbon actif dès le moment où les concentrations de polluants en amont diminuent à nouveau (en raison de l'assainissement de la source ou du fait que la source a été complètement éluée de manière naturelle). L'équilibre de répartition est clairement déplacé du côté du charbon actif en raison de sa force de sorption élevée, de sorte que les concentrations de PFAS dans la phase aqueuse sont probablement très faibles. Les PFAS adsorbés sur le charbon actif sont ensuite relargués en faibles quantités sur de très longues périodes. L'injection de charbon actif dans l'aquifère est donc un procédé de sorption réversible et peut uniquement assurer un confinement temporaire. Une surveillance des eaux souterraines à très long terme serait donc nécessaire pour démontrer que les concentrations en PFAS restent inférieures aux valeurs d'appréciation.

Résines : le produit Osorb (Edmiston, 2010) est un polysilsesquioxane, c'est-à-dire un matériau hybride organique/inorganique (résine de silicone) avec un squelette Si-O-Si et des chaînes latérales organiques. La sorption se fait probablement par interaction hydrophobe à la chaîne latérale. On dispose de peu d'informations sur le produit Osorb.

Produits à base de minéraux : les procédés de sorption et de stabilisation basés sur des substances minérales telles que les minéraux d'oxyde de fer, les argiles organiques modifiées – argiles dont les surfaces sont artificiellement modifiées par ajouts de composés organiques (par exemple montmorillonite) ou encore les hydroxydes bicouches (hydrotalcite ; $Mg_6Al_2[(OH)_{16}CO_3] \cdot 4H_2O$ et palygorskite ; $(Mg,Al)_4[OH](Si,Al)_4O_{10}]_2 \cdot (4+4)H_2O$) ; Kambala et Maidu, 2013) sont très prometteurs. Leur efficacité par rapport aux PFAS n'a toutefois pas encore été beaucoup étudiée. Les sorbants minéraux tels que les argiles, la silice, les oxydes de fer et les zéolithes conviennent en principe bien pour éliminer les polluants des eaux souterraines et du sol (Zhu et al. 2016; Zhou et al., 2013). La surface des argiles organiques peut être facilement modifiée pour améliorer la sorption des PFOS et PFOA (Zhu et al. 2016).

Le produit MatCare™, une argile modifiée, présente de bonnes propriétés de sorption pour les PFAS à chaîne longue (Naidu, 2015). On ne dispose par contre d'aucune donnée pour la sorption des composés à chaîne courte. Le marché propose également d'autres argiles organiques (CETCO, Organoclay SS-199) comme matériaux adsorbants, mais celles-ci ne sont pratiquement pas documentées.

L'efficacité des procédés de sorption varie en fonction des composés PFAS et des conditions présentes sur le site. Des concentrations élevées en composés organiques dans le sol ou le sous-sol sont des concurrents pour les sites de liaison disponibles. En général, les composés PFAS à chaîne courte s'adsorbent moins bien.

Des essais effectués avec différents produits (AlOH/charbon actif, 15 % en poids, cellulose pyrolysée, 25 % en poids et argile modifiée, 10 % en poids) ont montré que l'argile était le support présentant la meilleure capacité d'adsorption (38 µg/g). L'AlOH/charbon actif s'est révélé plus efficace pour les composés à chaînes courtes. Des essais de lixiviation ont montré que l'argile relarguait < 1 % de la masse adsorbée depuis 60 % du volume de ses pores (Arcadis, 2018).

Ciment : actuellement, on ne sait pas encore dans quelle mesure il est possible d'immobiliser les PFAS par consolidation avec du ciment. Il ne se produit pas de lixiviation des PFAS si le béton formé est imperméable à l'eau. Ceci doit toutefois être démontré pour chaque cas par un essai en laboratoire sur des éprouvettes. Si le béton est utilisé pour la construction d'ouvrages, il ne pourra pas être éliminé sans autre lors d'un démantèlement ultérieur. Il faut donc s'attendre à des coûts d'élimination supplémentaires encore imprévisibles au stade actuel.

Perspectives : Au premier abord, le procédé par stabilisation/immobilisation semble simple et avantageux en comparaison avec l'excavation/élimination. Cette méthode pourrait être envisagée pour les pollutions étendues, compte tenu des avantages financiers en jeu. Elle a déjà été testée en conditions réelles au Canada et en Australie.

Les informations disponibles à ce jour laissent cependant de nombreuses questions ouvertes. A l'heure actuelle, il existe peu d'études indépendantes sur l'efficacité des produits proposés sur le marché. Presque toutes les études ont été réalisées par les producteurs eux-mêmes. Il faut partir du principe qu'il n'y a pas de liaison stable durable entre les PFAS et les produits en raison de la composition de ceux-ci. Bien que la liaison entre les polluants et le produit soit très forte au début, il est probable que les PFAS se désorbent ensuite à nouveau sur de longues périodes. C'est pourquoi les autorités portent un regard critique sur la méthode par immobilisation. La protection des eaux souterraines étant prioritaire, il semble actuellement peu probable que le procédé par immobilisation *in situ* puisse être autorisé comme mesure à long terme en Suisse. L'immobilisation permet toutefois de réduire temporairement la mobilité des polluants afin de limiter les dommages.

11.2.2 Lavage *in situ* (lessivage)

Le concept de lavage *in situ* consiste à introduire une grande quantité d'eau dans le sous-sol à partir de la surface afin de lessiver les PFAS le plus rapidement possible vers la nappe phréatique. L'eau contaminée par les PFAS est ensuite captée par pump-and-treat (voir chapitre 11.2.5), puis traitée. Le procédé permet parfois d'accroître jusqu'à 100 % la teneur en eau de la zone non saturée. Selon la perméabilité du sous-sol, il est possible d'y introduire en quelques mois une quantité d'eau correspondant aux précipitations de plusieurs décennies. Il convient de décapier au préalable les couches de sol superficielles fines ou fortement chargées en matière organique (qui ont une capacité de sorption élevée), comme par exemple la terre végétale. L'efficacité du procédé peut être optimisée en ajoutant du peroxyde d'hydrogène (pour renforcer la dégradation du COD et réduire ainsi la capacité de sorption au sous-sol) ou en modifiant le pH.

Comme la réversibilité de la sorption augmente à nouveau dans les couches inférieures de la zone non saturée avant que les polluants n'atteignent définitivement l'eau souterraine, le lavage *in situ* convient surtout pour les sites avec une zone non saturée de faible épaisseur (< 5 m).

Pour dimensionner un lessivage *in situ*, il est nécessaire de modéliser la situation pour optimiser la circulation de l'eau (utilisation éventuelle de palplanches, éviter un flux circulaire peu efficace, éviter que les PFAS mobilisés ne s'écoulent latéralement, etc.). La méthode peut dans un premier temps être testée à l'aide de calculs de modélisation simples (modèles 1D utilisant les valeurs K_D disponibles). Les essais de désorption sur colonne offrent aussi une méthode appropriée pour vérifier la faisabilité d'un lavage *in situ*.

Le facteur déterminant pour évaluer la rentabilité du procédé est la durée de l'assainissement. Le sous-sol doit pouvoir être décontaminé dans un délai raisonnable et jusqu'à un stade où la quantité de PFAS ou de précurseurs s'introduisant encore dans les eaux souterraines est insignifiante.

11.2.3 Phytoassainissement

Le phytoassainissement consiste à décontaminer les sols ou les eaux souterraines à l'aide de plantes. Le phytoassainissement est un terme général pour désigner les procédés de (i) phytoextraction, (ii) phytodégradation ou (iii) phytovolatilisation. Au vu des propriétés des PFAS, seule la phyto-extraction entre en ligne de compte. On utilise pour cela des plantes qui absorbent fortement

les polluants du sol et les accumulent en grandes concentrations dans leur biomasse (hyperaccumulateurs). Les polluants peuvent être stockés aussi bien dans les racines que dans la biomasse de surface. Après récolte, on achemine les parties contaminées des plantes dans une filière d'élimination appropriée (p. ex. incinération), en fonction de leur charge polluante.

Les connaissances dont on dispose sur l'accumulation des PFAS dans les plantes cultivées (les PFAS à chaîne courte s'accumulent surtout dans les fruits, et ceux à chaîne longue surtout dans les racines et les pousses) ne sont qu'en partie utilisables dans le cadre du phytoassainissement. Les études ciblées concernant le phytoassainissement de pollutions aux PFAS sont rares.

Les plantes utilisées pour un phytoassainissement doivent répondre aux exigences suivantes : croissance rapide, bon taux d'accumulation des PFAS et faible sensibilité aux concentrations élevées en polluants. Des taux de pollution importants ont souvent des effets toxiques sur les plantes, tels que des nécroses, ce qui réduit considérablement l'efficacité du procédé.

Une étude a testé la capacité de plusieurs plantes à accumuler les PFAS (26 composés individuels) sur un site d'exercice pour les pompiers (PFAS : max 160 µg/kg de sol). Un grand nombre d'espèces d'arbres et de plantes locales ont été étudiés, dont le bouleau blanc (*Betula pendula*), l'épicéa (*Picea abies*), le merisier à grappes (*Prunus padus*), le sorbier des oiseleurs (*Sorbus aucuparia*), l'égopode podagraire (*Aegopodium podagraria*), le polypode du hêtre (*Phegopteris connectilis*) et le fraisier des bois (*Fragaria vesca*) (Gobelius, 2017). C'est dans le feuillage que les plus grands facteurs de bioconcentration (BCF ; rapport plantes/sol) ont été constatés. Le facteur maximal pour les PFO était de 906 (hêtre), et celui pour le PFOA de 41 (épicéa). La charge totale par arbre pour la somme Σ26 PFAS était tout juste de 11 mg pour le bouleau et 1,8 mg pour l'épicéa. Cette étude montre que l'accumulation des PFAS dans les arbres n'atteint pas les mêmes proportions que pour les métaux (par exemple max. 26 % de nickel (référence : MS), Jaffré, 1979 ; Gobelius et al., 2017).

Le phytoassainissement ne jouera probablement pas un grand rôle dans le traitement des sols pollués par des PFAS. Les taux d'accumulation sont si faibles que le processus d'assainissement durerait de nombreuses années, pendant lesquelles l'eau de pluie ne cesserait d'entraîner les PFAS vers les profondeurs du sol et les eaux souterraines. La phytoextraction ne présente donc pas d'avantage substantiel.

11.2.4 Fractionnement par mousse *in situ*

Le procédé Downhole Foam Fractionation System permet d'éliminer les PFAS par formation de mousse dans des puits d'eau souterraine conçus à cet effet. Les puits sont positionnés en des points stratégiques de l'aquifère contaminé. Le principe de ce procédé est représenté dans la fig. 18. Il n'existe pour le moment qu'un seul fournisseur de ce système, la société OPEC-Systems en Australie.

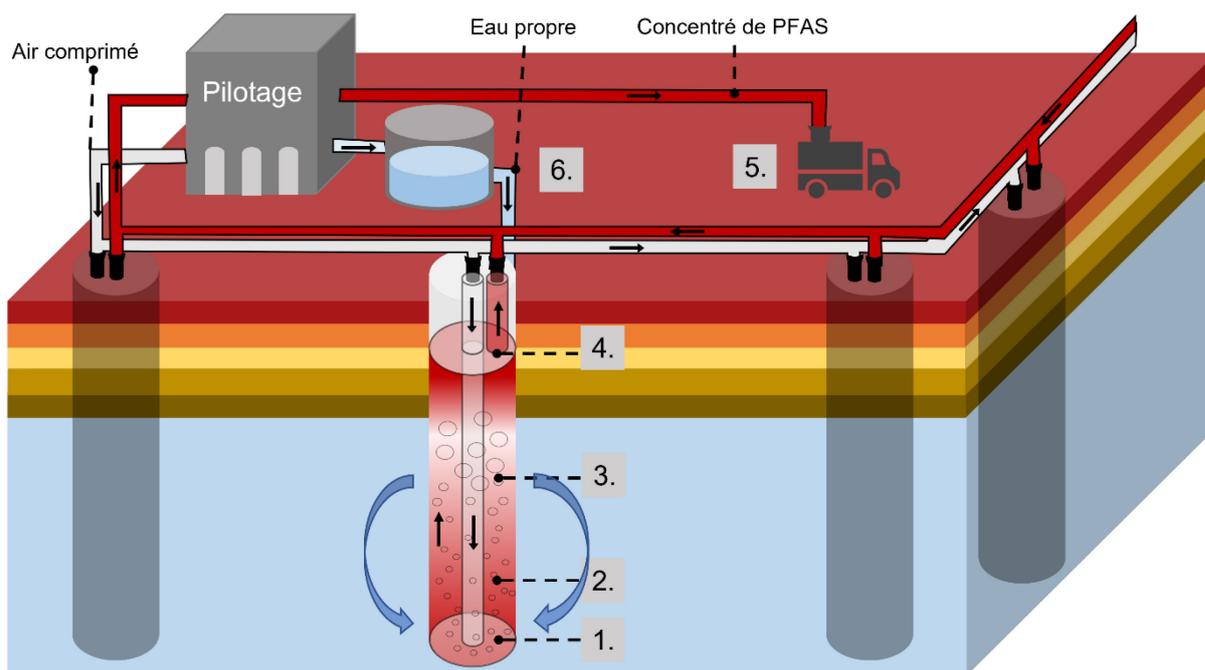


Fig. 18 : Principe du fractionnement par mousse *in situ*. 1 : de l'air comprimé est injecté à la base du puits. 2 : les PFAS forment une phase mousseuse dans les eaux souterraines, 3 : les bulles d'air transportent la mousse vers la surface. 4 : la mousse est retirée au moyen d'un dispositif spécial, puis pompée vers une installation où elle est concentrée. 5 : la solution de PFAS concentrée est évacuée pour élimination complète, 6 : l'eau propre est restituée dans l'aquifère par pompage.

De nombreux composés PFAS ont naturellement tendance à mousser. C'est sur cette propriété qu'est basé le procédé. De l'air comprimé est injecté par un diffuseur à la base du puits. La colonne de bulles génère un courant ascendant d'eau souterraine. L'eau souterraine est aspirée vers la base du puits, puis libérée une fois arrivée en surface. Cela génère un courant radial dans l'aquifère, comme pour les puits de circulation d'eau souterraine. La densité de la colonne de bulles et l'importante surface spécifique des bulles constituent une puissante surface d'attraction pour les PFAS de la solution. Ceux-ci sont rapidement extraits de l'eau souterraine et transportés vers le haut de la colonne d'eau. Il s'y forme une mousse hautement concentrée en PFAS et en co-contaminants qui est récupérée avant affaissement à l'aide d'une tête d'extraction brevetée spécialement conçue, puis évacuée vers un réservoir de collecte centralisé. Dans une prochaine étape, la mousse est concentrée à nouveau jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un hyperconcentré de PFAS à éliminer (OPEC-Systems, 2018a,b). L'efficacité de ce système dépend de la perméabilité hydraulique de l'aquifère, de la grandeur de l'interface eau/mousse induite au-dessus du niveau statique des eaux souterraines et de l'efficacité du flux circulaire de l'eau souterraine. Le concept est similaire au fractionnement à l'ozone (chapitre 12.3), mais est réalisé *in situ*.

Lors des tests en laboratoire, ce procédé a permis, en quelques minutes, d'éliminer presque entièrement un large éventail de PFAS (dont les PFOS, PFOA, PFHxS et 6:2-FTS) présents en concentration élevée (>400 µg/l) dans les eaux souterraines.

Selon les informations fournies par OPEC-Systems, le procédé semble bien fonctionner, mais il manque une expertise indépendante. Un flux circulaire souterrain peu efficace et un rayon d'influence insuffisant pourraient être des facteurs de limitation importants pour cette méthode. Le procédé repose sur le fait que l'eau souterraine traitée et réintroduite dans l'aquifère en tête de puits se

charge à nouveau de polluants remis en solution avant de parvenir à la base du puits pour recommencer le même cycle. Une circulation en court-circuit ou des rayons d'influence trop petits limiteraient toutefois beaucoup le processus (Allmon, 1999). L'efficacité de la tête d'extraction de mousse est elle aussi déterminante. Si la mousse de PFAS n'est pas entièrement extraite en tête de puits, elle se répandra radialement à la surface des eaux souterraines autour du puits.

D'une manière générale, le fractionnement par mousse *in situ* semble prometteur si certaines adaptations sont effectuées.

11.2.5 Pump and treat

La méthode pump and treat est un procédé souvent utilisé pour confiner des pollutions aux PFAS locales. Cette mesure consiste à pomper les eaux souterraines contaminées au moyen de puits de pompage, puis à les traiter dans des installations appropriées. Le chapitre 12 décrit différentes méthodes pour éliminer les polluants des eaux souterraines pompées. La méthode pump and treat est une mesure de confinement qui empêche les polluants de se disséminer dans les eaux souterraines, mais elle ne permet pas d'assainir une source de pollution.

11.3 Procédés d'assainissement on-site

Lors de l'assainissement d'un site contaminé, les matériaux pollués excavés peuvent être traités sur place et remblayés lorsque le but de la décontamination a été atteint. Les procédés appelés « on-site » ne diffèrent en principe pas des procédés dits « off-site », mis à part le fait qu'ils se déroulent directement sur place et qu'ils nécessitent donc davantage de place et d'espace.

Pour le traitement on-site de matériaux d'excavation contaminés par des PFAS, on peut en principe recourir au lavage des sols et à la dégradation microbienne des PFAS par des enzymes fongiques. Comme le lavage des sols pollués par des PFAS est un processus relativement complexe qui nécessite un traitement poussé des eaux, il n'est pas possible de le mettre en œuvre on-site avec une simple installation mobile de lavage des sols.

La dégradation microbienne des PFAS au moyen d'enzymes fongiques en est encore au stade de la recherche. Il ne faut pas s'attendre à ce qu'une telle technologie, rapide, praticable et économique voie le jour dans un avenir proche pour les futurs projets d'assainissement de sites PFAS.

Les deux procédés on-site sont décrits plus en détail au chapitre 13 (déchets et élimination).

11.4 Procédés d'assainissement off-site

Les procédés off-site consistent à excaver les matériaux pollués, puis à les traiter/décontaminer ou à les mettre en décharge. Les différents procédés de traitement sont décrits en détail au chapitre 13.1.

12 MÉTHODES DE TRAITEMENT DES EAUX SOUTERRAINES

12.1 Adsorption sur différents supports

12.1.1 Adsorption sur charbon actif

Méthode : l'adsorption des PFAS sur charbon actif est actuellement la méthode la plus répandue pour éliminer les PFAS de l'eau souterraine contaminée. Il existe donc de nombreuses études à ce sujet (p. ex. Szabo et al., 2017 ; Woodard et al., 2017). Le charbon actif est introduit dans un réacteur à lit fixe à flux continu. Les réacteurs fonctionnent généralement en série (configuration avec filtre à charge et filtre de sécurité).

L'adsorption est un phénomène chimique de surface lors duquel une impureté de la phase aqueuse adhère à la surface d'un milieu granulaire sans toutefois y pénétrer. Le charbon actif lie les composés organiques à sa surface par des forces d'attraction physiques¹⁴ (adsorption). Même si le mécanisme d'action exact dépend de la nature du polluant à immobiliser, le processus d'adsorption est principalement dû à des forces de Van der Waals (liaisons hydrophobes). Des liaisons électrostatiques peuvent également se produire.

L'adsorption des polluants sur le charbon actif peut varier considérablement et dépend entre autres des facteurs suivants :

- Type et propriétés du charbon actif (surface spécifique, structure des pores, texture chimique)
- Conditions de réaction (température, composition de la solution, pH)
- Temps de séjour dans le réacteur
- Concentration des polluants à éliminer
- Concurrence avec d'autres substances
- Propriétés chimiques de la molécule (taille moléculaire, hydrophilie, polarité).

Le charbon actif le plus adsorbant n'est pas forcément le plus économique. Le rapport entre coûts spécifiques en CHF par mètre cube d'eau souterraine traitée et consommation de charbon actif peut varier considérablement en fonction de la capacité de charge spécifique au projet et du coût des matériaux.

Le charbon actif permet de réduire les concentrations de PFAS dans l'eau à des concentrations très faibles (de l'ordre du ng/l ou en dessous de la limite de détection), avec des rendements de 90 % à > 99 %, mais la capacité d'adsorption varie considérablement selon les PFAS (Appleman et al., 2014). En règle générale, les PFAS à chaîne courte s'adsorbent moins bien que ceux à chaîne longue (Eschauzier et al., 2012), et les acides perfluorosulfoniques s'adsorbent mieux que les acides perfluorocarboxyliques pour une même longueur de chaîne. La percée se produit dans l'ordre PFBA >> PFHxA > PFBS > PFOA > PFHxS > PFOS. Par conséquent, les temps de percée (augmentation des concentrations dans l'eau pure) varient beaucoup d'un composé à l'autre (fig. 19). La capacité d'adsorption du charbon actif est assez faible pour les PFAS ; elle est de l'ordre de 0,1 % en poids.

¹⁴ Les charbons actifs destinés à l'épuration de l'eau présentent généralement une surface spécifique de 500 à 1500 m²/g.

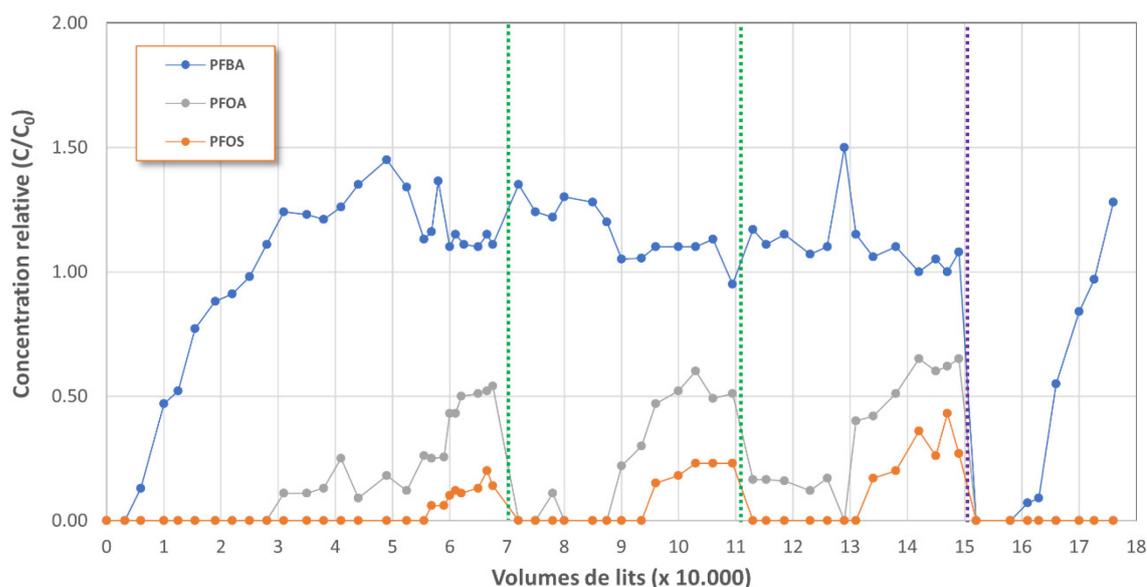


Fig. 19 : Courbes de percée pour les PFBA, PFOA et les PFOS (Appleman et al., 2014). Lignes vertes : renouvellement du charbon actif 1^{er} filtre. Ligne violette : renouvellement du charbon actif dans les 1^e et 2^e filtres (deuxième installation du dispositif). Le PFBA, qui a une chaîne courte, percute régulièrement en premier.

La sorption des précurseurs n'a pas encore été étudiée en détail. Des considérations théoriques portent à penser que leur élimination sera seulement modérée et peu efficace (Xiao et al., 2017). Pour le GenX (60 mg/l), on a obtenu une élimination de 30 % avec un charbon actif en poudre. La même quantité de charbon actif a permis d'éliminer 80 % du PFOA et > 95 % du PFOS. Les sous-produits à chaîne courte du GenX (acides perfluoro-éther) n'étaient pratiquement pas adsorbables. En raison de sa mauvaise sorption et de la formation d'un front d'accumulation, le PFMOAA (acide perfluoro-2-méthoxyacétique) avait une concentration 10 fois plus élevée dans l'eau pure que dans l'eau brute après la percée (Hopkins et al., 2018).

La plupart des études sur l'adsorption des PFAS sur charbon actif portent sur des essais en laboratoire. Il existe peu de documentation sur des applications à long terme en conditions réelles. Une installation a fait l'objet d'un suivi sur l'élimination des PFAA en conditions réelles sur une période de cinq ans (Q = env. 1.5 m³/h). Le nombre de volumes de lits (VL) traités avant la percée de PFAA était de (Appleman et al., 2014) :

- 60 000 VL pour le PFOS
- 30 000 VL pour le PFHxA et lePFOA
- 5 000 VL pour le PFBA

Des recherches visant à améliorer la surface du charbon actif sont actuellement en cours pour parer à la faible capacité d'adsorption du charbon actif par rapport aux PFAS. Le fait d'augmenter l'alcalinité de la surface par un traitement au gaz ammoniac a permis d'améliorer l'affinité d'adsorption pour le PFOS et le PFOA. Cette modification de surface s'est avérée plus ou moins efficace selon la matière première carbonée utilisée : on a constaté une amélioration de l'adsorption d'un facteur un à trois pour le charbon de bois et les fibres de charbon actif, tandis que la capacité d'adsorption a diminué pour d'autres matériaux (Zhi et Liu, 2016).

Les impuretés ont une influence négative sur la sorption au charbon actif (Fe et Mn dissous, COD, dureté de l'eau, matières solides en suspension, autres polluants). Il est donc indispensable de bien étudier les caractéristiques chimiques de l'eau souterraine à traiter. Il est souvent nécessaire de prétraiter l'eau brute. La sorption peut être fortement affectée par la présence de COD, en particulier, qui se lie mieux au charbon actif que les PFAS et dont les concentrations sont plusieurs fois supérieures.

Le charbon actif chargé en polluants est soit éliminé par incinération à haute température, soit régénéré thermiquement à 600 °C. Le charbon actif ainsi régénéré ne contient plus de PFAS (Watanabe et al., 2016). Les PFAS désorbés (phase gazeuse) sont détruits à haute température (post-combustion) et le flux de gaz est traité dans une installation de nettoyage des gaz (élimination de l'acide HF). On part du principe que tous les précurseurs et non précurseurs sont aussi éliminés dans ces conditions. La part de charbon consommée (10-15 %) est remplacée par du nouveau charbon. Le charbon régénéré peut à nouveau être utilisé pour adsorber les PFAS. Des essais sur colonne ont montré que le charbon actif régénéré n'avait pas perdu en efficacité (Brewer, 2017).

Les coûts de l'adsorption sur charbon actif se situent entre CHF 0,25/m³ d'eau souterraine traitée (10 µg/l de PFAS dans l'eau brute) et CHF 0,85 /m³ (100 µg/l de PFAS dans l'eau brute) pour un débit de Q = 25 m³/h, énergie électrique, entretien et consommation de charbon actif compris (Edel et al., 2015).

La capacité d'adsorption du biocharbon a également été étudiée. Le biocharbon est un solide poreux riche en carbone, synthétisé par pyrolyse de biomasse comme le bois ou le fumier dans un environnement pauvre en oxygène. Les propriétés du biocharbon (p. ex. taille des pores, composition chimique et hydrophobie) peuvent être influencées en adaptant la température de pyrolyse et la composition de la biomasse. Les propriétés d'adsorption du biocharbon sont comparables à celles du charbon actif. La variabilité des propriétés des biocharbons par rapport aux charbons actifs granulaires peut toutefois influencer la fiabilité de ce matériau (Xiao et al., 2017). Rahman et al. (2014b) estiment cependant que l'efficacité du biocharbon est insuffisante. Il n'existe actuellement pas de procédé permettant de régénérer le biocharbon ; il doit donc être incinéré.

Bilan : malgré sa faible capacité de charge, le charbon actif reste actuellement plus économique que les autres adsorbants car son coût est relativement faible. L'inconvénient est que le charbon actif est peu efficace pour les PFAS à chaîne courte.

12.1.2 Adsorption sur échangeurs d'ions

Méthode : les échangeurs d'ions sont des supports solides se présentant généralement sous la forme de petites billes de résine poreuses, ce qui leur vaut souvent aussi le nom de résines. Ils sont composés d'un squelette immobile (matrice polymère réticulée) avec des groupes fonctionnels porteurs de charges et des contre-ions mobiles. Ils sont capables d'échanger de manière réversible les ions dissous contre les ions libres de la matrice échangeuse. De nombreuses substances présentes dans la nature, comme p. ex. l'humus organique, sont en principe capables d'échanger des ions. Dans le traitement de l'eau, on utilise toutefois principalement des échangeurs d'ions synthétiques à base de polystyrène ou de polyacrylate se présentant sous la forme de perles en plastique poreuses d'un diamètre de 0,3 à 1,3 mm, contenant environ 50 % d'eau (Edel et al., 2018).

On distingue les échangeurs de cations et les échangeurs d'anions. L'élimination des PFAS a plutôt été étudiée avec des échangeurs d'anions (AIX). Les échangeurs d'anions portent des groupes fonctionnels chargés positivement qui interagissent avec les anions selon la relation :



L'efficacité des échangeurs d'ions dépend, entre autres, des facteurs suivants :

- Concentration des polluants à éliminer dans l'eau brute
- Concentration d'ions concurrents
- Conception du procédé (p. ex. débit, taille des billes de résine)
- Caractéristiques des échangeurs d'ions (résines ; par exemple stabilité, capacité d'adsorption, sélectivité et cinétique de sorption)

Sélectivité : la liaison au groupe fonctionnel peut être plus ou moins forte selon la nature des ions. Les ions plus faiblement liés sont remplacés par des ions plus forts, qui possèdent une sélectivité plus élevée. La liaison à l'échangeur d'ions est d'autant plus forte que

- La charge de l'ion est élevée
- L'ion hydraté est petit
- L'ion est polarisable
- Il y a des interactions spécifiques entre l'ion et la matrice polyionique
- La complexation de l'ion avec les composants de la solution est faible.

Il en découle les séries de sélectivité suivantes :

- Échangeurs très basiques $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{OH}^-$
- Échangeurs peu basiques $\text{OH}^- \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$

Ainsi, la liaison des PFAS est particulièrement concurrencée par des teneurs élevées en sulfate. La liaison d'un ion à un groupe fonctionnel dépend également de la concentration des autres types d'ions chargés de même signe. Des espèces ioniques plus faiblement liées présentes en grandes concentrations peuvent donc prendre le dessus sur des ions possédant un plus grand pouvoir de liaison (loi d'action de masse).

En plus des cations, l'eau souterraine contient généralement aussi des anions comme le sulfate, le chlorure ou l'hydrogénocarbonate, ainsi que des acides humiques et fulviques en concentrations de l'ordre du mg/l ; ces anions concurrencent les anions d'acides perfluoroalcanoïques, dont les concentrations se chiffrent seulement en µg/l, pour occuper les sites d'échange (Edel et al., 2018).

Liaison : les bilans de substances (la quantité de contre-ions désorbée est plus faible que la quantité de PFAS adsorbée) ont montré qu'en plus de la liaison électrostatique entre les PFAS et le groupe fonctionnel de l'échangeur d'ions, il existait une liaison par forces de Van der Waals entre le radical alcane apolaire et le squelette polymère. Les acides perfluoroalcanoïques à chaîne longue se lient donc plus fortement aux échangeurs d'anions que les composés à chaîne courte. Cette liaison hydrophobe est nécessaire pour atteindre un taux suffisant d'élimination des PFAS. Des essais réalisés avec des résines non hydrophobes (A600E) ont montré que celles-ci avaient une capacité d'adsorption nettement moins bonne que les résines hydrophobes (Zaggia et al., 2016).

Des agrégats macroscopiques de PFAS peuvent se former dans les pores intraparticulaires de la résine ; on imagine donc que d'autres mécanismes peuvent jouer un rôle dans l'élimination des PFAS par les échangeurs d'ions (Zaggia et al., 2016).

Les précurseurs non chargés ne peuvent s'attacher au squelette polymère que par des forces de Van der Waals. On ne sait pas encore comment se comportent les PFAS zwitterioniques. Les PFAS cationiques ne peuvent probablement pas être éliminés par échange d'anions.

Élimination des PFAS : les échangeurs d'ions ont une capacité d'adsorption plus élevée que le charbon actif granulé (CAG) pour certains PFAS, et la cinétique de réaction des échangeurs d'ions est nettement plus rapide que pour le CAG. Ces propriétés font qu'un système de traitement par échange d'ions est plus petit que le système équivalent à base de CAG. Pour un temps de contact classique de cinq minutes, la résine a permis de traiter huit fois plus de volumes de lits (VL) d'eau souterraine chargée de PFOS (ou six fois plus de VL pour le PFOA) que le CAG. Si on compare les masses de ces deux adsorbants, on constate que la résine parvient à éliminer quatre fois plus de PFAS par gramme d'adsorbant avant la percée que le CAG (Woodard et al., 2017).

Des études sur l'efficacité des résines échangeuses d'anions ont montré que la résine A-714 était capable d'éliminer >99 % du PFOA et du PFOS après 25 heures de contact. Un autre échangeur d'ions (A-244) a obtenu un résultat de seulement 33 % sur la même période. Les deux résines liaient mieux le PFOS que le PFOA (Lampert et al., 2007). La résine Amberlite® IRA-400 a une meilleure capacité de liaison pour le PFOS et le PFOA que le charbon actif granulé (Yu et al., 2009).

Des tests en batch ont montré que les résines polyacryliques présentaient une cinétique et une capacité de liaison plus élevées que les résines de polystyrène en ce qui concerne le PFOS et le PFBS. La cinétique et la capacité d'élimination était en outre meilleure pour le PFBS que pour le PFOS (Deng et al., 2010). Ceci est toutefois contraire aux résultats de Carter et al. (2010), où l'élimination de PFOS s'est avérée plus efficace que celle de PFBS, probablement en raison d'interactions hydrophobes plus fortes entre le squelette polymère de la résine et la chaîne carbonée plus longue.

Une étude systématique portant sur quatre résines différentes a montré que celles-ci avaient une plus grande affinité pour les PFAS à chaîne longue, et qu'à chaîne égale l'affinité était plus forte pour les perfluorosulfonates. Au cours du traitement, l'échangeur d'ions peut relarguer des PFAS à chaînes courtes au profit de PFAS à chaîne plus longue, mieux liants. A la fin de l'expérience, on a également constaté une amélioration du taux d'élimination des PFAS à chaîne longue, ce qui indique une agglomération ou un développement de micelles. L'élimination des molécules linéaires était plus efficace que pour les ramifiées (McCleaf et al., 2017). Certains échangeurs d'ions ne sont pas capables d'éliminer les PFAS à chaîne courte (Appleman et al. 2014). Les résines adsorbantes non ioniques sont nettement moins efficaces que les ioniques (Senevirathna et al., 2010).

Comme pour le CAG, la capacité d'échange et le temps de percée varient en fonction des groupes fonctionnels et de la longueur des chaînes de PFAS.

Les procédés par échange d'ions conviennent surtout pour traiter des solutions diluées. La concentration des ions à éliminer ne devrait pas dépasser 300 mg/l. Les installations d'échange d'ions à plusieurs étages permettent d'atteindre des concentrations de 20 à 100 µg/l dans l'effluent selon la qualité des eaux souterraines. Ces valeurs sont trop élevées par rapport aux valeurs cibles à atteindre pour les composés PFAS. Il est donc nécessaire de post-traiter l'eau par adsorption sur charbon actif. Le temps de contact est plus court avec les échangeurs d'ions qu'avec le charbon actif.

Régénération des échangeurs d'ions : la liaison électrostatique d'un ion au groupe fonctionnel est réversible : un ion lié peut en effet être relargué ou remplacé par un ion dissous en très haute concentration dans l'eau, selon la loi d'action de masse. Dans ce contexte, on utilise habituellement des acides, des bases ou des sels. Cette manière de procéder ne convient toutefois pas pour régénérer les échangeurs d'ions en raison d'interaction hydrophobe entre les PFAS et le squelette du polymère. Dans le cas des PFAS, seule l'utilisation d'agents de régénération combinés comme les solutions de NaCl ou de HCl contenant des solvants organiques (de préférence du méthanol ou de l'éthanol) concentrés à 45 % a permis d'obtenir une régénération importante des échangeurs d'ions ; les

échangeurs d'anions faiblement basiques se régénèrent plus facilement que les échangeurs d'anions fortement basiques (Janda et al., 2017).

L'utilisation de solvants organiques fortement concentrés nécessite des installations spéciales. Après régénération, l'échangeur d'ions est prêt à être réutilisé. Comme la régénération avec des solvants organiques est peu rentable, les échangeurs d'ions chargés de PFAS sont souvent éliminés ou incinérés off-site à haute température pour des raisons de coût.

Produit de régénération : outre les éléments de la solution de régénération (généralement sels et méthanol en concentrations élevées), le produit de régénération contient des concentrations élevées en PFAS et doit être traité ou éliminé.

Exploitation : l'eau à traiter (input) doit être exempte de matières solides, de solvants et d'agents oxydants en suspension. Les fortes contraintes mécaniques et les à-coups de pression de 1,5 bar sur le lit de résine sont à éviter, ainsi que les fortes variations de la charge en sels et du pH. Le gel provoque des dommages irréversibles à la résine échangeuse d'ions (Edel et al., 2018). La capacité d'adsorption de la résine échangeuse d'ions diminue au cours de son exploitation, jusqu'à un stade où elle ne peut finalement plus être réutilisée.

On a constaté que certains échangeurs d'ions à usage unique avaient une capacité d'adsorption plus élevée pour les PFAS à chaîne plus courte. Cela suggère de recourir à un procédé en plusieurs étapes, faisant intervenir à la fois des échangeurs d'ions à usage unique et des échangeurs d'ions régénérables afin d'optimiser les performances globales et de réduire les coûts d'exploitation pour les mélanges de PFAS à chaînes courtes et longues.

Bilan : certains échangeurs d'ions se prêtent bien à l'élimination des PFAS, et en particulier à l'élimination des PFAS à chaîne courte, ce qui n'est pas le cas dans la plupart des autres procédés. Cette méthode est toutefois encore confrontée à un certain nombre de défis : les échangeurs d'ions sont sensibles aux influences géochimiques et l'élimination des PFAS est difficile en présence de concentrations élevées en cations dissous. Les substances sensibles à l'oxydoréduction, telles que le fer et le manganèse dissous, peuvent être éliminées en introduisant une étape de prétraitement, mais cela est plus difficile en cas de concentrations élevées en sulfates. À l'heure actuelle, il n'existe aucun procédé efficace pour retirer sélectivement ces ions de l'eau.

Lors des essais préliminaires, il faut donc tester différents échangeurs d'ions avec l'eau du site à traiter. Il est également nécessaire de prévoir une étape de prétraitement pour retirer les particules en suspension.

12.1.3 Adsorption sur polymères ou autres supports

Méthode : différents matériaux autres que le charbon actif et les échangeurs d'ions ont été testés quant à leur capacité à adsorber les PFAS. On citera ici le charbon, les cendres et les nanotubes de carbone (Cheng et al., 2011), les fibres de carbone activé (Zhi, 2017), l'hydrotalcite (Rattanaoudom et al., 2012), le produit Amborsorb (Zhi et Liu, 2015), les polymères revêtus (Yu et al., 2008), le coton modifié et les balles de riz (Deng et al., 2012), les matières solides aromatiques poreuses (Luo et al., 2016) et la cyclodextrine réticulée (Xiao et al., 2017). Certains de ces adsorbants ont été mélangés au sol dans le but d'y immobiliser les PFAS (chapitre 11.2.1). Seuls les adsorbants destinés au traitement de l'eau sont discutés dans la suite. Certains d'entre eux peuvent être utilisés autant dans le sol/sous-sol que pour le traitement de l'eau.

Hydrotalcite : cet hydroxyde double lamellaire de formule moléculaire $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ s'est révélé être un adsorbant bien adapté pour les concentrations élevées en PFOS/PFOA (taux

d'élimination > 97 %). L'équilibre de sorption est atteint en une heure, donc assez rapidement (Rattanaoudom et al., 2012). Il est probable que l'hydrotalcite absorbe les PFAS anioniques dans sa couche intermédiaire par échange d'ions.

Coton quaternisé : le coton quaternisé¹⁵ est obtenu par la fabrication de longs polymères avec une densité élevée de cations d'ammonium quaternaire. Il présente une vitesse et une capacité d'adsorption élevées pour le PFOS et le PFOA. L'équilibre de sorption sur du coton quaternisé a été atteint après 4 heures pour le PFOA et après 12 heures pour le PFOS. Les capacités d'adsorption maximales obtenues sur du coton quaternisé à pH 5.0 étaient de 1650 mg/g pour le PFOS et 1360 mg/g pour le PFOA. Le pH de la solution n'a pas eu beaucoup d'effet sur la sorption pour la gamme de pH entre 3 et 10 (Deng et al., 2012).

Ambersorb : les adsorbants Ambersorb sont un groupe d'adsorbants carbonés synthétiques brevetés mis au point par la société Rohm and Haas dans les années 1970 pour traiter les eaux contaminées. La chimie de surface joue un rôle plus important que les propriétés physiques lors du processus d'adsorption sur des surfaces à base de carbone. On observe une corrélation positive entre l'affinité d'adsorption et le caractère basique de la surface ; cela indique que la capacité d'échange anionique est un facteur critique pour la sorption de PFOS et de PFOA. Contrairement aux échangeurs d'ions, le caractère hydrophobe n'influçait que très peu le taux d'adsorption. Le polymère synthétique Ambersorb s'est avéré plus efficace que le charbon actif (Zhi, 2017; Zhi et Liu, 2015).

PAF-45 : le polymère aromatique PAF-45 (PAF = Porous Aromatic Framework), dont les particules mesurent entre 200 et 500 nm, a présenté une adsorption rapide de PFOS ; l'équilibre de sorption a été atteint après 30 minutes, avec une capacité d'adsorption de 5847 mg/g à pH 3. La quantité de PFOS adsorbée augmentait de manière significative avec la concentration en cations (Na^+ , Mg^{2+} ou Fe^{3+}), ce qui est probablement dû au fait que les cations renforcent les interactions entre les molécules de PFOS chargées négativement et la surface du PAF -45 chargée positivement. Les cations ont formé des complexes avec les anions PFOS présents dans la solution. Mais le mécanisme principal de la sorption découlait probablement des interactions hydrophobes avec la surface très hydrophobe du PAF-45. Pour ce matériau, le pH a influencé significativement la quantité de PFOS adsorbée. La composition de l'eau a également influencé la quantité de PFOS adsorbée et la cinétique d'adsorption (Luo et al., 2016).

β -cyclodextrine : une étude réalisée sur un polymère poreux en poudre à base de β -cyclodextrine a permis de montrer que ce matériau possédait une affinité plus élevée que le charbon actif granulé vis-à-vis du PFOS, mais que les capacités et les cinétiques d'adsorption étaient semblables. Ce polymère a permis de réduire les concentrations en PFOA de 1 $\mu\text{g/l}$ à < 10 ng/l. L'équilibre de sorption est atteint après environ 13 heures et la capacité d'adsorption est de 34 mg/g. La sorption n'est pas influencée par les acides humiques. Le matériau peut être régénéré avec du méthanol et réutilisé (Xiao et al., 2017).

Osorb : peut être utilisé aussi bien pour l'assainissement du sol/sous-sol que pour l'assainissement des eaux souterraines. Il est capable d'adsorber et d'absorber les PFAS. Osorb a la structure d'un polymère siliceux constitué d'alcoxy-silicates réticulés. Après s'être liée avec des molécules organiques, la structure d'Osorb gonfle pour atteindre trois à cinq fois son volume initial ; il en résulte que les composés organiques sont absorbés (au lieu d'être adsorbés) dans la matrice microporeuse

¹⁵ En chimie, la quaternisation désigne le processus durant lequel certains atomes (ici : azote) passent à un degré de substitution quaternaire avec quatre radicaux organiques. La quaternisation est donc une forme d'alkylation. Ici, l'atome central reçoit quatre substituants organiques identiques ou différents ainsi qu'une charge positive, il en résulte donc un cation. Comme les agents alkylants utilisés sont souvent des halogénoalcanes, le contre-ion (anion) est généralement un halogénure (p. ex. chlorure, bromure ou iodure).

primaire. Osorb ne s'expand pas dans l'eau. Actuellement, Osorb est disponible comme produit pur ou appliqué en couche sur un support d'oxyde de silicium (→ Purasorb), une forme probablement mieux adaptée aux procédés d'assainissement. Les premières études montrent qu'Osorb est aussi efficace que le charbon actif pour éliminer le PFOS et le PFOA, et plus efficace pour éliminer le PFBA. On observe peu de concurrence avec la matière organique naturelle, et les performances du matériau sont peu influencées par le pH. Osorb peut être régénéré à > 95 % à l'aide de méthanol (Edmiston, 2017).

Bilan : les études faites sur les agents d'adsorption alternatifs se limitent presque exclusivement à des essais en laboratoire avec du PFOS et du PFOA. Certains de ces adsorbants semblent présenter des propriétés intéressantes, il est donc souhaitable de poursuivre les investigations. Comme pour la plupart des procédés, on manque d'études sur l'élimination des PFAS à chaîne courte et des différents composés précurseurs, ainsi que d'études pour évaluer l'efficacité de ces procédés pour des eaux souterraines brutes contaminées. Il convient aussi d'examiner l'impact environnemental de ces produits. Par exemple, la β -cyclodextrine est elle-même un composé organique fluoré et son élimination pourrait être problématique. Le développement des sorbants alternatifs est encore si peu avancé qu'on ne peut pas encore dire si l'un ou l'autre d'entre eux sera un jour commercialisé.

12.1.4 PerfluorAd®

Méthode : le procédé PerfluorAd® est un procédé de précipitation mis au point par l'Institut Fraunhofer UMSICHT (Oberhausen) et la société Cornelsen Umweltechnologie GmbH (Essen) pour éliminer les PFAS. L'eau souterraine à traiter est introduite dans une cuve agitatrice où elle est mélangée en continu avec le réactif biodégradable PerfluorAd, un polymère cationique liquide (fig. 20).

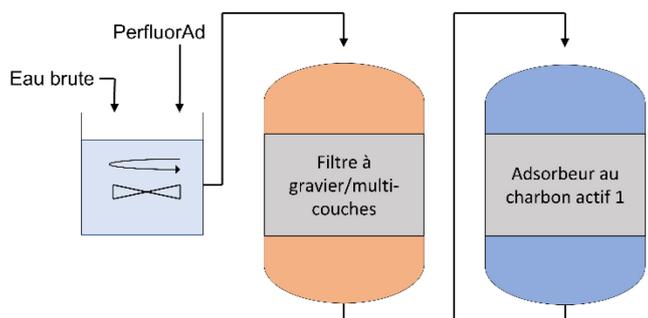


Fig. 20 : Schéma du procédé PerfluorAd® (Cornelsen, 2015).

Les expériences réalisées jusqu'à présent ont montré qu'un dosage en polymère de 5 -50 g/m³ était suffisant (Cornelsen, 2015). Le fait d'ajouter le réactif sous forme liquide dans le courant d'eau permet d'obtenir une fréquence de contact élevée entre le réactif et le polluant, donc une réaction rapide. Il se crée une liaison ionique faible entre PerfluorAd et les PFAS. Il en résulte une macromolécule dont la solubilité est inférieure à celle du produit de départ, et l'adduit flocule en environ 10 à 30 minutes. Du charbon actif en poudre peut être ajouté si nécessaire.

Selon la qualité de l'eau souterraine à traiter, il peut être nécessaire d'ajouter d'autres agents flocculants. Constitués de polymères linéaires solubles dans l'eau, ceux-ci servent à améliorer la formation des floccs.

Après floculation, la phase solide est séparée par sédimentation et/ou filtration sur filtre à sable. Le filtre à sable est nettoyé par lavage à contre-courant. La matière sèche contenue dans la boue diluée ainsi produite (teneur en matière sèche d'environ 3 à 4 %) est déshydratée à l'aide d'un filtre-pressé

à plateaux pour finalement atteindre une siccité de 30 à 40 % dans le gâteau de filtration. L'eau est réinjectée dans le processus. Les résidus de floculation contenant des PFAS doivent être incinérés dans une installation appropriée à haute température.

Cette méthode convient surtout pour traiter les concentrations en PFAS élevées, et s'avère moins efficace pour les faibles concentrations (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$). Les PFAS à chaîne courte précipitent moins bien (par exemple PFBA : 6-30 %). Des concentrations en polymère très élevées (2 kg/m^3) peuvent toutefois améliorer sensiblement la précipitation (jusqu'à environ 77 %). Pour garantir des concentrations en PFAS très basses dans l'effluent, on place généralement un adsorbant à charbon actif à un ou deux étages en aval de la précipitation au PerfluorAd.

Des études menées dans le cadre d'un projet de recherche sur des eaux souterraines très complexes (teneurs élevées en COD et en Fe (environ 20 mg/l de COD et 3 mg/l de Fe), détection de composés précurseurs par analyses AOF) ont montré que PerfluorAd permettait d'éliminer une grande partie des acides sulfoniques à chaîne longue (par exemple PFHxS, PFHpS et PFOS), tandis que les concentrations en acides sulfoniques à chaîne courte (par exemple PFBS) et en acides carboxyliques (par exemple PFBA) restaient pratiquement inchangées. Le taux d'élimination était également insignifiant pour le paramètre cumulé AOF. Après environ 6 mois d'essais pilotes, l'étape de précipitation avec PerfluorAd n'avait presque plus aucune efficacité en raison des basses températures (hiver) et de l'augmentation subséquente de la viscosité, qui ont eu pour effet de réduire la dose de polymère.

Les coûts d'exploitation pour l'ensemble du système PerfluorAd/charbon actif (en fonction du charbon actif utilisé) se sont montés à $< 0,1 - 0,7 \text{ CHF/m}^3$ d'eau traitée¹⁶, dont environ $0,05 \text{ CHF/m}^3$ pour le PerfluorAd.

Bilan : le procédé PerfluorAd peut être considéré comme bien développé. L'objectif principal dans son utilisation est de réduire les coûts par rapport à une simple adsorption sur charbon actif. Il convient de noter que la réduction des frais d'exploitation escomptée grâce à l'utilisation de PerfluorAd peut être plus ou moins intéressante selon les concentrations initiales de PFAS dans l'eau à traiter (plus les eaux à traiter sont chargées, plus le procédé PerfluorAd est économique).

12.2 Filtration sur membrane

Méthode : la filtration sur membrane est un procédé sous pression qui consiste à retenir les molécules dissoutes d'une certaine taille (seuil de coupure) d'un côté de la membrane et à les concentrer (rétentat ou concentré). L'eau et les molécules de petite taille peuvent traverser la membrane (fig. 21). Le passage des molécules chargées n'est pas seulement contrôlé par la taille des pores de la membrane, mais aussi par la répulsion électrostatique entre les substances à séparer et la surface de la membrane. L'eau décontaminée (perméat) s'accumule donc de l'autre côté de la membrane.

¹⁶ Probablement sans compter le coût de l'énergie.

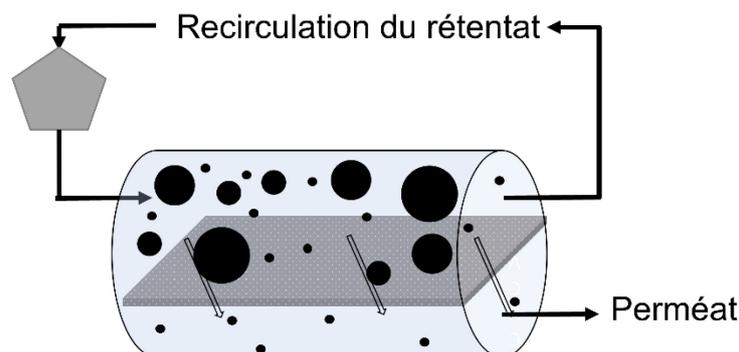


Fig. 21 : Principe de la filtration sur membrane.

La filtration sur membrane fait intervenir une multitude de technologies de séparation basées sur la taille nominale des pores de la membrane. Parmi les procédés membranaires appropriés pour traiter les eaux polluées par des PFAS, on citera l'osmose inverse (RO) et la nanofiltration (NF) (Rahman et al. 2014a). Ces procédés permettent également d'éliminer le PFBA, composé à chaîne courte d'un poids moléculaire de 214,04 g/mol. Bien que, selon des études en laboratoire, les performances d'élimination des PFAS dépendent principalement des dimensions des pores, d'autres facteurs tels que la charge ionique ou la formation de films peuvent également intervenir.

Tab. 7 : Valeurs caractéristiques pour la nanofiltration et l'osmose inverse (Edel et al., 2018).

Paramètre	Nanofiltration	Osmose inverse
Pression de service	2 – 40 bars	5 – 70 bars
Seuil de coupure (substances dissoutes)	≥ 200 – 300 g/mol	< 200 g/mol

Les performances du processus de séparation peuvent en particulier être influencées par la formation de films sur les membranes ; ces films peuvent être dus à un encrassement biologique (biofouling, en cas de teneurs élevées en substances organiques dans l'eau) ou colloïdal (fouling colloïdal), ou au phénomène de scaling. Le biofouling désigne le développement d'un biofilm à la surface de la membrane, et le fouling colloïdal désigne une accumulation de substances colloïdales dissoutes à la surface de la membrane. On appelle « scaling » la formation de précipités inorganiques sur la membrane en raison d'un dépassement de la solubilité. La formation de films réduit le flux du perméat. Ce phénomène peut être atténué par (i) prétraitement de l'eau brute, (ii) augmentation de la vitesse du flux transmembranaire, (iii) adaptation des propriétés des membranes et des modules et (iv) nettoyage des membranes.

Avec les procédés à membrane, on s'efforce d'obtenir un rendement élevé afin de réduire au minimum la quantité de rétentat. Pour éviter la formation de précipités sur la membrane (scaling), il faut toutefois choisir une vitesse transmembranaire élevée qui va de pair avec une réduction de la pénétration membranaire. Cela explique pourquoi les rendements de l'osmose inverse et de la nanofiltration ne sont que de l'ordre de 75 à 85 %. 15 à 25 % de l'eau brute traitée reste donc dans le rétentat qui doit ensuite être traité ou éliminé (Edel et al., 2018).

Les procédés de filtration sur membrane ne permettent pas toujours d'atteindre les objectifs du traitement. Dans ce cas, les eaux souterraines filtrées doivent subir une étape de traitement supplémentaire par adsorption sur charbon actif (Rahman et al., 2014a).

Comme pour toutes les méthodes de traitement, il est nécessaire d'effectuer des tests en laboratoire et des essais pilotes afin de vérifier l'applicabilité du procédé, de définir en détail les critères de dimensionnement et de déterminer le rapport coût-efficacité.

Des premiers essais comparatifs ont montré que le taux d'élimination des polluants était de 99 % (4,5 µg/l PFAS dans le perméat) pour l'osmose inverse, tandis qu'il n'atteignait que 87-95 % (84 µg/l PFAS dans le rétentat) pour la nanofiltration (LfU Bayern, 2014).

Bilan : de manière générale, l'osmose inverse semble plus appropriée que la nanofiltration. Le rétentat peut être traité avec des procédés comme l'adsorption sur charbon actif et l'échange d'ions (LfU Bayern, 2014). On peut alors se demander quel est l'avantage économique de la filtration sur membrane par rapport à une simple adsorption sur charbon actif.

12.3 Fractionnement à l'ozone

Méthode : comme le fractionnement par mousse (12.3), le fractionnement à l'ozone se base sur la tendance des PFAS à s'accumuler au niveau des interfaces gaz-eau (fig. 22). Le procédé va cependant plus loin en combinant cette tendance des PFAS avec la faculté de l'ozone à former des bulles de gaz très petites et à déclencher une transformation chimique des précurseurs en acides perfluoroalcanoïques. De plus, le fractionnement à l'ozone se déroule dans des réacteurs de traitement et non *in-situ*.

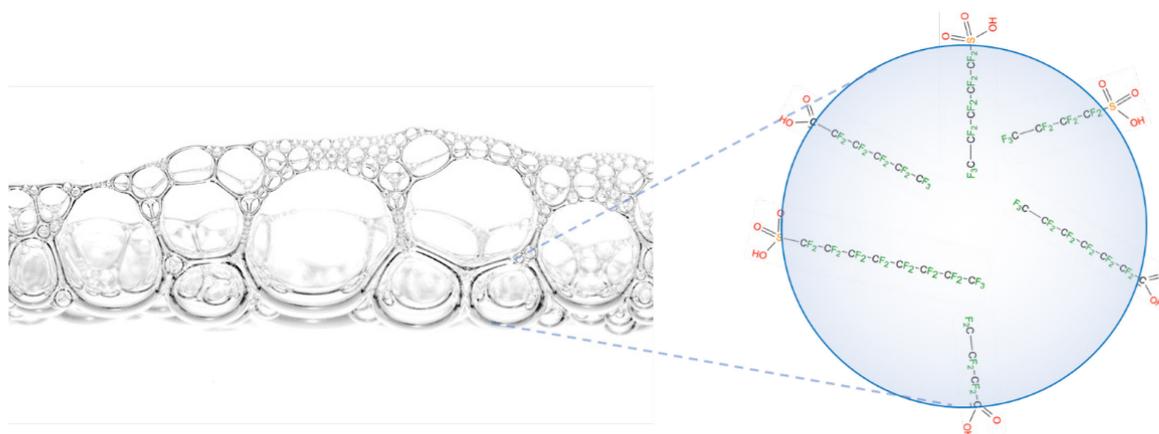


Fig. 22 : Concept du fractionnement par mousse.

En plus de leur petite taille, les bulles d'ozone restent stables dans les eaux souterraines à traiter et à la surface du réacteur de traitement. L'ozone est plus soluble dans l'eau que l'oxygène, mais se dégrade rapidement. Il est capable d'oxyder directement les polluants en phase aqueuse, mais le processus est lent et dépend des polluants. La dégradation autocatalytique par formation de radicaux hydroxyle ($\text{OH}\cdot$) est efficace et provoque une oxydation très rapide et non sélective des composés précurseurs. La transformation des précurseurs en acides perfluoroalcanoïques améliore l'élimination, car les acides perfluoroalcanoïques sont plus tensioactifs et s'accumulent donc mieux à l'interface gaz-eau.

Le rapport massique de l'ozone à l'eau ne devrait pas dépasser 13 % (v/v), car sinon les bulles d'ozone se combinent en bulles plus grandes et le processus devient moins efficace (Dickson, 2014).

Dans le vocabulaire technique, le fractionnement à l'ozone est également appelé "Ozofractionative Catalysed Reagent Addition" (OCRA). Comme seuls les composés précurseurs sont oxydés en acides perfluoroalcanoïques, ils restent dans le système mais sont ensuite concentrés et évacués

par les bulles de gaz. L'ozone peut également favoriser la dégradation des co-polluants organiques. Comme les bulles d'ozone sont très petites (diamètre < 200 µm), la masse totale des bulles possède une grande interface gaz-eau. Les PFAS se concentrent donc à la surface de la phase aqueuse en un volume dense et facile à séparer.

A l'échelle technique, le processus de fractionnement à l'ozone comprend plusieurs réacteurs à flux continu montés en série et dans lesquels sont introduites les bulles d'ozone. Les PFAS se concentrent en une mousse fortement chargée à la surface du liquide de chaque réacteur. Ils sont ensuite retirés (par extraction sous vide), concentrés et acheminés vers un autre traitement destructif (par exemple, sonolyse : chapitre 12.4 ou traitement thermique).

Avant d'être rejetée dans l'atmosphère, la phase gazeuse traverse un filtre à charbon actif qui permet de retenir les résidus de PFAS non encore éliminés et de respecter les valeurs limites pour les rejets atmosphériques (fig. 23). En présence de substances indésirables, le procédé peut être complété par d'autres étapes si nécessaire.

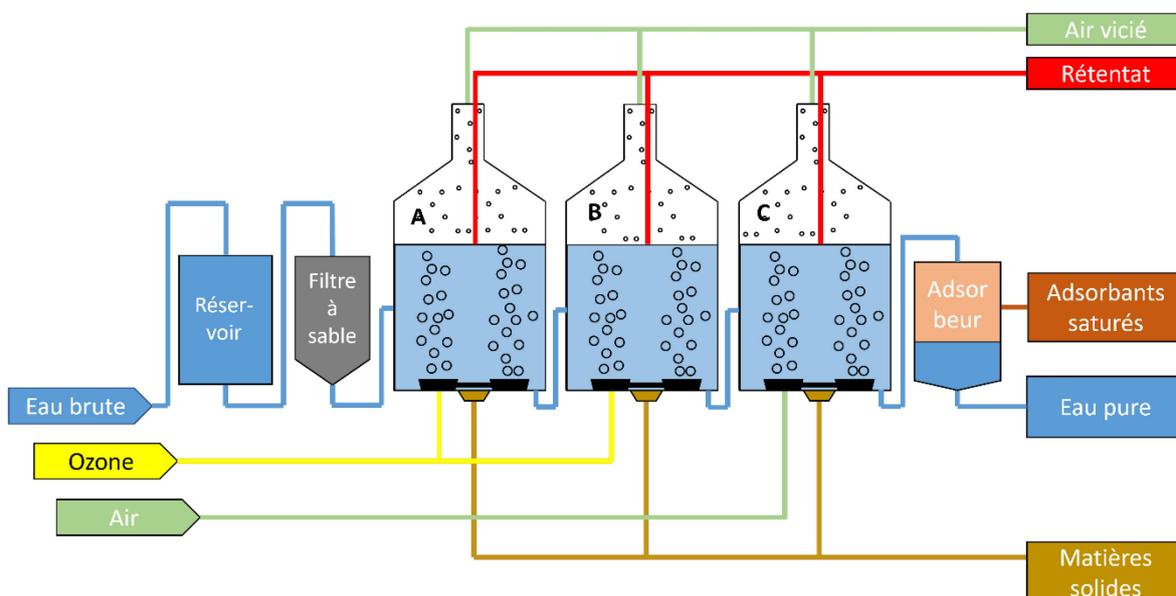


Fig. 23 : Concept du fractionnement à l'ozone (Evocra, 2016, modifié). A-C : étapes du fractionneur à l'ozone

En plus des eaux souterraines, ce procédé permet de traiter les boues contenant jusqu'à 20 % de matières solides. Les réacteurs de fractionnement séparent la phase liquide de la phase solide. Les particules les plus petites sont captées par le concentré de mousse et éliminées avec celui-ci. Les particules grossières sédimentent au fond des réacteurs et y sont évacuées.

Le procédé de fractionnement à l'ozone a déjà été testé en conditions réelles en Australie (Evocra, 2017), avec un taux d'élimination de 99.9 % pour les PFAS à chaîne longue comme le PFOS et le PFOA (voir fig. 24). Au total, plus de 97 % des PFAS ont été éliminés dans des eaux brutes dont les concentrations initiales en polluants fluctuaient entre 100 et 5400 µg/l (PFAS_{tot}) (28 composés après oxydation TOP ; Ross, 2017).

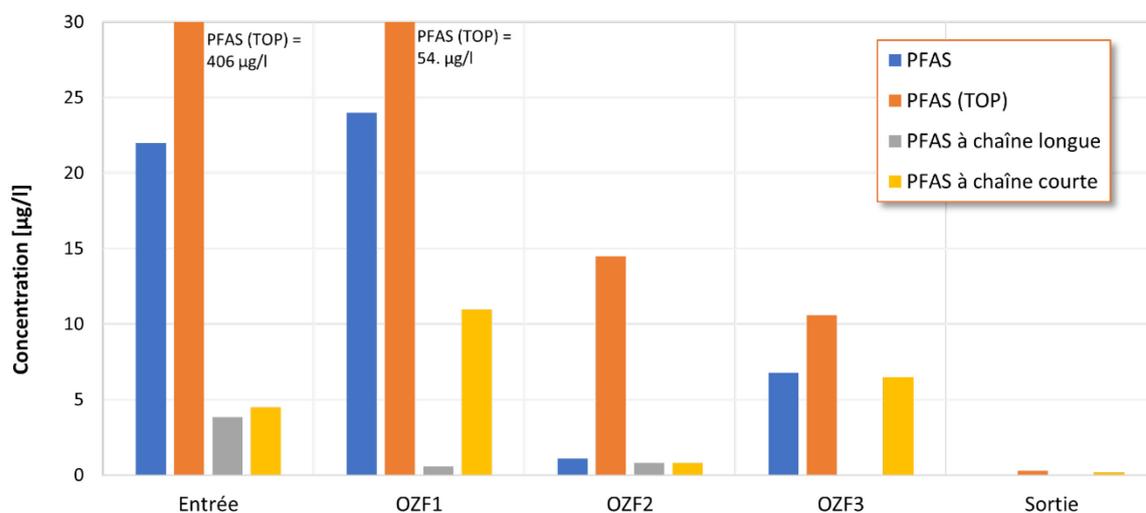


Fig. 24 : Fractionnement à l’ozone : résultats en conditions réelles. OZF = réacteur de fractionnement à l’ozone.

On a constaté que l’efficacité du procédé était nettement plus basse pour les PFCA $\leq C_6$ (taux d’élimination environ 66 %) lorsque l’eau est fortement chargée en matières organiques et en composés précurseurs. On suppose que cela est dû à la formation de PFCA à partir des précurseurs pendant le traitement à l’ozone.

Contrairement à de nombreux autres procédés, la dégradation en parallèle d’une co-contamination organique n’influence pas beaucoup le degré d’élimination des PFAS. Comme inconvénient, on citera la formation d’un concentré mousseux de PFAS qui doit être éliminé séparément. Le volume du concentré représente 0,5-2 % du volume du flux entrant. À elle seule, la méthode de fractionnement à l’ozone ne permet pas d’atteindre les concentrations requises dans l’effluent ; une étape supplémentaire est donc nécessaire. L’exploitation du processus par fractionnement à l’ozone est plus exigeante et laborieuse que pour les procédés élémentaires comme la simple adsorption sur charbon actif, mais elle peut souvent être commandée à distance (Dickson, 2013 ; Dickson, 2014).

Bilan : selon les données disponibles, le procédé semble prêt à être commercialisé. Mais comme pour la plupart des procédés récents, il n’existe pas encore d’études indépendantes sur son efficacité. Le procédé étant relativement complexe, on s’attend à des coûts d’exploitation nettement plus élevés que pour les autres méthodes viables sur le marché. Comme procédé susceptible de concurrencer le fractionnement à l’ozone, on citera la précipitation au PerfluorAd. Il s’agit probablement des deux méthodes les plus économiques pour traiter les concentrations très élevées en PFAS.

12.4 Traitement par ultrasons (sonolyse)

Méthode : le traitement par ultrasons est un procédé bien établi à l’échelle industrielle et s’utilise dans de nombreuses applications, entre autres pour désintégrer les boues biologiques en vue d’augmenter la production de biogaz (Cheng et al., 2012). Après avoir été généré, le son est transmis à la phase aqueuse par le biais d’un convertisseur. Le type de convertisseur permet d’influencer des facteurs tels que l’intensité énergétique et la fréquence. Le nombre de convertisseurs requis dans un réacteur dépend de la cinétique de réaction, du débit à traiter et du champ sonore nécessaire pour atteindre une cavitation uniforme (la cavitation désigne la formation et la désintégration de petites bulles de vapeur dans les liquides).

La sonolyse utilise généralement des ondes sonores à des fréquences comprises entre 20 et 1100 kilohertz (kHz). Lorsque les ondes sonores se propagent dans l'eau, elles génèrent des cycles oscillants de détente et de compression, ce qui crée une cavitation dans l'eau. Sous l'effet des ondes sonores et dans des conditions de température et de pression ambiante, les bulles présentes dans l'eau grossissent jusqu'à atteindre une taille critique où elles implosent. L'effondrement des bulles de cavitation est un processus quasiment adiabatique¹⁷ lors duquel la vapeur contenue dans les bulles atteint des températures de 4000 à 5000 °C (Campbell et al., 2009) et des pressions de l'ordre de 1000 bars. Les températures de l'interface bulles-eau ont été estimées à 800-1200 °C (Gole et al., 2018). Ces conditions locales et momentanées de pression et de température extrêmes entraînent une décomposition par pyrolyse des substances dissoutes dispersées dans la phase vapeur ou sur les interfaces bulles-eau. La vapeur d'eau contenue à l'intérieur des bulles implosées est fragmentée par homolyse, ce qui produit des radicaux hydroxyles ainsi que des atomes d'oxygène et d'hydrogène. Ces radicaux sont capables de dégrader les substances organiques présentes dans la vapeur des bulles, sur l'interface bulles-eau et même dans la solution aqueuse (fig. 25).

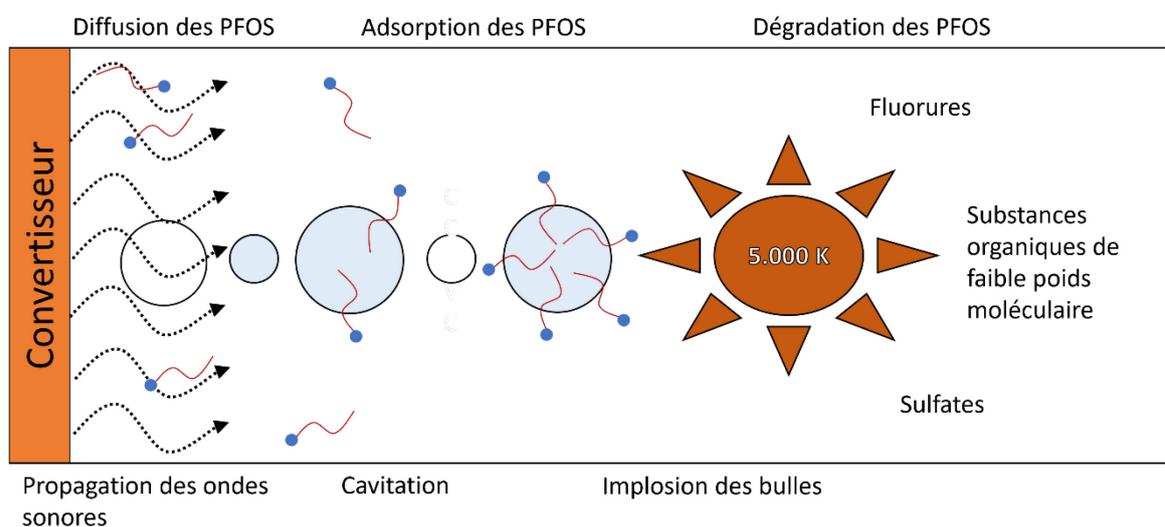


Fig. 25 : Principe de la sonolyse, présenté ici pour le PFOS et qui s'applique aux PFAS en général (Rodriguez-Freire et al., 2015).

Les PFAS se dégradent assez bien par sonolyse et l'application de ce procédé aux PFAS est breveté (Mader et al., 2010). Les études scientifiques ont principalement consisté à optimiser les conditions (notamment la répartition du champ sonore, le pH, la pression) et à déterminer l'influence des substances indésirables (Cheng et al., 2010; Fernandez et al., 2016).

Dégradation des PFAS : les PFAS sont probablement dégradés par un mécanisme de pyrolyse à l'interface bulles-eau. L'adsorption des PFAS à la surface des microbulles est un facteur clé dans le traitement sonolytique des PFAS, car le processus décisif de décomposition thermique se produit à la surface ou à l'intérieur des bulles. La partie hydrophobe des PFAS a tendance à être attirée (plus ou moins fort selon la molécule) par la phase gazeuse, et le groupe fonctionnel hydrophile (p. ex. groupe carboxylate ou sulfonate) a tendance à rester dissous dans la phase liquide. L'interface gaz-liquide d'une bulle est donc l'endroit idéal pour une agglomération des PFAS.

¹⁷ Un changement d'état adiabatique est un processus thermodynamique lors duquel un système passe d'un état à un autre sans échanger de chaleur avec son environnement.

La sonolyse semble détruire une large palette de composés PFAS, autant à chaîne longue qu'à chaîne courte. La dégradation se déroule selon une cinétique du pseudo premier ordre ; elle est plus rapide pour les composés perfluorés que pour les composés polyfluorés. LePFOS se dégrade 2,3 fois plus vite que le 6:2 sulfonate de télomère fluoré, un composé polyfluoré avec la même longueur de chaîne (Fernandez et al., 2016, Rodriguez-Freire et al., 2016). Pour les acides perfluoroalkyles sulfoniques, il a été démontré que les taux de dégradation diminuent lorsque la longueur des chaînes diminue. Ainsi, le PFBS a présenté une dégradation 1,9 fois plus lente que le PFOS. La même tendance a été observée pour la sonolyse des acides perfluoroalkyles carboxyliques : le PFBA se dégradait environ 2,3 fois plus lentement que le PFOA (Fernandez et al., 2016).

Le PFOS, le PFOA, le PFBA et le PFBS peuvent être entièrement dégradés en fluorure en 180 minutes, le PFOA un peu plus rapidement que le PFOS.

L'intensité du processus de cavitation dépend de la concentration initiale dans la solution ; la concentration d'un polluant détermine donc dans une large mesure l'efficacité de la dégradation. La dégradation la plus rapide a été observée pour une concentration en PFOS de 2,6 mM (1300 mg/l) (Cole et al., 2018). Mais la sonolyse peut aussi être utilisée efficacement pour traiter les pollutions en concentrations et matrices environnementales (Cheng et al. 2008, Vecitis et al. 2008, Vecitis et al. 2010).

Fréquence : la fréquence sonore joue un rôle important dans l'ampleur et la vitesse de la dégradation des PFAS. On a constaté que les ultrasons à haute fréquence étaient plus efficaces pour éliminer les PFAS. Les études de Campbell et al., (2009) ont montré que la vitesse de dégradation de PFHpA et de PFHpS était maximale à 358 kHz, comme pour le PFOS. La dégradation de PFBA/PFBS était par contre optimale à 610 kHz.

Les fréquences basses génèrent de plus grandes bulles avec plus d'énergie, et les fréquences élevées génèrent de plus petites bulles totalisant une surface plus grande, mais avec moins d'énergie (Drees, 2005). La dégradation des PFAS nécessite une gamme de fréquences plus élevée que pour les autres polluants (> 200 kHz ; Fernandez et al., 2016; Rodriguez-Freire et al., 2016). Comme la dégradation des PFAS dépend avant tout de leur adsorption sur l'interface bulles-eau, il est évident qu'une sonolyse à haute fréquence est plus avantageuse. Mader et al. (2010) ont indiqué que le meilleur taux de dégradation était obtenu à une fréquence de 400 kHz.

Le taux de dégradation augmente linéairement avec la densité énergétique des ultrasons (W/L ; Mader et al., 2010).

Substances d'accompagnement organiques et inorganiques : des concentrations élevées en substances d'accompagnement organiques (typiques des eaux contaminées par des AFFF ou des lixiviats de décharge ; Vecitis et al., 2010) réduisent le taux de dégradation des PFAS en raison de la concurrence autour des sites de liaison sur l'interface bulles-eau ou de l'abaissement des températures moyennes de ces interfaces pendant l'effondrement des bulles. L'effet des différents composés organiques dépend de leur constante d'adsorption, du coefficient de Henry et de leur capacité calorifique spécifique. Ce sont surtout les composés organiques volatils qui réduisent le taux de dégradation des PFAS ; l'effet de la matière organique naturelle dissoute n'est par contre pas significatif (Cheng et al., 2010). Ainsi, Mader et al. (2010) ont trouvé que les taux de dégradation des PFAS dissous étaient identiques dans l'eau souterraine et dans l'eau distillée.

La réduction des taux de dégradation est principalement due au bicarbonate. On suppose que les effets inorganiques observés proviennent de la répartition des ions et des interactions avec l'interface

bulles-eau (piégeage des radicaux) (Cheng et al., 2010). Du point de vue technique, le bicarbonate peut être facilement éliminé de l'eau brute.

Consommation d'énergie : d'après les études réalisées, la consommation énergétique de la sonolyse se situe entre 1,3 kWh/m³ et 3 kWh/m³ (pour la dégradation du COD).

Bilan : l'efficacité de la sonolyse a certes été démontrée en laboratoire pour les PFAS, mais elle n'a pas encore été mise en œuvre en conditions réelles. Cette prochaine étape fait encore face à des défis constructifs (Gole et al., 2018).

L'avantage de la sonolyse est que la dégradation des PFAS ne produit pas de substances secondaires indésirables. La durée requise pour le traitement étant de plusieurs heures, le procédé ne convient toutefois pas pour traiter les eaux souterraines en continu. La plupart des études ont d'ailleurs été réalisées avec des concentrations en PFAS très élevées. On ne sait pas encore si la sonolyse permet d'obtenir des concentrations finales en PFAS suffisamment basses pour pouvoir réinfiltrer l'eau traitée dans le sol, l'acheminer vers un affluent ou la rejeter dans les égouts. Comme la dégradation résulte d'une réaction de pseudo premier ordre, il est probablement plus économique de ne pas dégrader complètement les PFAS et d'éliminer les concentrations résiduelles à l'aide de charbon actif.

La sonolyse peut être utilisée pour diverses applications comme le traitement (1) des lixiviats de décharge, (2) des concentrés issus du lavage des sols, (3) des concentrés issus du fractionnement à l'ozone et (4) des eaux fortement chargées en AFFF.

Il s'agit généralement de matrices complexes et des études complémentaires sont nécessaires pour optimiser la sonolyse à cet effet. On accorde cependant une grande importance à la sonolyse pour la gestion future des PFAS.

12.5 Oxydation / réduction avancée

Méthode : l'oxydation et la réduction chimique sont des méthodes qui consistent à transformer les polluants en des produits finaux non critiques. L'oxydation chimique de PFOS et de PFOA est très lente en raison de l'électronégativité élevée des atomes de fluor et de la substitution complète des atomes de carbone par du fluor. Le squelette perfluoré réduit également l'oxydabilité du groupe fonctionnel (-SO₃⁻, -CO₂⁻). En présence de composés organiques autres que les PFAS, il y a une dégradation préférentielle de ceux-ci par les oxydants et il se produit une inhibition compétitive de l'oxydation des PFAS.

Plusieurs études de laboratoire démontrent la faisabilité générale de l'oxydation chimique de PFOA et, en partie, de PFOS (tab. 8). Des processus oxydatifs avancés (Advanced Oxidative Processes, AOP ; Merino et al. (2016)) se sont révélés efficaces pour dégrader les PFAA. Cela est aussi valable pour les processus réducteurs, notamment ceux qui produisent des électrons solvatés, mais les électrons solvatés sont rapidement neutralisés par l'oxygène et les anions.

Différents procédés d'oxydation utilisant du persulfate donnent des résultats prometteurs pour la dégradation de PFOA (tab. 8). Le persulfate peut générer des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) et des radicaux sulfates libres (SO₄ \bullet^-). L'oxydation de Fenton activée par UV a également permis de détruire efficacement le PFOA (Tang et al. 2012). L'oxydant persulfate (S₂O₈²⁻) avait à lui seul peu d'effet sur la défluoration de PFOS, mais les radicaux sulfates formés après activation étaient assez réactifs. L'activation a donné des résultats variables, dans l'ordre thermique > lumière UV > Fe²⁺. Le fait d'augmenter la concentration en persulfate n'a permis d'améliorer la défluoration de PFOS que

jusqu'à un certain point, au-delà duquel est probablement intervenue une dégradation autocatalytique des persulfates.

Tab. 8: Résultats des essais de dégradation des PFAS avec du persulfate activé en essai batch (Crimi et al., 2017).

Polluant	Activation	Concentrations	Résultats
PFOA et PFCA à chaîne courte	Thermique (80 °C)	PFOA (0.9 µg/l) Persulfate (50 mM)	Dégradation complète avec libération de 77-88 % du fluor
PFOA	Thermique (20-80 °C)	PFOA (0.58 µg/l) Persulfate (20-200 mM)	Dégradation complète après 72 h à 40 °C (libération de 67 % du fluor), après 215 h à 30 °C (libération de 69 % du fluor)
PFOA	Thermique (85 °C), tamponnage à pH 7,1	PFOA (1 ng/l) Persulfate (10 mM)	Dégradation à 93.5 % avec libération de 43.6 % du fluor en 30 h
PFOA	Thermique (60 °C)	PFOA (68 ng/l) PFOS (2 ng/l) Persulfate (24-84 mM)	Dégradation complète du PFOA malgré la présence de BTEX, pas de dégradation du PFOS
PFOS	Lumière UV à 20 °C	PFOS (372 ng/l) Persulfate (18.5 mM)	Défluoration à env. 65-85 %

La dégradation des PFAS nécessite des concentrations de persulfate relativement élevées. Hori et al. (2008) rapportent qu'il faut 12 g/l de persulfate pour dégrader <56 mg/l de PFOA. Pour éliminer 155 mg/l de PFOA, il a fallu 6 heures sous activation thermique continue à 80 °C. La formation de fluor a atteint 77,5 % de la concentration stoechiométrique possible. En général, la dégradation des PFAS nécessite des conditions chimiques extrêmes (milieu, dosages) et le PFOS n'est souvent pas entièrement dégradé (Kingshott, 2008). L'étude de la dégradation de certains précurseurs (FTOH, composés à base de PFSA dans des eaux chargées en AFFF) à l'aide de persulfate activé thermiquement a montré que ceux-ci étaient transformés en acides perfluorocarboxyliques, qui étaient à leur tour encore dégradés (fig. 26).

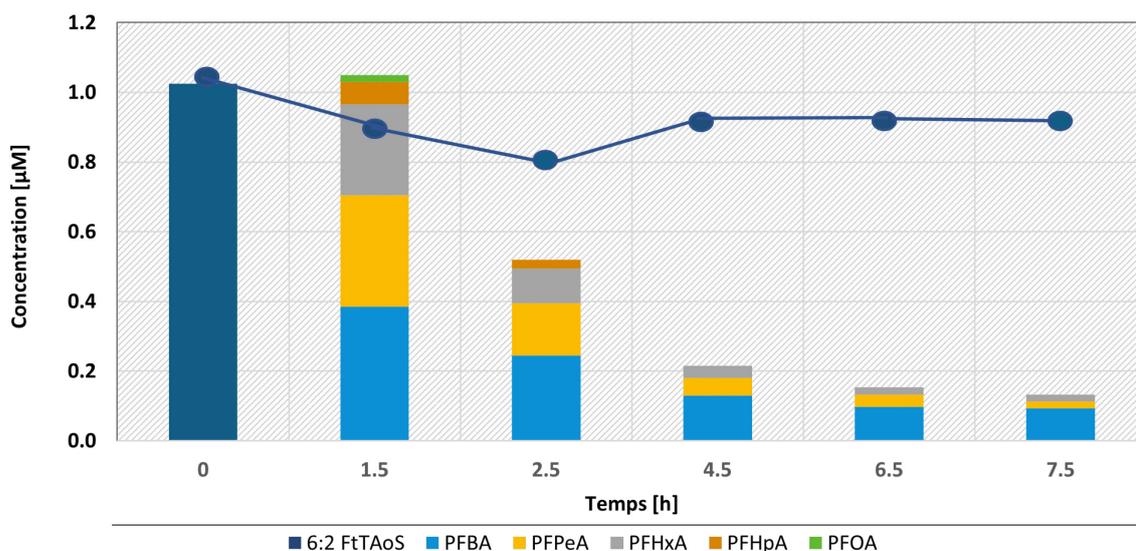


Fig. 26 : Dégradation d'un produit AFFF défini, dissous dans l'eau (Rodriguez-Freire et al., 2015). Concentration initiale en persulfate = 50 mM, pH₀ = 3.5, T = 85 °C. Les barres représentent la moyenne de mesures triples. La ligne pleine avec les points représente le FtTAoS 6:2 dans un témoin sans persulfate.

La présence de sels diminuait l'efficacité du processus, mais n'avait pas d'effet sur les étapes de la transformation. Lorsque les concentrations en polluants étaient élevées, la dégradation de PFOA, par exemple, était inhibée par la présence de composés organiques non fluorés tels qu'on les trouve dans les formulations des AFFF. Le PFOS et le PFHxS n'ont en aucun cas pu être dégradés (Bruton et Sedlak, 2017).

Seuls quelques tests *in situ* de dégradation des PFAS avec la méthode ISCO (oxydation chimique *in situ*) ont été documentés. Un de ces tests consistait à dégrader des PFAA en persulfate activé avec de la peroxyde (O₃/H₂O₂). On a bien observé une diminution des concentrations de PFAA dans les échantillons de sol et d'eau souterraine analysés, mais les concentrations finales étaient encore bien supérieures à toutes les valeurs cibles. La concentration en PFAA dans les eaux souterraines n'a pas augmenté ; cela a permis de conclure qu'il n'y avait pas eu de mobilisation. On n'a pas étudié l'éventuelle présence sur ce site de composés précurseurs qui auraient pu être libérés. Des essais en laboratoire montrent que ce procédé permet de dégrader jusqu'à 99,9 % des PFAS et de libérer jusqu'à 86 % des fluorures (Eberle et al., 2017).

Les atomes de fluor étant très électronégatifs, on a cherché à savoir si des processus de réduction pourraient être utilisés pour dégrader les PFAA. Les expériences de défluoration de PFOS et PFOA avec la vitamine B₁₂ (260 µM) comme catalyseur dans un environnement réducteur généré par le citrate de Ti(III) (36 mM) à 70° C et à pH 9 n'ont entraîné qu'une libération modérée de fluor. Les PFAS ramifiés étaient plus facilement dégradables que les molécules linéaires (Ochoa-Herrera et al., 2008). L'électron hydraté agit comme un agent réducteur et permet une attaque sur les liaisons C-F (position α) au lieu des liaisons C-C, initiant ainsi un processus de défluoration (Qu et al., 2010b, Song et al., 2013). Les électrons hydratés sont des agents réducteurs puissants et non sélectifs et sont utilisés dans de nombreux autres procédés décrits ci-dessous. En raison de la sensibilité à l'oxygène, les procédés de traitement anaérobie sont plus avantageux. Le fer zérovalent ne convient pas pour dégrader les PFAS (Blotevogel et al., 2018).

Bilan : les études en laboratoire réalisées sur l'oxydation chimique se sont principalement concentrées sur le traitement de PFOA et, accessoirement, de PFOS. Il existe également des études qui montrent une absence de dégradation de PFOS (Dombrowski et al., 2018). Dans l'ensemble, la dégradation des acides perfluorosulfoniques semble être nettement plus difficile que celle des acides perfluorocarboxyliques. La dégradation des PFAS à chaîne courte, en particulier, n'est pas ou encore insuffisamment validée. La formation de concentrations significatives de PFAS à chaîne courte, plus mobiles, est préoccupante.

La composition complexe des milieux contaminés (sol, sous-sol, eau) peut poser un défi supplémentaire aux processus d'oxydation. Les premiers résultats montrent que les systèmes de dégradation qui fonctionnent en laboratoire sont difficilement transférables à des conditions environnementales réelles (Dombrowski et al., 2018). Le besoin supplémentaire en oxydant pour oxyder les composés organiques naturels, ainsi que l'inactivation par les piègeurs de radicaux présents dans les eaux souterraines (Bruton et Sedlak, 2017), sont des facteurs limitants comme pour les procédés d'assainissement conventionnels. Les eaux souterraines contaminées par des AFFF, en particulier, sont susceptibles d'avoir une teneur en COD très élevée, donc une demande en oxydant inhabituellement élevée. En présence de précurseurs, les processus d'oxydation pourraient également conduire à une dégradation préférentielle de ceux-ci et à une augmentation significative des concentrations en PFCA dans les eaux souterraines (Houtz et Sedlak 2012).

Actuellement, l'oxydation chimique n'est pas encore suffisamment développée pour pouvoir être utilisée sur le terrain. On ne sait pas non plus si ces procédés seront compétitifs en conditions réelles compte tenu du besoin élevé en oxydants coûteux, ni si les concentrations élevées en produits finaux qui en résulteront dans certains cas (par exemple sulfates lors de l'utilisation de persulfate) seront admissibles. L'OPBD limite la concentration en sulfates dans l'eau potable à max 250 mg/l. Les procédés ISCO génèreraient plusieurs fois cette concentration.

La réduction chimique exige des conditions de réaction extrêmes, de sorte que ce procédé n'a pas encore pu être appliqué dans la pratique.

12.6 Procédés électrochimiques

12.6.1 Oxydation électrochimique

La dégradation par oxydation électrochimique s'effectue par un transfert direct d'électrons à la surface de l'anode (Zhuo et al., 2011 ; fig. 27). L'oxydation chimique peut se faire de deux manières différentes :

- Oxydation électrochimique indirecte, lors de laquelle des oxydants puissants (radicaux hydroxyles) sont générés sur l'anode, ce qui déclenche ensuite une oxydation chimique.
- Oxydation électrochimique directe, qui a lieu directement à l'anode par la génération d'un « oxygène actif » adsorbé physiquement (radicaux hydroxyles adsorbés, •OH).

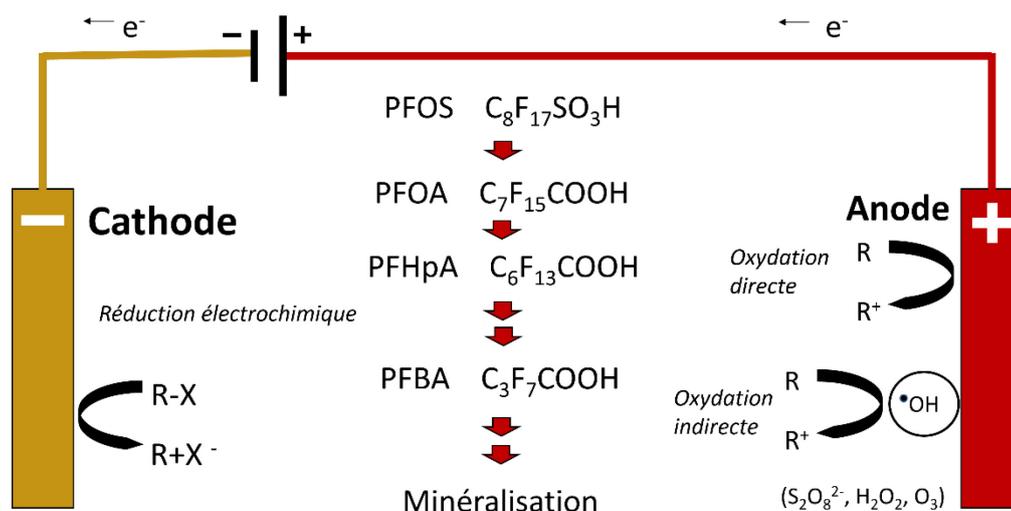


Fig. 27 : Principe de l'oxydation électrochimique (Zhuo et al., 2012)

On admet que la dégradation des PFAS se produit principalement par décarboxylation (Niu et al., 2013), avec une libération de fluorure et de sulfate et une production de PFAS à chaînes plus courtes. Au cours de ce processus, les acides sulfoniques sont transformés en acides carboxyliques raccourcis d'un atome de carbone perfluoré, puis dégradés. Les bilans de substances montrent qu'il doit y avoir formation de métabolites autres que les PFAS à chaîne courte, puisque toutes les molécules dégradées ne se retrouvent pas sous forme de fluorure. Si la durée du traitement se prolonge, les métabolites sont aussi dégradés (Gomez-Ruiz et al., 2017). L'analyse de l'AOF a permis de montrer que les composés précurseurs sont également dégradés dans une large mesure (Trautmann et al., 2015). Ceci est aussi valable pour le COD naturel.

Des tests en laboratoire réalisés avec des concentrations élevées en chlorure et en alcool tert-butyle (TBA) (capteurs de radicaux hydroxyle) ont montré que ceux-ci n'avaient que des effets minimes sur la dégradation des PFOA/PFOS dans la plage de densités de courant (3 - 50 mA/cm²) utilisée et avec les concentrations en polluants (faibles/élevées) testées (réduction des taux < 20 %). Il en ressort que la dégradation se produit plus facilement par oxydation directe à la surface de l'électrode que par la génération de radicaux hydroxyles (Schaefer et al., 2015). D'autre part, Uriaga et al. (2015) ont montré qu'une densité de courant plus élevée permettait de former davantage de radicaux hydroxyle et donc d'obtenir une dégradation plus rapide de PFOA. En fin de compte, cela ne permet pas de déterminer de manière concluante quel est le mécanisme de dégradation dominant.

Ce procédé techniquement robuste présente l'avantage de ne produire aucun déchet ou produit résiduel à éliminer.

On utilise généralement des électrodes en diamant dopé au bore en raison de leur grande stabilité chimique, mécanique et thermique, ainsi que de leur efficacité de dégradation élevée liée à la forte surtension nécessaire au dégagement de l'oxygène. Lors d'essais en laboratoire, des taux de dégradation relativement bons, parfois nettement >90 %, ont pu être atteints (Trautmann et al., 2015, Zhuo et al. 2012, Gomez-Ruiz et al., 2017). Schaefer et al. (2015) ont montré que la dégradation électrochimique fonctionnait également avec des eaux souterraines contaminées par des mousses AFFF. Le PFOS s'est avéré beaucoup plus difficile à dégrader que le PFOA. La dégradation des PFAS à chaîne courte est peu efficace (Merino et al., 2016).

Selon la composition des eaux souterraines et la teneur en co-contaminants, les sous-produits de dégradation toxiques indésirables sont par exemple le fluorure d'hydrogène, le chlore gazeux et les oxydants puissants comme le bromate (BrO_3^-), le perchlorate (ClO_4^-) et les halogénures organiques adsorbables (AOX) générés par halogénéation du COD naturel. Dans un essai, on a mesuré jusqu'à 5,3 mg/l d'AOX. La quantité d'AOX formée n'est pas corrélée avec les concentrations initiales de COD (Trautmann et al, 2015, Gomez-Ruiz et al., 2017).

Bilan : ce procédé consomme beaucoup d'énergie et entraîne donc des coûts élevés. Il peut donc tout au plus être économique pour traiter les fortes concentrations en polluants. Il n'est pas encore certain que ce procédé permette à lui seul d'atteindre les faibles valeurs limites requises dans l'effluent. Un traitement ultérieur, p. ex. avec du charbon actif, est probablement nécessaire. Cette technique ne peut cependant pas être mise en œuvre actuellement en raison de la formation de sous-produits indésirables, dont l'élimination nécessite d'autres étapes de traitement encore à développer. On ne sait pas si le processus sera encore économique dans ces conditions.

12.6.2 Électrocoagulation

Méthode : l'un des procédés électrochimiques les plus répandus est l'électrocoagulation (EC). Ce procédé consiste à modifier la charge des particules en suspension en appliquant un courant ; ceci provoque une agglomération¹⁸ des particules, qui peuvent ainsi facilement être séparées. La coagulation est l'une des réactions physico-chimiques les plus importantes dans le traitement des eaux. Les ions et les colloïdes sont principalement maintenus en solution par des charges électriques. Le fait d'ajouter des ions de charges opposées déstabilise les colloïdes, ce qui permet leur coagulation. La coagulation peut être provoquée par un coagulant chimique ou par des méthodes électriques.

Ce procédé permet d'éliminer les PFAS de la solution. Après ajout de zinc (< 150 mg/l) et application d'un courant (consommation d'énergie < 0,18 kWh/m³), il se forme des floccs d'hydroxyde de zinc qui adsorbent les PFAA par des forces hydrophobes (Lin et al, 2015).

Des études complémentaires ont montré que cette technique permettait d'éliminer efficacement de la solution aqueuse des concentrations en PFOA et en PFOS de l'ordre du µg/l au mg/l (> 95 % d'élimination en 20 minutes). La capacité de sorption des PFOA/PFOS sur les floccs d'hydroxyde de zinc était > 2 g/g Zn. Les floccs d'hydroxyde de zinc générés par EC ont une capacité et une vitesse d'adsorption beaucoup plus élevée que les autres adsorbants étudiés jusqu'ici, comme p. ex. l'hydroxyde de zinc ajouté comme phase solide .

Des expériences visant à optimiser le processus d'électrocoagulation à l'aide d'une électrode en Fe ont permis d'atteindre une élimination de PFOS supérieure à 99 % (concentration initiale de 125 mg/l) après 50 minutes de traitement (Yang et al., 2016).

Bilan : à l'heure actuelle, les résultats sont encore trop peu nombreux pour pouvoir évaluer le procédé de manière concluante. La question clé est de savoir dans quelle mesure le procédé est capable d'éliminer les PFAS à chaîne courte. L'inconvénient de cette méthode est que la solution présente une forte teneur en sel après le traitement ; l'eau traitée ne peut donc pas être simplement infiltrée dans l'aquifère. Dans l'ensemble, ce procédé ne semble pas être très économique.

¹⁸ On admet que la coagulation est principalement causée par une réduction de la charge superficielle nette des particules jusqu'à un point où les particules colloïdales, précédemment stabilisées par la répulsion électrostatique, se rapprochent suffisamment des forces de Van der Waals pour être agrégées. La charge superficielle diminue suite à la baisse du potentiel de répulsion de la couche électrique causée par la présence d'un électrolyte de charge opposée. Dans le procédé EC, le coagulant est généré par oxydation électrolytique d'un matériau anodique approprié. Ce procédé permet d'éliminer les espèces ioniques chargées (PFAS) des eaux usées en leur permettant de réagir avec des floccs d'hydroxyde métallique de charge opposée.

12.7 Perspectives

Les options identifiées pour l'assainissement des eaux souterraines et le traitement on-site ou off-site des eaux souterraines pompées sont récapitulées dans la fig. 28 en fonction de leur faisabilité et de leur stade de développement. Même si certains processus ont été développés jusqu'au stade de la commercialisation, cela ne garantit pas qu'ils s'imposeront sur le marché.

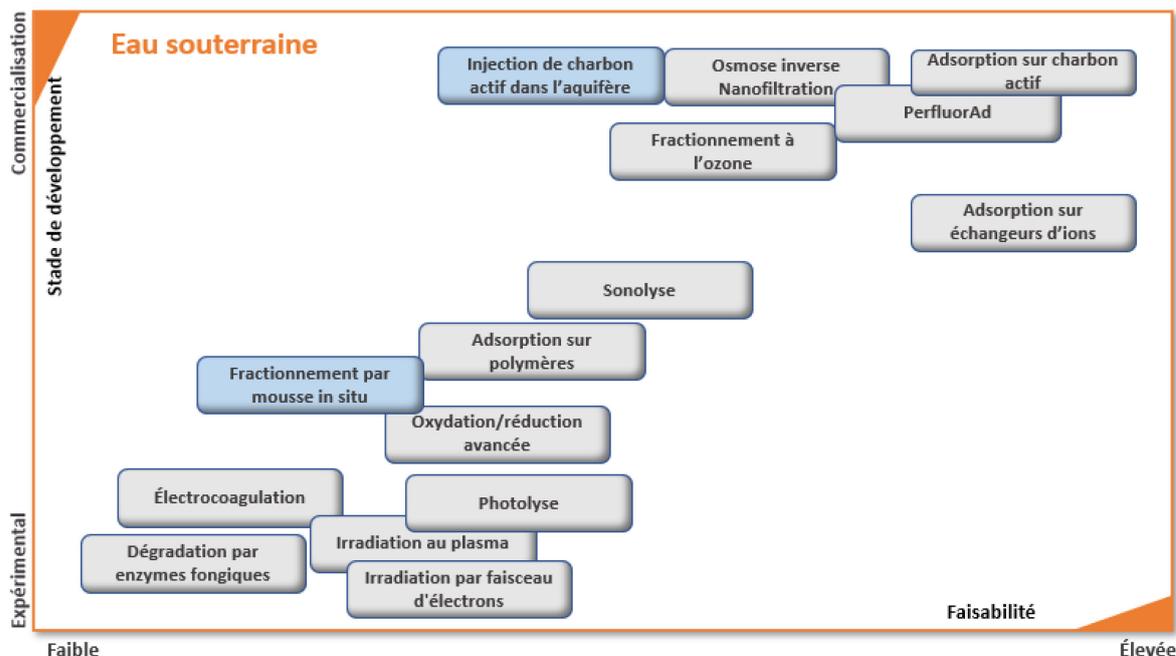


Fig. 28 : Méthodes d'assainissement possibles pour les eaux souterraines. En bleu : méthodes *in situ*, en gris : méthodes de traitement utilisées pour les mesures pump and treat (UBA, 2020)

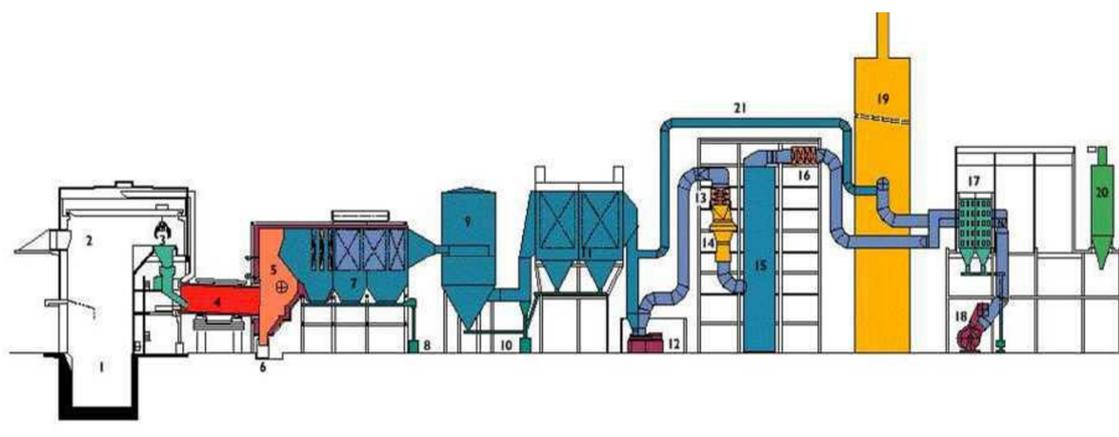
13 DÉCHETS ET ÉLIMINATION

Tous les processus de traitement des déchets discutés ci-dessous sont basés sur le fait que le sol ou le sous-sol pollué par des PFAS doit d'abord être décapé ou excavé, puis "traité" *ex-situ*.

13.1 Méthodes pour le traitement des matériaux excavés

13.1.1 Installations d'incinération des déchets spéciaux/haute température

Méthode : les déchets contenant des PFAS peuvent généralement être éliminés dans des usines d'incinération des déchets spéciaux (UIDS) ; ceci s'applique donc aussi aux sols ou aux sous-sols pollués par des PFAS. Les UIDS qui fonctionnent dans une plage de température entre 1100 et 1300 °C permettent de détruire complètement les composants organiques. L'incinération se déroule en général dans des fours rotatifs, qui présentent l'avantage de pouvoir incinérer des déchets de consistances et de granulométries très différentes. Les matériaux pollués sont introduits dans le four rotatif depuis le « côté chaud ». Le four rotatif est suivi d'une chambre de postcombustion où les gaz sont mélangés à de l'air pour une combustion optimale. Généralement, un système d'épuration des gaz viciés en plusieurs étapes, situé en aval, filtre et lave ensuite les gaz de combustion pour réduire les émissions. La fig. 29 présente un schéma de l'usine d'incinération des déchets spéciaux de l'entreprise HIM Indaver à Biebesheim (Allemagne).



1 Fosse à déchets	6 Évacuation des scories	11 Filtre électrostatique	16 Échangeur de chaleur
2 Zone de chargement	7 Chaudière	12 Aspiration	17 Filtre en toile
3 Alimentation four rotatif	8 Évacuation cendres chaudière	13 Échangeur de chaleur	18 Aspiration
4 Four rotatif	9 Sécheur-atomiseur	14 Quench	19 Cheminée
5 Chambre de postcombustion	10 Évacuation poussière et sels	15 Tour de lavage	20 Silo pour additifs
			21 Sortie de sécurité (by-pass)

Fig. 29 : Schéma de l'usine d'incinération des déchets spéciaux de l'entreprise HIM Indaver à Biebesheim (Allemagne), d'une capacité annuelle de 120 000 t. (1-3 : alimentation de l'installation, 4 : four rotatif, 5 : chambre de postcombustion, 6 : bain d'eau pour le refroidissement des scories ; 7-20 : traitement de l'air vicié). Source : <http://www.him.de/download/broschueren/Entsorgungszentrum-Biebesheim.pdf>

Les PFAS sont détruits après un temps de contact de 2 secondes à des températures > 1100 °C (Yamada et al., 2005). Le fluor est en partie minéralisé et en partie rejeté sous forme de HF, et le groupe acide sulfonique est principalement rejeté sous forme de SO₂. À des températures plus basses, on observe un dégagement de fluoroalcanes C₁ et C₂ (CHF₃, CF₄, C₂F₆) et de difluoroéthène. Des HAP fluorés de masse molaire plus élevée n'ont pas été produits (Yamada et Taylor, 2003). Les

dioxines et les furanes ne peuvent pas se former à des températures aussi élevées. On peut supposer, bien que cela n'ait pas été explicitement étudié, que les précurseurs et les non-précurseurs des PFAS sont entièrement détruits de la même manière.

Le fait d'ajouter des composés du calcium (bon marché, par exemple $\text{Ca}(\text{OH})_2$) au sol/sous-sol entraîne une réaction thermique entre le PFOS et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ déjà à basse température, donc une minéralisation en CaF_2 , ce qui réduit la production de PFAS gazeux (Wang et al., 2015).

Les scories d'incinération sont généralement mises en décharge et ne peuvent pas être recyclées.

En Suisse, il n'existe que quelques petites UIDS d'une capacité totale de 50 000 t/a. Elles ne sont généralement pas « publiques », mais appartiennent à des entreprises de l'industrie chimique qui les utilisent pour éliminer leurs propres déchets spéciaux (solvants, etc.). En Suisse, les capacités disponibles en UIDS pour éliminer des matériaux de démolition ou d'excavation pollués sont très limitées.

En 2017, les UIDS européennes (UE 28) disposaient d'une capacité d'environ 3,5 millions de tonnes de déchets. Les plus grandes capacités et la majorité des usines sont situées en Allemagne et en France. Dans les autres pays européens, seules quelques usines ou installations individuelles sont en fonction. La plupart des installations européennes sont elles aussi inaccessibles au public. La plupart des UIDS n'acceptent pas les déchets de construction minéraux, ou seulement en quantités limitées.



Fig.30 : Usines d'incinération des déchets spéciaux dans l'UE (Johnke et Gleis, 2010).

Les UIDS les plus proches de la Suisse et qui acceptent des déchets de construction minéraux sont situées près de Darmstadt (HIM Indaver, Biebesheim, Allemagne), au sud d'Ingolstadt (GSB, Ebenhausen, Allemagne) et près de Lyon (Trédi, Salaise-sur-Sanne, France).

13.1.2 Désorption thermique

Contrairement à l'incinération à haute température, le procédé de désorption thermique classique consiste à désorber les polluants organiques à des températures plus basses, de l'ordre de 400 à 800 °C, dans des fours rotatifs à chauffage direct ou indirect ou dans des installations à lit fluidisé. Les polluants désorbés sont ensuite détruits par oxydation catalytique dans une installation de post-combustion à >1 000 °C. Le procédé est éprouvé et a été testé pour le traitement de matériaux pollués par des solvants (halogénés), des hydrocarbures d'huiles minérales, des insecticides, des PCB, etc. ; il est utilisé dans plusieurs grandes usines en Europe (Allemagne, Pays-Bas, France). L'avantage par rapport à l'incinération à haute température est que le procédé ne produit pas de scories, mais des matériaux réutilisables. Les possibilités de réutiliser le matériau traité sont toutefois limitées car celui-ci contient souvent encore de faibles concentrations en polluants. Il est donc souvent utilisé comme matériau de construction dans des décharges.

La désorption thermique pourrait aussi être envisagée pour traiter les matériaux pollués par des PFAS ; cependant, aucune application spécifique aux PFAS n'a été mise en œuvre à grande échelle à ce jour, et on ne dispose d'aucune donnée sur l'efficacité de ce traitement pour les composés précurseurs. Des recherches sont également en cours pour optimiser les performances en ajustant la température.

Selon Watanabe et al. 2016, les PFAS sont presque entièrement éliminés du charbon actif et les PFOA, PFHxS et PFOS sont presque entièrement détruits à partir de températures >700 °C. Cela indique en tout cas que les températures appliquées pour la désorption thermique permettent d'éliminer les PFAS contenus dans les matériaux du sol et du sous-sol.

Dans un projet pilote mené en Australie (Enviropacific, 2017), les concentrations de 20 PFAS présents dans le sol ont été ramenées en dessous de la limite de détection (réduction de 99,9 %). Cependant, on ne sait pas si l'essai pilote a abouti à une destruction complète des PFAS ; il a été réalisé à des températures relativement basses, d'environ 450 °C. La question de savoir si le processus ne fait que mobiliser les PFAS ou les détruit également doit encore être étayée par des bilans de matières.

Le procédé VEG (Vapor Energy Generator) est un autre procédé de désorption thermique. Il consiste à chauffer le matériau d'excavation à environ 500-600 °C dans un réacteur par introduction de vapeur d'eau. La température maximale est de 950 °C. Les PFAS désorbés sont détruits dans une chambre de post-combustion à >1000 °C.

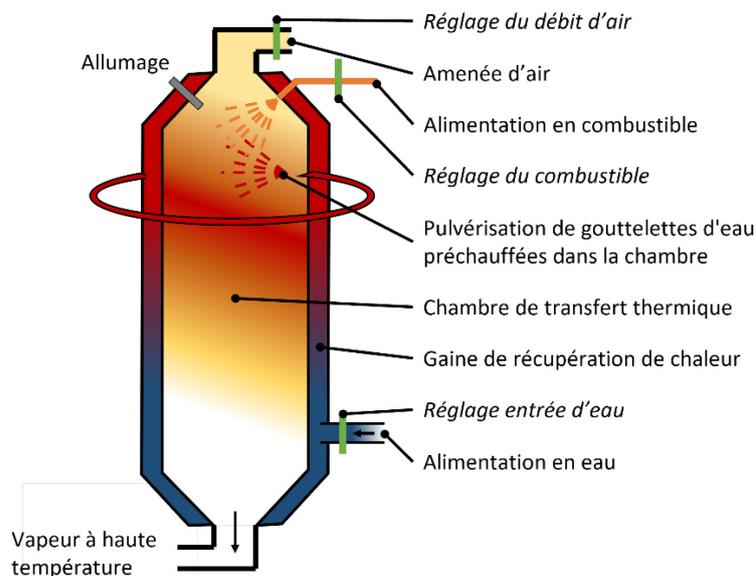


Fig. 31 : Structure du « VEG Vapor Generator » breveté (Endpoint Consulting 2016).

Lors d'essais en laboratoire aux États-Unis (Endpoint Consulting 2016), trois approches ont été testées à différentes températures (480 °C, 15 min, 590 °C, 15 min et 950 °C, 30 min). Environ 60 % des PFAS ont été désorbés à la température moyenne, et >99 % à la température supérieure. La température optimale est donc >600 °C avec une durée de traitement >15 minutes (fig. 32).

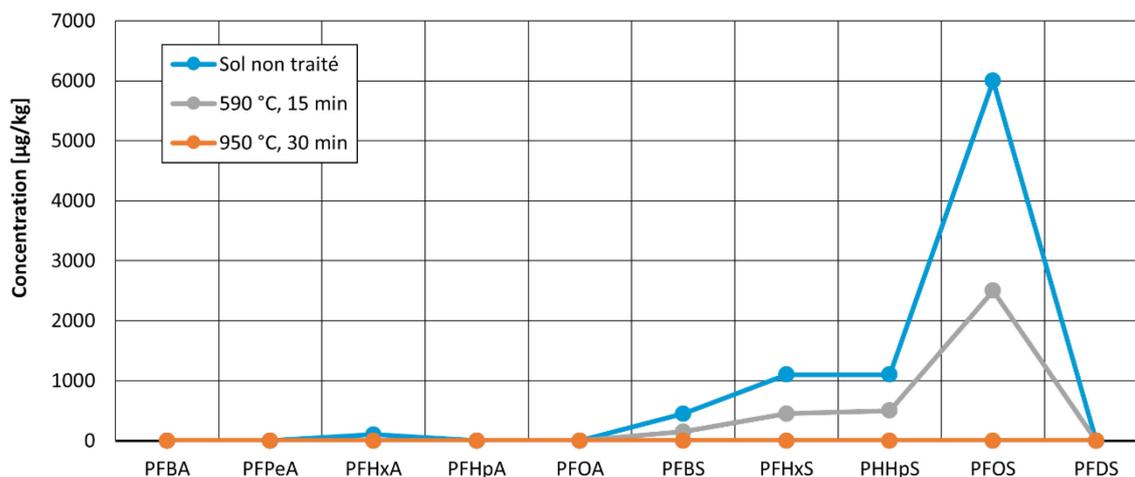


Fig. 32 : Désorption thermique des PFAS à 590 °C et à 950 °C (Endpoint Consulting 2016).

Un nouveau procédé consistant à éliminer les PFAS sous vide a récemment été commercialisé en Allemagne (VacuDry®, Econindustries, 2018).

Jusqu'à récemment, il n'existait aucune installation de désorption thermique en Suisse. L'entreprise BOWA Recycling AG en exploite maintenant une depuis 2019 à Steg-Hohtenn VS. La « TheBA » (Thermische Behandlungsanlage, installation de traitement thermique) fonctionne également en dépression. Selon BOWA, il a pu être démontré lors d'un test avec des matériaux d'excavation contaminés par 370 µg PFAS/kg (dont 250 µg PFOS/kg) qu'il ne restait plus trace de PFAS après un

traitement à pression négative de 50 mbar et à température matériau de 450°C. L'usine a une capacité de traitement de 12 000 t/a.

Selon les données de l'office fédéral allemand de l'environnement (Umweltbundesamt), six usines de traitement thermique des sols d'une capacité annuelle totale de 299 000 t étaient en service en Allemagne en 2016. En France, la capacité annuelle des installations de traitement thermique des sols était d'environ 250 000 t en 2012 (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 2014). Il existe également de grandes installations de traitement thermique aux Pays-Bas (ATM, Theo Pouw), d'une capacité d'environ 500 000 t/a chacune.

Les coûts de prise en charge des matériaux par les centrales thermiques dans nos pays voisins fluctuent entre 80 et 180 euros par tonne, transport non compris (provenance des chiffres pour la France : ADEME (2014), pour l'Allemagne : expérience des projets Arcadis).

13.1.3 Cimenterie

Le recyclage des matériaux d'excavation pollués par des matières organiques comme substitut de farine brute dans les cimenteries est une méthode d'élimination bien établie en Suisse. Les capacités des cimenteries suisses à utiliser des déchets pollués comme substitut de farine brute sont estimées à environ 600 000 t/a (données Cemsuisse). Les critères de prise en charge pour la valorisation des déchets en cimenterie sont fixés dans l'annexe 4.1 OLED. Contrairement à d'autres procédés à haute température, les cimenteries valorisent entièrement les fractions minérales des déchets et il n'y a pas de résidus à mettre en décharge.

En cimenterie, les matériaux d'excavation sont introduits dans le four rotatif de l'usine après avoir été préparés de manière appropriée (concassage, broyage), puis sont transformés en clinker de ciment à des températures d'environ 1400 °C. Selon l'ASR (2015), les polluants organiques sont complètement détruits pendant le processus de combustion ; les métaux lourds sont incorporés de manière insoluble dans le clinker.

Les processus impliqués dans la production de ciment sont représentés schématiquement dans la fig. 33.

En cimenterie, le four est alimenté en farine crue depuis le « côté froid », contrairement à ce qui se fait dans les UIDS ou les installations de désorption thermique. Comme les PFAS ne sont détruits qu'à des températures >1 000 °C, il faut donc s'attendre, avec un substitut de farine crue contenant des PFAS, à ce qu'une partie des PFAS ou des produits de dégradation se volatilisent et soient émis dans l'atmosphère. En l'absence de preuve du contraire, on ne peut donc pas exclure qu'une part importante des PFAS parvienne à nouveau dans l'environnement via l'air évacué et la cheminée, même si la cimenterie dispose d'un filtre à charbon actif pour purifier l'air vicié. Aucun essai pilote prouvant l'innocuité de ce processus n'a encore été réalisé jusqu'à présent.

Un recyclage des matériaux pollués par des PFAS en cimenterie serait envisageable si l'alimentation a lieu près du foyer principal ou si l'air vicié est soumis à une postcombustion à >1 000 °C. Dans les deux cas, la destruction des PFAS est garantie grâce aux températures élevées.

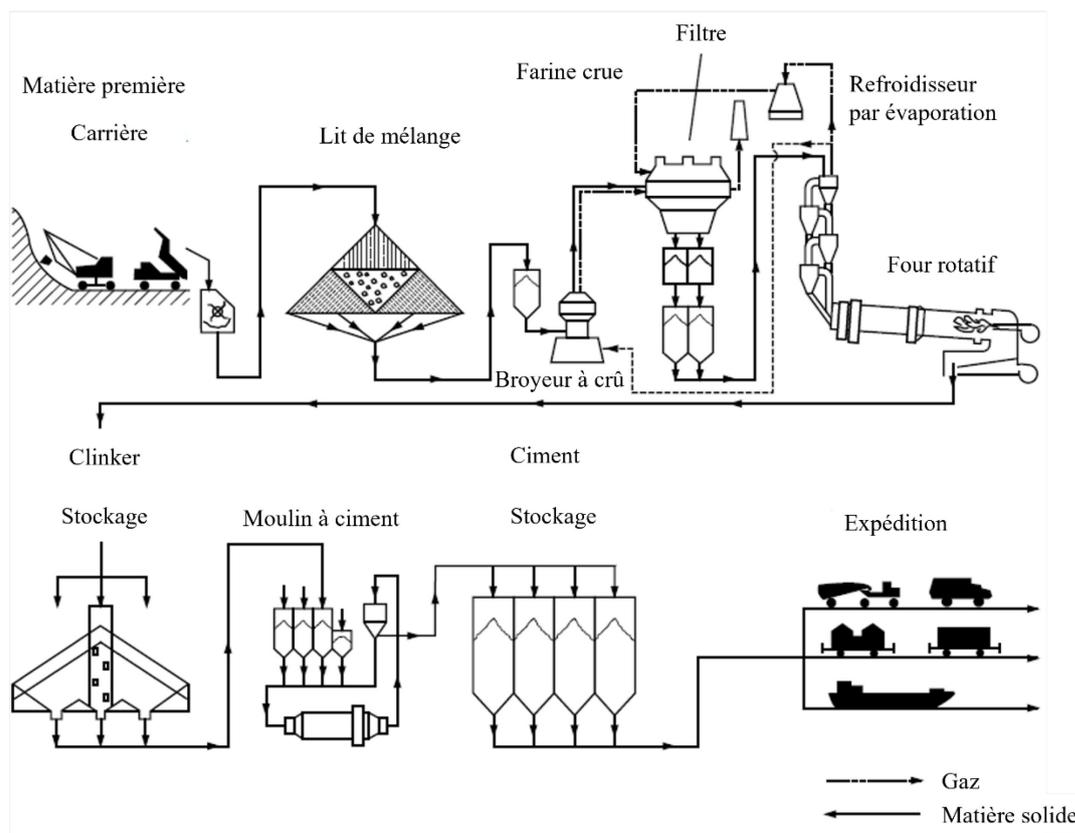


Fig. 33 : Schéma de la production de ciment (tiré de: Einsatz alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess, Technischer Bericht, VDZ GmbH, 2015).

La Suisse compte 6 cimenteries, dont aucune ne dispose encore d'un système de postcombustion pour l'air vicié. La cimenterie Jura Cement à Wildegg prévoit d'installer un système RTO (RTO = regenerative thermal oxidation), dans lequel l'air vicié est brûlé à $>850\text{ °C}$ selon les données du fournisseur (baumit.com). D'après l'étude de Wang et al. 2015, des teneurs élevées en composés du calcium entraînent une destruction des PFAS déjà à des températures inférieures à 1000 °C ; une température de $>850\text{ °C}$ pourrait donc suffire pour détruire les PFAS. Cela doit toutefois être prouvé par des tests appropriés.

Il n'est pas possible de donner un ordre de grandeur des coûts d'élimination tant que cette filière n'est pas (encore) utilisée.

À l'étranger, le recyclage des déchets pollués comme substitut de farine crue en cimenterie n'est pas un procédé bien établi. Selon l'EPA Tasmania (2018), un essai pilote aurait été réalisé en Australie mais les résultats n'ont pas pu être vérifiés.

13.1.4 Lavage des sols

Le lavage des sols est un procédé de traitement des matériaux d'excavation pollués bien reconnu en Suisse depuis le milieu des années 1990. Dans les pays voisins, le lavage des sols occupe plutôt une place de second rang sur le marché de l'élimination.

Dans une installation de lavage des sols, les matériaux d'excavation sont mélangés à de l'eau, puis les polluants sont désorbés des surfaces de la fraction de gravier et de sable par voie mécanique (tambour de lavage, laveur à pales, etc.) et évacués via la fraction fine (boue) et l'eau de processus

(qui doit ensuite être traitée). Pour séparer les matières étrangères, les installations de lavage des sols les plus modernes sont équipées d'un système de tri par densité, d'une cribreuse pour les fractions de gravier et d'un séparateur à spirale pour le sable. Pour augmenter l'efficacité du processus de lavage, on peut utiliser de l'eau additionnée p. ex. de tensioactifs, d'acides ou d'alcalis en plus de l'eau normale. Le matériau est ensuite fractionné en fonction de la taille des grains, et la fraction fine, qui contient généralement encore des polluants, est séparée du gravier et du sable propres. La fraction fine polluée est valorisée comme gâteau de filtration dans des installations thermiques ou acheminée vers une décharge appropriée (adapté de l'ASR, 2015).

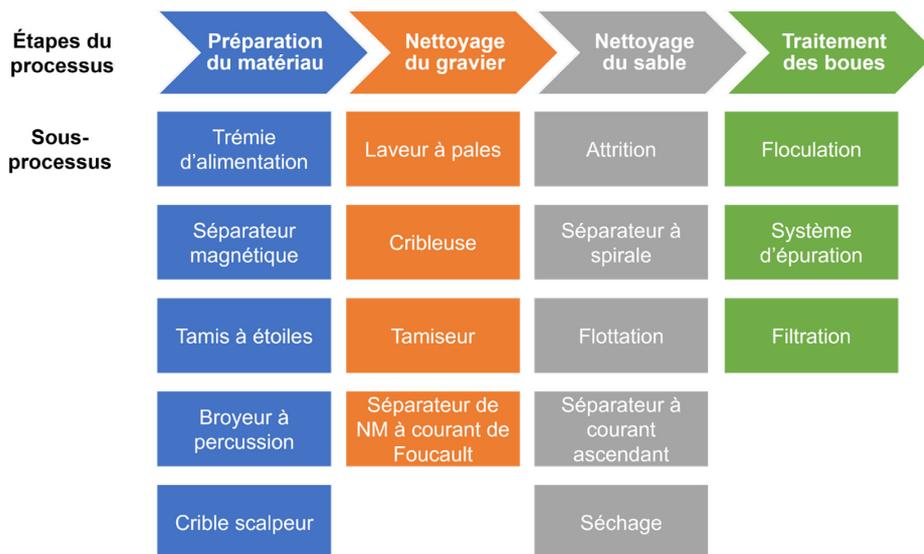


Fig. 34 : Technologie de traitement sur l'exemple de l'installation de traitement de la terre et des graviers ESAR à Rümlang (Uni Bern, 2016).

Le lavage des sols est une méthode de traitement très efficace pour les sols graveleux et sableux, ainsi que pour les matériaux d'excavation jusqu'à une teneur en particules fines de <35%.

Mises à part les recherches de certains fournisseurs d'installations de lavage des sols, les premières études visant à optimiser le lavage des sols pour traiter des matériaux d'excavation pollués par des PFAS n'ont été entreprises que récemment. Les résultats des essais des fournisseurs ne sont pas publics, ce qui est compréhensible, et les données disponibles sont donc très rares. Les publications dont nous avons connaissance se limitent à des études sur l'effet d'adjuvants chimiques à l'eau de lavage pour améliorer la désorption des PFAS de la matrice du sol.

Ainsi, l'addition d'oxalate permet d'augmenter de 1,4 à 17 fois la désorption de PFOS et accroît considérablement la libération de carbone organique dissous et d'ions inorganiques depuis les sols (Tang et al., 2017). Les exsudats de racines avaient un effet similaire à celui de l'oxalate. L'addition de carbone organique dissous de faible poids moléculaire a permis de désagréger en partie la structure du sol (p. ex. par la formation de complexes organo-minéraux), ce qui a entraîné la libération de carbone organique et d'ions métalliques et a renforcé la désorption de PFOS. L'effet de l'oxalate sur la désorption de PFOS était influencé par la teneur en carbone organique dissous et la formation d'oxalate de calcium. L'oxalate peut toutefois nuire au processus d'adsorption des PFAS sur le charbon actif, il faut donc ensuite à nouveau éliminer de la solution aqueuse.

Il est également possible d'ajouter des tensioactifs à l'eau de lavage, mais cela complique le traitement ultérieur de l'eau de processus. Il convient de noter que certains agents tensioactifs ont un effet

inverse à celui recherché et renforcent la sorption des PFAS en se liant eux-mêmes à la matrice du sol, augmentant ainsi la f_{oc} (Pan et al., 2009). Le choix du tensioactif approprié revêt donc une grande importance.

La teneur en matières fines, la teneur en C_{org} et la teneur totale en PFAS sont des éléments décisifs pour déterminer le prix du traitement. La quantité de fraction fine à éliminer, hautement concentrée en PFAS, ainsi que le traitement de l'eau de processus influencent considérablement le coût total du lavage des sols. Les PFAS sont plus difficiles à désorber lorsque la teneur en C_{org} est élevée.

Le lavage du sol est le processus de traitement optimal si (1) la fraction de sable et de gravier présente une concentration résiduelle en polluants assez basse pour pouvoir être recyclée sans coûts supplémentaires ou mise en décharge à moindre coût, ou (2) si le lavage des sols permet de réduire considérablement la quantité de matériaux hautement pollués qui auraient dû être éliminés sans prétraitement dans une UIDS. Si on envisage de recycler la fraction de sable et de gravier car cela n'engendre pas ou que peu de frais supplémentaires, il faut veiller à ce que les valeurs limites spécifiques au site pour les matériaux T soient respectées. Ces valeurs sont souvent très basses en raison de la toxicité élevée des divers composés PFAS (voir tab. 4). Pour certains PFAS, cette valeur correspond à la limite de détection analytique robuste de $2 \mu\text{g}/\text{kg}$. Le procédé de lavage des sols risque donc d'atteindre ses limites si les charges initiales sont élevées.

La Suisse dispose de plusieurs grandes installations de pointe pour le lavage des sols, avec une capacité totale de 500 000 à 600 000 t/an. Certaines d'entre elles sont très récentes et leur construction date de quelques années seulement. La plupart des installations se trouvent en Suisse alémanique, et une au Tessin. D'autres installations sont encore prévues. Il n'y a pas d'installation de lavage des sols en Suisse romande ; les installations les plus proches se trouvent dans le Haut-Valais et dans le canton de Berne.

Il n'existe encore aucune information sur le coût de prise en charge des matériaux d'excavation pollués par des PFAS dans les installations de lavage des sols. Les fournisseurs n'ont pas encore assez d'expérience avec ce nouveau groupe de substances, et il faut encore prouver la faisabilité du procédé.

13.1.5 Autres méthodes

Quelques autres méthodes de traitement *ex situ* des matériaux d'excavation pollués par des PFAS sont encore au stade de la recherche, mais il est peu probable qu'elles puissent réellement être utilisées dans la pratique à l'avenir :

Broyage par billes : dans le cadre d'un travail de recherche, il a été constaté que les PFAS pouvaient être dégradés par désagrégation du sol dans un broyeur à billes (billes en acier inoxydable de 5 à 10 mm de diamètre comme celles utilisées dans les broyeurs planétaires à billes classiques). Lorsque le broyeur à billes fonctionne à haut régime, il se produit de nombreuses collisions entre les billes d'acier indéformables et la matière solide déformable à traiter. La déformation de la matière solide provoque de brefs pics de température ou génère des triboplasmas (gaz neutres fortement ionisés ; Heinicke, 1984) à la surface de la phase solide.

L'ajout d'adjuvants tels que l'hydroxyde de potassium, la chaux, le dioxyde de silicium ou l'hydroxyde de sodium permet de générer des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$), donc de déclencher une destruction chimique des PFAS (Zhang et al., 2013). Il existe cependant des indices selon lesquels le mécanisme dominant dans la destruction des PFAS serait plutôt de nature thermique que chimique.

L'applicabilité de cette méthode aux PFAS à chaîne courte et aux composés précurseurs n'a pas encore été étudiée. Si la destruction thermique s'avère être le principal mécanisme de destruction des PFAS, le procédé serait en principe viable pour autant que les températures spécifiques pour la destruction thermique des PFAS soient atteintes.

Même si cela devait être le cas, on doute néanmoins que le traitement des matériaux d'excavation pollués par des PFAS dans des broyeurs planétaires à billes soit faisable à une échelle permettant de traiter un débit suffisant de matériaux à des coûts compétitifs.

Lixiviation *ex situ* : une autre possibilité serait d'excaver le sol ou le sous-sol, de l'étaler sur une grande surface dans une installation spécialement prévue et d'attendre que la pluie se charge de lixivier les PFAS. L'installation est conçue avec un fond et des côtés étanches pour récupérer le lixiviat, qui doit ensuite être traité avant d'être évacué (Yao et al., 2015).

Cette approche semblait tout-à-fait intéressante au vu des grandes quantités de sols pollués par des PFAS. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite de grandes surfaces et que le temps de rotation par installation est de plusieurs années (voire plusieurs décennies). Des calculs comparatifs devraient permettre de déterminer si ce procédé est économiquement viable (coûts d'investissement élevés, coûts d'exploitation sur de longues périodes).

Dégradation microbienne à l'aide d'enzymes fongiques : l'idée de ce procédé est basée sur la production d'enzymes lignolytiques (capables de décomposer le bois) par des champignons dans des conditions aérobies. Ces enzymes doivent initier la dégradation des substances par la formation de radicaux non spécifiques et être ainsi capables de dégrader les composés perfluorés. Des études ont été menées avec des champignons appropriés afin de déterminer leur potentiel à dégrader les PFAS (Wang et al., 2014, Tseng, 2014).

Quelques bons résultats ont été obtenus, comme par exemple une dégradation de PFOA ou du précurseur 6:2-FTOH en chaînes plus courtes. La méthode n'a toutefois pas encore permis d'atteindre une minéralisation complète, ni de dégrader les PFSA.

Néanmoins, des recherches intensives se poursuivent dans ce domaine (Gao et al., 2010). Il semble en principe y avoir un potentiel pour surmonter les défis spécifiques aux PFAS. Il ne faut toutefois pas s'attendre à ce qu'une technologie basée sur les enzymes fongiques, à la fois rapide, applicable dans la pratique et économique, voie le jour dans un avenir proche pour les futurs projets d'assainissement de sites PFAS.

13.2 Mise en décharge

La manière la plus simple d'« éliminer » des matériaux est de les mettre en décharge. Mais comme déjà expliqué à plusieurs reprises, les valeurs limites existantes pour les déchets sont très basses en raison de la haute toxicité des PFAS. Une mise en décharge pure et simple de sols ou de sous-sols pollués par des PFAS est donc exclue dans la plupart des cas.

En prévision d'un probable nouveau durcissement des valeurs limites et compte tenu de la persistance des PFAS, les auteurs estiment qu'il faut examiner dès aujourd'hui l'option d'interdire généralement la mise en décharge de ces matériaux.

13.3 Conclusion concernant les déchets et l'élimination

Selon la littérature, une manière sûre de détruire les PFAS est de les soumettre à une température de 1000 à 1200 degrés Celsius. Ce sont donc principalement les méthodes de traitement thermique à haute température comme la désorption thermique, les usines d'incinération des déchets spéciaux

ou éventuellement les cimenteries qui entrent en ligne de compte pour éliminer les matériaux pollués par des PFAS. Un traitement préalable des matériaux dans une installation de lavage des sols peut s'avérer judicieux pour concentrer les polluants. Dans la plupart des cas, une simple mise en décharge des sols ou des sous-sols pollués par des PFAS est exclue en raison des valeurs limites sévères et de la persistance de ce groupe de polluants.

14 BIBLIOGRAPHIE

- 3M Company, 2000. Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects. <http://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfos.fr.final.docket.0005.pdf> (08.08.2018).
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) (2014): Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines pollués en France, synthèse des données 2012. https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/2015_taux-utilisation-et-couts-traitements-sols-eaux-souterraines.pdf (20.11.2020).
- Allmon, W. E., Everett, L. G., Lightner, A. T., Alleman, B., Boyd, T., & Spargo, B.J. (1999). Groundwater Circulation Well Technology Assessment. (NRL/PU/6115-99-384). Washington, DC: Naval Research Laboratory.
- Appleman, T., Higgins, C. P., Quinones, O., Vanderford, B., Kilstad, C., Ziegler-Holady, J., Dickenson, E. (2014): Treatment of poly and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Research* 51, 246-255.
- Arcadis (2018-2020): Firmeninterne Daten.
- Asher, B. J., Wang, Y., De Silva, A. O., Backus, S., Muir, D. C., Wong, C. S., Martin, J. W. (2012): Enantiospecific perfluorooctane sulfonate (PFOS) analysis reveals evidence for the source contribution of PFOS-precursors to the Lake Ontario foodweb. *Environ. Sci. Technol.* 46(14), 7653-7660.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2009): Toxicological profile for perfluoroalkyls. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>.
- ATSDR (2018): Toxicological Profile for Perfluoroalkyls. Agency for Toxic Substances and Disease Registry - Division of Toxicology and Human Health Sciences - Environmental Toxicology Branch. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=1117&tid=237> (18.08.2018).
- Australian Government (2017): Department of Health: Health Based Guidance Values for PFAS. [https://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/2200FE086D480353CA2580C900817CDC/\\$File/fs-Health-Based-Guidance-Values.pdf](https://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/2200FE086D480353CA2580C900817CDC/$File/fs-Health-Based-Guidance-Values.pdf) (19.08.2018).
- Australian Government (2018a): Department of Health - Expert Health Panel for Per- and Poly-Fluoroalkyl Substances (PFAS). <http://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/ohp-pfas-expert-panel.htm>.
- Australian Government (2018b): Department of Health - Expert Health Panel PFAS - Summary. <http://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/ohp-pfas-expert-panel.htm>.
- Awad, E., Zhang, X., Bhavsar, S. P., Petro, S., Crozier, P. W., Reiner, E. J., Fletcher, R., Tittlemier, S.A., Braekevelt, E. (2011): Long-term environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport. *Environ. Sci. Technol.* 45(19), 8081-8089.
- Azzolini, D.C. (2014): Desorptive behavior of perfluoroalkyl acids and perfluoroalkyl acid precursors from aqueous film-forming foam impacted soils and aquifer materials. Colorado School of Mines, MSc-Thesis. https://dspace.library.colostate.edu/bitstream/handle/11124/10634/Azzolini_mines_0052N_10548.pdf?sequence=1 (16.04.2018).

- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012): Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen: PFAS in der Umwelt.
- Bei, Y. Deng, S., Du, Z., Wang, B., Huang, H., Yu, G. (2014): Sorption of perfluorooctane sulfonate on carbon nanotubes: influence of pH and competitive ions. *Water Science & Technology* 69.7, 1489-1495.
- Benskin, J. P., Ikonomidou, M. G., Gobas, F. A., Begley, T. H., Woudneh, M. B., Cosgrove, J. R. (2013): Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 47(3), 1381-1389.
- Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH, Pilotstudie PFC in der Altlastenerfassung, 14.11.2014
- Blaine, A.C., Rich, C.D., Hundal, L.S., Lau, C., Mills, M.A., Harris, K.M., Higgins, C.P. (2013): Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids: field and greenhouse studies. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14062-14069.
- Blotevogel, J., Giraud, R.J., Borch, T (2018): Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by zero-valent iron and zinc: A DFT-based kinetic model. *Chemical Engineering Journal* 335, 248-254.
- Bräunig, J., Baduel, C., Mueller, J. (2017): Queensland Alliance for Environmental Health Sciences, The University of Queensland, Australia Influence of a commercial sorbent on the leaching behaviour and bioavailability of selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) from soil impacted by AFFF. Dioxin 2017. Vortrag
- Breuer, 2019: PFAS-Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze. Präsentation am UBA-Fachgespräch «Sanierungsmanagement für grossflächige PFC-Kontaminationen». Karlsruhe 6./7. Mai 2019.
- Brewer, J. (Calgon Corporation). 2017. "Granular Activated Carbon: A Proven Solution for PFAS," presentation at the Cleanup Conference, September. <https://www.calgoncarbon.com/app/uploads/PFC-Webinar-Presentation-1-30-17.pdf>. (25.10.2018).
- Brusseau, M.L. (2018): Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *Science of the Total Environment* 613-614, 176-185.
- Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P. (2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513-541.
- Bundesamt für Umwelt BAFU (2021): Konzentrationswerte für Stoffe, die nicht in Anhang 1 oder 3 AltIV enthalten sind, Stand 18.1.2021: <https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/de/dokumente/altlasten/fachinfo-daten/konzentrationswerte.pdf.download.pdf/konzentrationswerte.pdf>.
- Buser Andreas, Morf Leo, 2009: Substance Flow Analysis of PFOS and PFOA. Perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in Switzerland. Environmental studies no. 0922. Federal Office for the Environment, Bern: 144 pp.
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A. (2014): Biotransformation pathways of fluortelomerbased polyfluoroalkyl substances: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33, 243-267.
- Campbell, T.Y., Vecitis, C.D., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2009): Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics. *Journal of Physical Chemistry A* 113(36), 9834-9842.

- Carter, K.E., Farrell, J. (2008): Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6111-6115.
- Casson, R., Chiang, S.-Y. (2018): Integrating total oxidizable precursor assay data to evaluate fate and transport of PFASs. *Remediation* 28, 71-87.
- Chen, D., Sharma, S.K. Mudhoo, A. (Hrsg.) (2012): Handbook on Applications of Ultrasound. Sono-chemistry for Sustainability. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Cheng, J., Vecitis, C. D., Park, H., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2008). Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 8057-8063.
- Cheng, J., Vecitis, C.D., Park, H., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2010): Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: Kinetic effects of matrix inorganics. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 445-450.
- Chemsrc.com (2020): https://www.chemsrc.com/en/cas/80475-32-7_284591.html und https://www.chemsrc.com/en/cas/34455-29-3_566938.html. Stand 21.01.2020.
- Chiang, D. (2018): An electrocoagulation and electrooxidation treatment train to degrade perfluoroalkyl substances and other persistent organic contaminants in ground water. <https://www.serdp-estcp.org/Program-Areas/Environmental-Restoration/Contaminated-Groundwater/Persistent-Contamination/ER18-1278> (23.07.2018).
- Climate and Pollution Agency, Norway (2010): 8:2 Fluorotelomer alcohol. CAS No 678-39-7. Proposal for harmonized classification. CLH Report. https://echa.europa.eu/documents/10162/13626/clh_axvrep_norway_ftoh_en.pdf (10.04.2018).
- Colosi, L. M., Pinto, R. A., Huang, Q., Weber, W. J., Jr. (2009): Peroxidase-mediated degradation of perfluorooctanoic acid. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28(2), 264-271.
- Conder, J.M., Hole, R.A., de Wolf, W., Russel, M.H., Buck, R.C. (2008): Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 42, 995-1003.
- Cornelsen, M. (2015) Neues Verfahren zur Entfernung von per- und polyfluorierten Chemikalien aus komplex belasteten Wässern, gwf-Wasser, Abwasser 156, 918-925.
- Crimi, M., Holsen, T., Bellona C., Divine, C., Dickenson E. (2017): In situ treatment train for remediation of perfluoroalkyl contaminated groundwater: In situ chemical oxidation of sorbed contaminants (ISCO-SC). SERDP Project ER-2423.
- D'Agostino, L.A., Mabury, S.A. (2014): Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. *Environ. Sci. Technol.*, 121-129.
- Danish Ministry of the Environment (2008): Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents. <https://www2.mst.dk/udgiv/publications/2008/978-87-7052-845-0/pdf/978-87-7052-846-7.pdf> (10.04.2018).
- Danish Ministry of the Environment (2013): Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Environmental Project No. 1475. <http://www.pharosproject.net/uploads/files/sources/1828/1398272495.pdf> (10.04.2018).

- Danish Ministry of Environment (2015): Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. Evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for drinking water, soil and ground water. Environmental project No. 1665, 2015. Environmental Protection Agency. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/04/978-87-93283-01-5.pdf> (19.08.2018).
- Delle Site, A. (2001): Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30, 187-439.
- Deng, S., Yu, Q., Huang, J., Yu, G. (2010): Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Water Research* 44, 5188-5195.
- Deng, S., Zheng, Y.Q., Xu, F.J., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2012): Highly efficient sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on a quaternized cotton prepared by atom transfer radical polymerization. *The Chemical Engineering Journal* 193-194, 154-160
- Department of Environment England and Wales (2004): Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks for perfluorooctane sulphonate (PFOS). https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/183154/pfos-riskstrategy.pdf (10.04.2018).
- Dickson, M. D. (2013). Method for treating industrial waste. <https://pericles.ipaus-tralia.gov.au/ols/auspat/applicationDetails.do?applicationNo=2012289835> (08.08.2018).
- Dickson, M. D. (2014). United States US 2014O190896A1 Patent Application. Pub. Date: Jul. 10, 2014. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a4/4f/92/6864036f22203d/US20140190896A1.pdf> (08.08.2018).
- Dombrowski, P.M., Kakarla, P., Caldicott, W., Chin, Y., Sadeghi, V., Bogdan, D., Barajas-Rodriguez, F., Chiang, S.-Y. (2018): Technology review and evaluation of different chemical oxidation conditions on treatability of PFAS. *Remediation* 28, 135-150.
- Dow Liquid Separations (2000): DOWEX Ion Exchange Resins. *Fundamentals of Ion Exchange*. http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0032/0901b803800326ca.pdf (31.08.2018).
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2014): Sorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various sorbents—A review. *Journal of Hazardous Materials* 274, 443-454.
- Eberle, D., Ball, R., Boving, T.B. (2017): Impact of ISCO treatment on PFAA co-contaminants at a former fire training area. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5127-5136.
- Econindustries (2018): New Research into PFAs treatment. <https://www.econindustries.com/site-remediation/new-research-pfas-treatment> (03.08.2018).
- Edel, H.-G., Klopp, D., Drubel, J., Korte, D., Kellner, C., Rehnig, U. (2018): PFC-Grundwassersanierungen: Stand der Technik und Kostenvergleich. In: Franzius, V., Altenbockum, M., Gerhold, T. (Hrsg.): *Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement (HdA)*. 83. Aktualisierung, 3. Aufl., März 2018, 5904.
- Edel, H.-G., Korte, D., Kellner, C., Schwerte, C., Rehnig, U. (2015): PFC-Grundwassersanierungen - Technologie und Kosten aus über fünf Jahren Praxiserfahrung. *Korrespondenz Wasserwirtschaft* 8 (9), 550-554.

- Edmiston, P.L. (2010): Osorb Patent US20130012379. <https://patents.google.com/patent/US20130012379A1/en>.
- EFSA (2008): Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. (Question No EFSA-Q-2004-163), Adopt-ed on 21 February 2008. The EFSA Journal 6(5), 1-131. European Food Safety Authority.
- EFSA (2018): Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM): Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. EFSA Journal 6(5), 5194.
- EFSA (2020): Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM): Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. EFSA Journal 18(9). <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.2903/j.efsa.2020.6223>.
- Endpoint Consulting (2016): Bench-scale VEG research & development study: implementation memorandum for ex-situ thermal desorption of perfluoroalkyl compounds (PFCs) in soils. <http://www.endpoint-inc.com/wp-content/uploads/2016/05/VEG-Bench-Scale-PFCs-Soil.pdf> (01.08.2018).
- Environmental Sciences Group, Royal Military College, Kingston, Ontario (2015): Investigation of environmental PFAS contamination: sampling and analysis. https://www.researchgate.net/publication/275344322_Investigation_of_Environmental_PFAS_Contamination_Sampling_and_Analysis (10.04.2018).
- Enviro-pacific (2017): Treatment of PFAS in soils, sediments and water. http://www.enviro-pacific.com.au/wp-content/uploads/2016/09/Enviro-pacific_Treatment-of-PFAS.pdf. (01.08.2018).
- EPA Tasmania (2018): PFAS action plan. <https://epa.tas.gov.au/Documents/PFAS%20Action%20Plan%20for%20Tasmania,%20October%202018%20V1.1.pdf> (20.06.2020).
- EU (2011): PFOS EQS dossier: Perfluorooctane sulphonate. Priority substances, Communication & Information Resource Centre Administrator (CIRCA), Brussels, 19.01.2011. <https://circabc.europa.eu/sd/d/027ff47c-038b-4929-a84c-da3359acecee/PFOS%20EQS%20dossier%202011.pdf> (08.12.2019).
- EU, 2013, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy (Text with EEA relevance). (2013/39/EU).
- EU (2020): Richtlinie 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung), 16.12.2020.
- Evocra (2016): OCRA process overview. <https://evocra.com.au/about-us/our-story> (08.08.2018).
- Fan, D., Gilbert, E.J., Fox, T. (2017): Current state of in situ subsurface remediation by activated carbon-based amendments. Journal of Environmental Management 204, 793-803.
- Felizeter, S., McLachlan, M. S., De Voogt, P. (2014): Root uptake and translocation of perfluorinated alkyl acids by three hydroponically grown crops. Journal of Agricultural and Food Chemistry 62(15), 3334-3342.

- Fernandez, N.A., Rodriguez-Freire, L., Keswani, M., Sierra-Alvarez, R. (2016): Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *The Royal Society of Chemistry Environmental Science: Water Research and Technology*.
- Frisbee SJ, Brooks AP, Jr., Maher A, Flensburg P, Arnold S, Fletcher T, Steenland K, Shankar A, Knox SS, Pollard C, Halverson JA, Vieira VM, Jin C, Leyden KM, Ducatman AM (2009 Dec.): The C8 health project: design, methods, and participants. In: *Environ Health Perspect* 117(12): 1873-1882.
- Frisbee SJ, Shankar A, Knox SS, Steenland K, Savitz DA, Fletcher T, Ducatman AM (2010 Sep.): Perfluorooctanoic acid, perfluorooctanesulfonate, and serum lipids in children and adolescents: results from the C8 Health Project. In: *Arch Pediatr Adolesc Med* 164(9): 860-869.
- Gao, D., Du, L., Yang, J., Wu, W.-M., Liang, H. (2010): A critical review of the application of white rot fungus to environmental pollution control. *Critical Reviews in Biotechnology*, 30, 70-77.
- Gellrich, V. (2014): Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen. <http://docplayer.org/14112233-Sorption-und-verbreitung-per-und-polyfluorierter-chemikalien-pfas-in-wasser-und-boden.html> (09.04.2018).
- Giesy, J. P., Naile, J. E., Khim, J. S., Jones, P. D., Newsted, J. L. (2010): Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1202, 1-52.
- Gobelius, L., Ahrens, L., Wiberg, K. (2016): Uptake of per-and polyfluoroalkyl substances by plants. https://stud.epsilon.slu.se/9787/1/gobelius_l_161108.pdf (09.04.2018).
- Gobelius, L., Lewis, J., Ahrens, L. (2017): Plant uptake of per- and polyfluoroalkyl substances at a contaminated fire training facility to evaluate the phytoremediation potential of various plant species. *Environ. Scien. Technol.* 51, 12602-12610 <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.7b02926> (09.04.2018).
- Gole, V.L., Fishgold, A., Sierra-Alvarez, R., Deymier, P., Keswani, M. (2018): Treatment of (per) fluorooctanesulfonic acid (PFOS) using a large-scale sonochemical reactor. *Separation and Purification Technology* 194, 104-110.
- Gomez-Ruiz, B., Gómez-Lavín, S., Diban, N., Boiteux, V., Colin, A., Dauchy, X., & Urtiaga, A. (2017). Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. *Chemical Engineering Journal*, 322, 196-204. doi:10.1016/j.cej. (04.04.2017).
- Hale, S.E., Arp, H.P.H., Slinde, G.A., Wade, E.J., Bjørseth, K., Breedveld, G.D., Straith, B.F., Moe, K.G., Jartun, M., Høisæter, Å. (2017): Sorbent amendment as a remediation strategy to reduce PFAS mobility and leaching in a contaminated sandy soil from a Norwegian firefighting training facility. *Chemosphere* 171, 9-18.
- Harding-Marjanovic, K. C., Houtz, E. F., Yi, S., Field, J. A., Sedlak, D. L., Alvarez-Cohen, L. (2015): Aerobic biotransformation of fluorotelomer thioether amido sulfonate (Lodyne) in AFFF-amended microcosms. *Environ. Sci. Technol.* 49(13), 7666-7674.
- Hauser, H., Füglistner, L., Scheffelmaier, T. (2020): Verwendung von Fluortensiden in der Galvanikbranche. Expertise im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU. Hauser + Walz GmbH, Flaach ZH.

- Heinicke, G. (1984). *Tribochemistry*. Akademie-Verlag, Berlin.
- Held, T. (2015): Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFAS bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen - Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1) (Projekt-Nr. B 4.14). Auftraggeber: Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern, Schwerin (Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“, 2014). http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.14/index.jsp (17.02.2018).
- Held, T. Reinhard, M. (2016): Analysierte PFAS – die Spitze des Eisbergs? Altlasten Spektrum 25 (05/16), 169-208.
- Higgins, C.P., Luthy, R.G. (2006): Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7251-7256.
- Higgins, C.P., Mcleod, P.B., Macmanus-Spencer, L.A., Luthy, R.G. (2007): Bioaccumulation of perfluorochemicals in sediments by the aquatic *oligochaete lumbriculus variegatus*. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4600-4606.
- Hong, S., Khim, J.S., Wang, T., Naile, J.E., Park, J., Kwon, B.-O., Song, S.J., Ryu, J., Codling, G., Jones, P.D., Lu, Y., Giesy, J.P. (2015): Bioaccumulation characteristics of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in coastal organisms from the west coast of South Korea. *Chemosphere* 129, 157-163.
- Hopkins, Z.R., Sun, M., Dewitt, J.C., Knappe, D.R.U. (2018): Recently detected drinking water contaminants: GenX and other per- and polyfluoroalkyl ether acids. *Journal AWWA* 110:7, 13-28.
- Hori, H., Nagaoka, Y., Murayama, M., Kutsuna, S. (2008): Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water. *Environmental Science & Technology* 42: 7438-7443.
- Houde, M., Czub, G., Small, J.M., Backus, S., Wang, X., Alaee, M., Muir, D.C.G (2008): Fractionation and bioaccumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomers in a Lake Ontario food web. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9397-9403.
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342-9349.
- IARC (2018): Agents classified by the IARC Monographs, Volumes 1–117. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. Perfluorooctanoic acid. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono110-01.pdf> (18.08.2018).
- ITRC (2011): Development of performance specifications for solidification/stabilization. Interstate Technology Regulatory Council. https://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/solidification_stabilization/ss-1.pdf (31.07.2018).
- Jaffré, T., Kersten, W.J., Brooks, R.R., Reeves, R.D. (1979): Nickel uptake by the Flacourtiaceae of New Caledonia. *Proceedings of the Royal Society London*, 205 (Series B), 1160, 385-394.
- Janda, J., Lange, T., Riegel, M. (2017): Weitergehende Erfassung von PFC-Quellen im Einzugsbereich von Wasserwerken und Entfernung von kurz-kettigen, persistenten PFC. Hrsg.: DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn.

- Jeon, J., Kannan, K., Lim, B.J., Guk An, K., Don Kim, S. (2011): Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1803-1810. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0em00791a> (10.04.2018).
- Johnson, R.L., Anschutz, A.J. Smolen, J.M., Simcik, M.F., Penn, R.L. (2007): The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *J. Chem. Eng. Data* 52, 1165-1170.
- Johnke, B., Gleis, M. (2010): Thermische Abfallbehandlung in Deutschland und Europa - Ein Überblick. https://www.sbb-mbh.de/fileadmin/media/publikationen/seminarunterlagen/2010-01-20/thermik_10_p_johnke.pdf (23.11.2020).
- Jones, P. D., Hu, W., De Coen, W., Newsted, J. L., Giesy, J. P. (2003): Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 2639-2649.
- Kambala, V.S.R., and R. Maidu. 2013. Amine modified clay sorbents and methods for their use. U.S. Patent No. 0023408 A1, January 24, 2013. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Kawase, T., Iidzuka, J., Oida, T. (2010): A novel synthesis of SO₃H type gemini surfactant having semifluoroalkyl group as hydrophobic group. *Journal of Oleo Science* 59, 483-493.
- KEMI, S. C. A. (2015): Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Report 7-15. <https://www.kemi.se/en/global/rapporter/2015/report-7-15-occurrence-and-use-of-highly-fluorinated-substances-and-alternatives.pdf> (10.04.2018).
- Kim, M.H., Wang, N., Chu, K.H. (2013): 6:2 Fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) biodegradation by multiple microbial species under different physiological conditions. *Appl Microbiol Biotechnol.* 98(4), 1831-1840.
- Kingshott, L. (2008): Remedial approaches for perfluorooctane sulfonate. MSc thesis, Imperial College London, Centre for Environmental Policy, London, UK.
- Klenow, S., Heinemeyer, G., Brambilla, G., Dellatte, E., Herzke, D., de Voogt, P. (2013): Dietary exposure to selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) in four European regions. *Food Additives and Contaminants: Part A* 30(12), 2141-2151.
- Knepper, T.B., Frömel, T., Gremmel, C., van Driezum, I., Weil, H., Vestergren, R., Cousins, I. (2014): Understanding the exposure pathways of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via use of PFASs-containing products – risk estimation for man and environment. UBA-Texte 47/2014. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/understanding-the-exposure-pathways-of-per> (10.04.2018).
- Knox SS, Jackson T, Javins B, Frisbee SJ, Shankar A, Ducatman AM (2011): Implications of early menopause in women exposed to perfluorocarbons. In: *J Clin Endocrinol Metab* 96(6): 1747-1753.
- Kommission Human-Biomonitoring (2009): Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Per-fluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. *Bundesgesundheitsblatt* (2009) Band 52, S. 878-885.
- Krippner, J., Brunn, H., Falk, S., Georgii, S., Schubert, S., Stahl, T. (2014): Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*zea mays*). *Chemosphere* 94, 85-90.

- Kwadijk, C. J., Velzeboer, A. F., Koelmans, A.A (2013): Sorption of perfluorooctane sulfonate to carbon nanotubes in aquatic sediments. *Chemosphere* 90, 1631-1636.
- Landkreis Rastatt (2017): PFAS Problematik Im Regierungsbezirk Karlsruhe. PFAS-Infoabend. http://www.landkreis-rastatt.de/site/kreis-rastatt/get/documents_E304861418/kreis-rastatt/Objekte/03_Aktuelles/PFAS/2_Landwirtschaft.pdf. (10.04.2018).
- Lange, F.T. (2013): AOF – ein neuer Gruppenparameter für Organofluorverbindungen im Wasserkreislauf. In: Handlungsstrategien bei sich ändernden Rahmenbedingungen. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser 60, ISSN 1434-5765, 47-59.
- Lange, F.T. (2014): Stand der PFAS-Analysentechnik: Einzelstoffanalytik und Entwicklung/ Normung des Gruppenparameters AOF. PFAS-Schadensfälle – Fachliche Grundlagen und Einzelfallbearbeitung, Workshop, Heidelberg, 04.06.2014.
- LANUV NRW (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Massnahmen. LANUV-Fachbericht 34. Hrsg.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Recklinghausen. https://www.lanuv.nrw.de/publikationen/details/?tx_cart_product%5Bproduct%5D=53&cHash=30aa5fabb2417ee9b2bd387f78264dec (11.04.2018).
- Lau, C. (2012): Perfluorinated compounds. *EXS* 101, 47-86.
- LAWA-LABO-Kleingruppe (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – Per und polyfluorierte Verbindungen. LAWA-Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. https://www.lawa.de/documents/03_anlage_3_bericht_gfs_fuer_pfc_endfassung_22_11_2017_2_1552302208.pdf (08.12.2019).
- Lee, H., D'Eon, J., Mabury, S. A. (2010): Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. *Environ. Sci. Technol.* 44(9), 3305-3310.
- LfU Bayern (2014): Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg. Kurztitel: Löschschaum. Abschlussbericht. Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- Li, L., Oliver, D.P., Kookana, R.S. (2018): A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Science of the Total Environment* 628-629, 110-120.
- Lin, H., Wang, Y., Niu, J., Yue, Z., Huang, Q. (2015): Efficient sorption and removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by metal hydroxides generated in situ by electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.* 49, 10562-10569.
- Liu, J., Avendaño, S.M. (2013): Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International* 61, 98-114.
- Liu, J., Lee, L.S. (2007): Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5357-5362.
- Lopez-Espinosa MJ, Fletcher T, Armstrong B, Genser B, Dhatariya K, Mondal D, Ducatman A, Leonardi G (2011 Oct.): Association of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) with Age of Puberty among Children Living near a Chemical Plant. In: *Environ Sci Technol* 45(19): 8160-8166.

- Lopez-Espinosa MJ, Mondal D, Armstrong B, Bloom MS, Fletcher T (2012 Jul.): Thyroid function and perfluoroalkyl acids in children living near a chemical plant. In: *Environ Health Perspect* 120(7): 1036-1041.
- Luo, Q., Zhao, C., Liu, G., Ren, H. (2016): A porous aromatic framework constructed from benzene rings has a high sorption capacity for perfluorooctane sulfonate. *Scientific Reports* 6:20311, 1-9.
- Mader, B.T., Vecitis, C.D., Hoffmann, M.R. (2010): Ultrasonically induced cavitation of Fluorochemicals. Patent. US 2010/0089841 A1, Released: Apr. 15, 2010.
- McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., Ahrens, L. (2017): Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Research* 120, 77-87.
- McGregor, R. (2018): In situ treatment of PFAS-impacted groundwater using colloidal activated carbon. *Remediation* 28, 33-41.
- Merino, N., Qu, Y., Deeb, R.A., Hawley, E.L., Hoffmann, M.R., Mahendra, S. (2016): Degradation and removal methods for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water. *Environm. Engin. Sci.* 33 (9), 1-35.
- Moermond, C.T.A., Verbruggen, E.M.J., Smit C.E. (2010): (Environmental risk limits for PFOS. RIVM Report 601714013/2010.
- MTM Research Centre (2017): Protocol for the sampling of water as a core matrix in the UNEP/GEF GMP2 projects for the analysis of PFOS. Component 2. Abiotic Samples. Eds. Chemicals and Waste Branch: Economy Division, United Nations Environment Program. <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/21022/SOP%20Water%20Sampling%202017%20En.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (17.02.2018).
- Müller, C. E., De Silva, A.O., Small, J., Williamson, M., Wang, X., Morris, A., Katz, S., Gamberg, M., Muir, D.C.G. (2011): Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food chain: Lichen - Caribou - Wolf. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8665-8673.
- Naidu, R. (2015): AFFF contaminated soil and water: risks, remedial options. Vortrag. https://www.parliament.vic.gov.au/images/stories/committees/enrc/Fiskville_training_college/transcripts/Presentations/Ravi_Naidu_Presentation.pdf (31.07.2018)
- NGWA (National Ground Water Association) (2017): Groundwater and PFAS: State of Knowledge and Practice <https://www.ngwa.org/what-is-groundwater/groundwater-issues/Groundwater-and-PFAS>. (05.04.2018).
- Niu, J. Lin, H., Gong, C., Sun, X. (2013): Theoretical and experimental insights into the electrochemical mineralization mechanism of perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14341-14349.
- NTP (2016): Systematic review of immunotoxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA) or perfluorooctane sulfonate (PFOS). National Toxicology Program. https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/about_ntp/monopceerrvw/2016/july/draftsystematicreviewimmunotoxicityassociatedpfoa_pfos_508.pdf.

- Nürenberg, G., Nödler, K., Scheurer, M., Lange, T.F. (2018): Weiterentwicklung und Validierung einer Methode zum spurenanalytischen Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphaten (PAP) im Boden unter Einbeziehung von Perfluoraktansulfonamidoethanol-basierten Phosphateestern (SAmPAP). DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe.
- Ochoa-Herrera, V., Field, J.A., Luna-Velasco, A., Sierra-Alvarez, R (2016): Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Environ Sci Process Impacts* 18, 1236-1246.
- Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., Somogyi, A., Jacobsen, N.E., Wysocki, V.H., Field, J.A. (2008): Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* 42 (9), 3260-3264
- OECD (2008): SIDS Initial Assessment Profile -Ammonium Perfluorooctanoate & Perfluorooctanic Acid. <http://webnet.oecd.org/hpv/ui/handler.axd?id=c4b4700f-48f3-4aca-b6a7-6606b1a4fa48> (08.12.2019).
- OECD (2014): OECD Portal on Perfluorinated Compounds. <http://www.oecd.org/ehs/pfc/> (10.04.2018).
- OPEC-Systems (2018a): OPEC Downhole Foam Fractionation (DFF). https://opecsystems.com/files/OPEC_Systems_PFAS_Solutions.pdf
- OPEC-Systems (2018b): https://opecsystems.com/files/SAFF_brochure.pdf
- Pan, G., Jia, C., Zhao, d., You, C., Chen, h., Jiang, G. (2009): Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments. *Environmental Pollution* 157, 325-330.
- Plumlee, M.H., Larabee, J., Reinhard, M. (2008): Perfluorochemicals in water reuse. *Chemosphere* 72, 1541-1547.
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H. (2006): Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 40, 32-44.
- Qu, Y., Zhang, C., Li, F., Chen, J., Zhou, Q. (2010b): Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water Research* 44, 2939-2947.
- Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B. (2014a): Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. *Water Res.* 50, 318-340.
- Rahman, S.M., Eckelman, M.J., Onnis-Hayden, A., Gu, A. Z. (2014b): Environmental sustainability assessment of technologies for removal of contaminants of emerging concern. *Proceedings of the Water Environment Federation* 16, 6455-6469.
- Rattanaoudom, R., Visvanathan, C., Boontanon, S. K. (2012): Removal of concentrated PFOS and PFOA in synthetic industrial wastewater by powder activated carbon and hydrotalcite. *Journal of Water Sustainability* 2, 245-258.
- Regenesis. (2017). PlumeStop® Liquid Activated Carbon™. <https://regenesis.com/eur/remediation-products/plumestop-liquid-activated-carbon/>.
- Rippen, G. (2014): Umweltchemikalien: Eigenschaften, Vorkommen, Wirkung, Literatur, Grenz- und Richtwerte, Losebl.-Ausg., Ecomed, Landsberg/Lech, 2. Aufl. (Stand 2014).

- RIVM (2017a): Onderzoek naar indicatieve waterkwaliteitsnormen voor stoffen in de GenX-technologie. Briefrapport 2017-0045. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2017-0045.pdf>.
- RIVM (2017b): Water quality standards for PFOA. A proposal in accordance with the methodology of the Water Framework. Rodriguez-Freire, L., Abad-Fernandez, N., Sierra-Alvarez, R., Hoppe-Jones, C., Peng, H., Giesy, J.P., Snyder, S., Keswani, M. (2016): Sonochemical degradation of perfluorinated chemicals in aqueous film-forming foams. *Journal of Hazardous Materials* 317, 275-283.
- Rodriguez-Freire, L., Balachandran, R., Sierra-Alvarez, R., Keswani, M. (2015) Effect of sound frequency and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Journal of Hazardous Materials* 300, 662-669.
- Ross, I., J. Hurst, J. Miles, E. Houtz, J. McDonough and J. Burdick. (2017). Remediation of poly- and perfluoro alkyl substances: Developing remediation technologies for emerging challenges. Proceedings of the Fourth International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies, Battelle, Miami. May 22-25, 2017.
- Ruffing, D. Ryan, C. Wagner, M. Kuhn, J. (2013): In-situ remediation using soil mixing. *Geo-Strata - Geo Institute of ASCE*, Vol. 17, No.4, 46-52.
- Russel, M.H., Berti, W.R., Szostek, B., Buck, R.C. (2008): Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils *Environ. Sci. Technol.* 42, 800-807.
- Savitz DA, Stein CR, Elston B, Wellenius GA, Bartell SM, Shin HM, Vieira VM, Fletcher T (2012 Aug.): Relationship of perfluorooctanoic Acid exposure to pregnancy outcome based on birth records in the mid-ohio valley. In: *Environ Health Perspect* 120(8): 1201-1207.
- Silva, J.A.K., Martin, W.A., Johnson, J.L., McCray, J.E. (2019): Evaluating air-water and NAPL-water interfacial adsorption and retention of perfluorocarboxylic acids within the vadose zone. *Journal of Contaminant Hydrology* 223, 103472.
- Schaefer, C.E., Andaya, C., Urriaga, A. McKenzie, E.R., Higgins, C.P. (2015): Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs). *Journal of Hazardous Materials* 295, 170-175.
- Senevirathna, S.T., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Harada, H., Shivatoki, B.R., Okamoto, R. (2010): A comparative study of sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and nonion-exchange polymers. *Chemosphere* 80, 647-651.
- Somborn-Schulz, A. Bruzzano, S., Fastabend, A., Moehle, E. (2012) Perfluor-ad: new biosorbents for the purification of an aqueous media contaminated with PFC. Fraunhofer Umsicht, Oberhausen. Poster. <https://www.umsicht.fraunhofer.de/content/dam/umsicht/de/dokumente/pressemitteilungen/2012/120110-poster-pft-en.pdf> (08.08.2018).
- Song, Z., Tang, H. Wang, N., Zhu, L. (2013): Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system. *Journal of Hazardous Materials* 262, 332-338.
- Soriano, A., Gorri, D. Urriaga, A. (2017): Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the NF concentrate. *Water Research* 112, 147-156.

- Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Failing, K., Georgii, S., Brunn, H. (2009): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57(2), 289-98.
- Stahl, T., Riebe, R.A., Falk, S., Failing, K., Brunn, H. (2013): Long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perfluoroalkyl substances (PFASs) and the carry-over from soil to plants: results of a pilot study. *J. Agric. Food Chem.* 61, 1784-1793.
- Stewart, R., Clark, C., Kirk, J., Elsworth, J., Lawrence, C. (2018): Immobilization of AFFF-contaminated soil using activated carbon and aluminium hydroxide. Poster.
https://static1.squarespace.com/static/5c5503db4d546e22f6d2feb2/t/5c7338b8e79c704c50ca2cb8/1551055033395/Z096-01_-_RemBind_-_Poster_-_FLUOROS_2015.pdf
- Szabo, J., Hall, J., Hall, J., Magnuson, M., Panguluri, S., Meiners, G. (2017): Treatment of perfluorinated alkyl substances in wash water using granular activated carbon and mixed media. USEPA Office of Research and Development, EPA/600/R-17/175.
- Tang, J., Zhang, Y., Zha, Y., Li, X., Fan, S. (2017): Oxalate enhances desorption of perfluorooctane sulfonate from soils and sediments. *Water Air Soil Pollut.* 228-462.
- Teng, H. (2012): Overview of the development of the fluoropolymer industry. *Appl. Sci.* 2, 496-512.
- TGD (2011): Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report -2011-055, Guidance Document No. 27 (2011) 1-203.
- Transport Canada (2016): Per- and polyfluorinated alkyl substances. Field sampling guidance.
- Trautmann, A., Schell, H., Schmidt, K., Mangold, K., Tiehm, A. (2015): Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater. *Water Science and Technology* 71, 1569-1575.
- Tseng, N., Wang, N., Szostek, B., Mahendra, S. (2014): Biotransformation of 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) by a wood-rotting fungus. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4012-4020.
- Umweltbundesamt (UBA) (2020), Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen – Abschlussbericht, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2020-07-13_texte_137-2020_handbuch_pfas.pdf.
- Universität Bern (2016), Verwertungs- und Entsorgungsverfahren. http://www.rohstoff.unibe.ch/rohstoff/uploads/media/ausbildung/PDF%20Altlastenkurs%202016/22_Eiermann2016Bern1.pdf
- Urriaga, A., Fernández-González, C., Gómez-Lavín, S., Ortiz, I. (2015): Kinetics of the electrochemical mineralization of perfluorooctanoic acid on ultrananocrystalline boron doped conductive diamond electrodes. *Chemosphere* 129, 20-26.
- US EPA (2009): Long-chain perfluorinated chemicals (PFCs) action plan.
https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/pfcs_action_plan1230_09.pdf (16.04.2018).
- VDZ gGmbH (2015): Einsatz alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess, Technischer Bericht A-2015/0117-2.
- Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2008) Enhancement of Perfluorooctanoate and Perfluorooctanesulfonate Activity at Acoustic Cavitation Bubble Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* 112(43), 16850-16857.

- Vecitis, C.D., Wang, Y., Cheng, J., Park, H., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2010): Sonochemical degradation of perfluorooctanesulfonate in aqueous film-forming foams. *Environ Sci Technol* 44(1), 432-438.
- Vestergren, R., Cousins, I. T., Trudel, D., Wormuth, M., Scheringer, M. (2008): Estimating the contribution of precursor compounds in consumer exposure to PFOS and PFOA. *Chemosphere* 73(10), 1617-1624.
- Vierke, L., Berger, U., Cousins, I.T. (2013): Estimation of the acid dissociation constant of perfluoroalkyl carboxylic acids through an experimental investigation of their water-to-air transport. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11032-11039.
- Vierke, L., Möller, A., Klitzke, S. (2014): Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions. *Environmental Pollution* 186, 7-13.
- Wagner, A., Raue, B., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F.T. (2013): Determination of absorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1295, 82-89.
- Wang, F., Lu, X., Li, X-y., Shih, K. (2015): Effectiveness and mechanisms of defluorination of perfluorinated alkyl substances by calcium compounds during waste thermal treatment. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5672-5680
- Wang, Z., Cousins, I.T. (2015): Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. *Environment International* 75, 172-79.
- Wang, Z., Goldenmann, G., Tugran, T., McNeil, A., Jones, M. (2020): Per- and polyfluoroalkylether substances: identity, production and use. Nordic Working Paper prepared for the Nordic Council of Ministers.
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K. (2013): Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAAs) and their potential precursors. *Environment International* 60, 242-248.
- Wang, N., Szostek, B., Mahendra, S. (2014): Biotransformation of 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) by a wood-rotting fungus. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4012-4020.
- Wang, Z., DeWitt, J. C., Higgins, C. P., Cousins, I. T. (2017). A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environ. Sci. Technol.* 51, 2508-2518.
- Watanabe, N., Takemine, S., Yamamoto K., Haga Y., Takata M. (2016). Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA and PFOS sorbed onto granular activated carbon (GAC). *J Mater Cycles Waste Manag*, 18, 625-630.
- Weber, A., Barber, L.B., LeBlanc, D.R., Sunderland, E.M., Vecitis, C.D. (2017): Geochemical and hydrologic factors controlling subsurface transport of poly- and perfluoroalkyl substances, Cape Cod, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4269-4279.
- Woodard, S., Berry, J., Newman, B. (2017): Ion exchange resin for PFAS removal and pilot test comparison to GAC. *Remediation Journal* 27, 19-27.

- Woudneh, M.B., Chandramouli, B., Hamilton, C., Grace, R. (2019): Effect of sample storage on the quantitative determination of 29 PFAS: Observation of analyte interconversions during storage. *Environ. Sci. Technol.* 53, 21, 12576-12585.
- Xiao, L., Ling, Y., Alsbaiee, A., Li, C., Helbling, D.E., Dichtel, W.R. (2017): β -Cyclodextrin polymer network sequesters perfluorooctanoic acid at environmentally relevant concentrations. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 7689–7692.
- Xiao, X., Ulrich, B. A., Chen, B., & Higgins, C. P. (2017): Sorption of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) relevant to aqueous film-forming foam (AFFF)-impacted groundwater by biochars and activated carbon. *Environm. Sci. Technol.*, 51, 6342-6351.
- Yamada, T., Taylor, P. (2003): Laboratory scale thermal degradation of PFOS and related precursor. University of Dayton Research Institute. Final Report
- Yamada, T., Taylor, P. Buck, R. Kaiser, M. Giraud, R. (2005): Thermal Degradation of Fluorotelemer Treated Articles and Related Materials. *Chemosphere* 61, 974-984.
- Yang, B., Han, Y. Yu, G., Zhuo, Q., Deng, S., Wud, J., Zhang, P. (2016): Efficient removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by electrocoagulation using iron electrode. *Chemical Engineering Journal* 303, 384-390.
- Yao, Y., Sack, T.U., Volchek, K, Brown, C.E. (2015) PFC-contaminated soil and its remediation strategies: A review. *Proceedings of the 38th AMOP Technical Seminar. Environment Canada, Ottawa, ON, 314-339.*
- Yu, Q., Deng, S., Yu, G. (2008): Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer sorbents. *Water Research* 42, 3089-3097.
- Yu, Q., Zhangk, S., Deng, J., Huang, G., Yu, G. (2009): Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluoro-octanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study." *Water Resources* 43: 1150-1158.
- Zaggia, A., Conte, L., Falletti, L. Fant, M., Chiorboli, A. (2016): Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants. *Water Research* 91, 137-146.
- Zeilmaker, M.J., Fragki, S., Verbruggen, E.M.J., Bokkers, B.G.H., Lijzen, J.P.A. (2018): Mixture exposure to PFAS: A Relative Potency Factor approach. Hrgb.: RIVM: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu. [http://nl.sitestat.com/rivm/rivm-nl/s?2018-0070&ns_type=pdf&ns_url=\[http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0070.pdf\]](http://nl.sitestat.com/rivm/rivm-nl/s?2018-0070&ns_type=pdf&ns_url=[http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0070.pdf]).
- Zhang, K., Huang, J., Yu, G., Zhang, Q., Deng, S., & Wang, B. (2013). Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling. *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6471-6477.
- Zhao, H., Guan, Y., Zhang, G., Zhang, Z., Tan, F., Quan, X., Chen, J. (2013): Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by wheat (*Triticum aestivum* L.) plant. *Chemosphere* 91, 139-144.
- Zhi, Y. (2017): Sorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) by natural and anthropogenic carbonaceous sorbents. McGill University, Department of Civil Engineering and Applied Mechanics, Montreal, Quebec, Canada, PhD-Thesis.

- Zhi, Y., Liu, J. (2015): Sorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous sorbents: Effect of carbon surface chemistry. *Environ Pollut.* 202, 168-176.
- Zhi, Y., Liu, J. (2016): Surface modification of activated carbon for enhanced sorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions. *Chemosphere* 144, 1224-1232.
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, j., He, H. (2016): Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science* 123, 239-258.
- Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, J., & Yu, G. (2011). Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode. *Environm. Sci. Technol.* 45, 2973-2979.
- Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, j., Wang, B., Zhang, t., Yu, G. (2012): Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 77, 17-22.
- Zhou, Q., Pan, G., Shen, W. (2013): Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and Cr(VI) on organo mont-morillonite: influence of solution pH and uptake mechanism. *Adsorption* 19, 709-715.

Arcadis Schweiz AG a réalisé ce rapport au mieux de ses capacités professionnelles et conformément aux principes généralement admis. Les résultats et les conclusions du rapport d'experts sont basés sur les informations dont disposait Arcadis Schweiz AG au moment de la rédaction du rapport. Ces constatations et conclusions ne peuvent être transposées sans vérification à des conditions futures.

