



Développement d'une méthode d'extraction des PFAS sur les sols et analyse par
UHPLC-HRMS

Aix Marseille Université | Institut Pythéas

MASTER GEE, Parcours GeMEVA finalité AEDP



Rapport de **BOUASSEL Yasmine**

Stage effectué à l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
et au Laboratoire de Chimie de l'Environnement

Encadré par

Annabelle Austruy

Anne Piram

Maelys Dijoux

Table des matières

Liste des abréviations	5
1. Introduction	6
2. Synthèses bibliographiques	7
2.1. Définition des PFAS.....	7
2.2 Sources des PFAS.....	8
2.3. Réglementation des PFAS au niveau international et local.....	9
2.4. Toxicité des PFAS.....	9
2.5. Méthode d'extraction et d'analyse des PFAS.....	11
3. Matériels et méthodes	14
3.1 Campagne de prélèvement.....	14
3.1.1 Présentation du site atelier.....	14
3.1.2 Plan et méthode d'échantillonnage.....	15
3.1.3. Prétraitement des échantillons.....	17
3.2 Développement de la méthode d'extraction.....	18
3.2.1. Réactifs et Matériels.....	18
3.2.2. Protocole d'extraction.....	19
4. Résultats et discussion	23
4.1. Rendement d'extraction.....	23
4.2. Teneurs en PFAS dans les sols du site atelier.....	29
5. Conclusion et perspectives	31
6. Bibliographie	32
7. Liste des annexes	34
Résumé	46
Abstract	46

Remerciements

*A l’Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, à ma tutrice de stage, **Annabelle Austruy**, pour m’avoir offert cette opportunité et pour m’avoir accueillie tous les jours dans la bonne humeur. A toute l’équipe de l’IECP « Mathilde, Sandra, Carole, Coraline, Audrey, Julien, Gautier, Maxime et Phillippe ».*

*Je remercie chaleureusement toute l’équipe du LCE pour leur accueille et leur collaboration et ma seconde tutrice de stage **Anne Piram**. Je souhaite adresser une gratitude particulière à **Maelys Dijoux** pour son accompagnement et son expertise qui m’ont beaucoup aidé à la réalisation de ce travail.*

Je remercie tous les doctorants et les stagiaires du LCE pour tous les moments qu’on a partagés et pour leur soutien moral, je leurs souhaite une belle continuation.

*Enfin, merci à **Mme Malleret** et aux membres du jury de ma soutenance pour leur disponibilité, et pour avoir accepté d’évaluer ce rapport en faisant partie du jury.*

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Résumé des différentes techniques d'extraction et d'analyse des PFAS relevées dans la bibliographie.....	12
Tableau 2 : Liste des échantillons collectés sur le stade de Brotillon, Oullins-Pierre-Bénite..	18
Tableau 3 : Liste des réactifs et solutions utilisés.....	20
Tableau 4 : Essais de solvant d'extraction.....	21
Tableau 5: Temps de rétention des molécules cibles, transitions MRM de la méthode et étalons internes correspondants.....	22
Tableau 6 : Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille PFAS - Test 1..	25
Tableau 7 : Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille PFAS - Test 2..	25
Tableau 8 : Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille PFAS - Test 3..	26
Tableau 9 : Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille PFAS - Test 4..	28
Tableau 10: Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille PFAS - Test 5.30	
Tableau 11 : Somme des concentrations (ng/g MS) des 48 PFAS et nombre de congénères quantifiés pour chaque point de prélèvement répartis sur le site atelier.....	30

Liste des Figures

Figure 1 : Exemple de molécules PFAS.....	8
Figure 2 : Représentation schématique des différentes voies possibles de contamination humaine aux PFAS en fonction de leur production et utilisation.....	9
Figure 3 : Pathologies suspectées d'être induites par la toxicité des PFAS chez l'humain.....	11
Figure 4 : Localisation du site atelier et de l'usine Arkema à Oullins-Pierre-Bénite.....	15
Figure 5: Carte d'échantillonnage des zones d'étude A et B décrites sur le site atelier.....	17
Figure 6 : Préparations des échantillons avant analyse, ajouts des étalons internes.....	21
Figure 7 : Rendement d'extraction de six molécules représentatives des différentes familles de PFAS avec trois solvants distincts.....	27
Figure 8 : Effet matrice de six molécules représentatives des différentes familles de PFAS avec trois solvants distincts.....	27
Figure 9 : Rendement d'extraction de six molécules représentatives de différentes familles de PFAS avec et sans élution.....	29
Figure 10 : Effet matrice de six molécules représentatives de différentes familles de PFAS avec et sans élution.....	29

Liste des abréviations

Ac. a: acide acétique

AC-AM : Acéate d'ammonium

ACN : acétonitrile

AFFF : Agent Formant un Film Flottant

CEC : Capacité d'échange cationique

CIRC : Centre international de recherche sur le cancer

ECHA : Agence européenne des produits chimiques

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

Hz : Hertz

LC-ESI-MS/MS : Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Mass Spectrometry

MATISSE : Multi-scale PFAS conTaminAtion Study in induStrial arEas

MeOH : Méthanol

MRM : Multiple Reaction monitoring

OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques

PEHD : Polyéthylène haute densité

PFAS : PolyFluorinated Alkyl Substances

PP : Polypropylène

REACH : Enregistrement, évaluation et autorisation des substances chimiques

SPE : Solid-Phase Extraction

UNEP : Programme des Nations Unies pour l'environnement

1. Introduction

Les PFAS sont une classe de composés organiques synthétiques très stables utilisés dans une grande variété d'applications industrielles et commerciales (Estil et al., 2022).

Ils sont produits de manière industrielle à partir des années 1940 aux Etats-Unis, et ont connu un second essor dans les années 1960 avec le développement de l'AFFF, une mousse filmogène aqueuse utilisée pour l'extinction des incendies. Par la suite, leurs utilisations à travers le monde n'ont cessé de s'accroître en raison de leurs multiples propriétés extrêmement intéressantes (Mureau, 2023). L'Agence européenne des produits chimiques, ECHA, estime que 4,5 millions de tonnes ont été émises en 30 ans dont 75 000 tonnes uniquement en 2020 (ECHA, 2025).

Les PFAS connus sous le nom de « Forever Chemicals » sont devenus une problématique environnementale majeure d'aujourd'hui. Ces polluants suscitent de plus en plus d'inquiétudes du fait de leur impact sur la santé et les écosystèmes, associés à leur extrême persistance dans l'environnement s'expliquant par la très grande stabilité de la liaison carbone-fluor (Lauverjat, 2022).

Les premiers cas de pollution par les PFAS ont été identifiés dans les années 1990, aux États-Unis (Wang et al., 2023). Environ 17 000 sites contaminés sont recensés (Schneider, 2023), peuvent être cités comme pays les plus concernés l'Allemagne, la Suède, la Belgique, la Norvège, les Pays-Bas et la France avec le scandale de Oullins-Pierre-Bénite.

Le projet MATTISSE est porté par un consortium multidisciplinaire qui regroupe le LCE et l'IMBE de Aix-Marseille Université, l'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP), la Fondation ERG et la société ERG-ABO. Ce projet s'inscrit dans une démarche « One Health » en visant à documenter les effets des PFAS sur l'Homme et les écosystèmes. Face au manque de données relatives au niveau de contamination de l'environnement en PFAS et aux conséquences induites par ces contaminations en termes de toxicité, le projet MATTISSE veut apporter des connaissances sur les niveaux d'exposition des zones très anthropisées de Fos-Berre et du sud lyonnais. Ainsi, ces objectifs sont (i) la réalisation d'un état des lieux de la nappe phréatique de la Crau et des eaux potables, (ii) la caractérisation des niveaux de contamination atmosphérique des deux zones par biosurveilliance lichenique, (iii) la mise en

place d'une étude multi-matrice généralisée (eaux de surface/nappe, sols, air, biote) sur des sites ateliers d'une zone de production (Oullins-Pierre-Bénite) et d'une zone d'utilisation (Fos-Berre) des PFAS et (iv) une évaluation des effets sur la santé animale et humaine (MATTISSE, 2023-2026).

Le travail présenté dans ce rapport a pour objectif d'acquérir des données sur les niveaux de contamination en PFAS dans les sols du site atelier de Oullins-Pierre-Bénite. Il comprend une contribution au travail de terrain (prélèvements sol/eau/biote) et au développement analytique en laboratoire (pré-traitement, extraction et analyse des échantillons).

2. Synthèses bibliographiques

2.1. Définition des PFAS

Les composés per- et poly-fluoroalkylés, appelés plus communément perfluorés ou PFAS (Per and PolyFluorinated Alkyl Substances en anglais) constituent une famille chimique complexe regroupant près de 4500 composés distincts (Lauverjat, 2022).

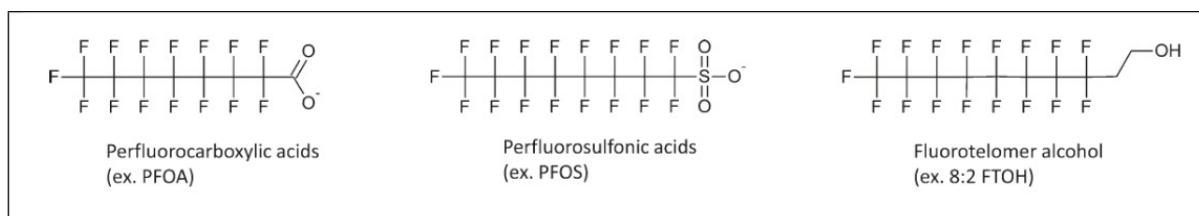


Figure 1 : Exemple de molécules PFAS

Selon l'Organisation de coopération et de développement économiques à travers le Programme des Nations Unies pour l'environnement (OCDE/UNEP), les PFAS sont en général des molécules constituées d'une succession d'atomes de carbone plus ou moins longue, linéaire, ramifiée ou cyclique, et qui contient au moins un groupement fluoré, soit méthyle ou méthylène, saturé et complètement fluoré (Figure 1) (Djambou, 2025).

Ce sont des substances chimiques synthétiques, qui peuvent repousser l'eau (hydrophobe) mais aussi les huiles et les graisses (oléophobe). Ils sont omniprésents dans l'environnement

intérieur et extérieur, chez la faune sauvage et dans les tissus et les fluides corporels humains partout dans le monde (Mancini, 2021).

2.2 Sources des PFAS

Les PFAS, exclusivement d'origine anthropique, sont utilisés de manière importante par l'industrie a partir des années 1950 et dans divers produits de consommation pour leur durabilité (INERIS, 2022). Les PFAS se retrouvent alors dans de nombreuses utilisations : galvanisation, mousses anti-incendie, revêtements antiadhésifs, tissus imperméables, cosmétiques en particulier waterproof, dispositifs médicaux, pesticides (en tant qu'agent actif ou agent inactif aidant à la stabilisation de la substance active) (Figure 2) (Gaillard et al., 2024).

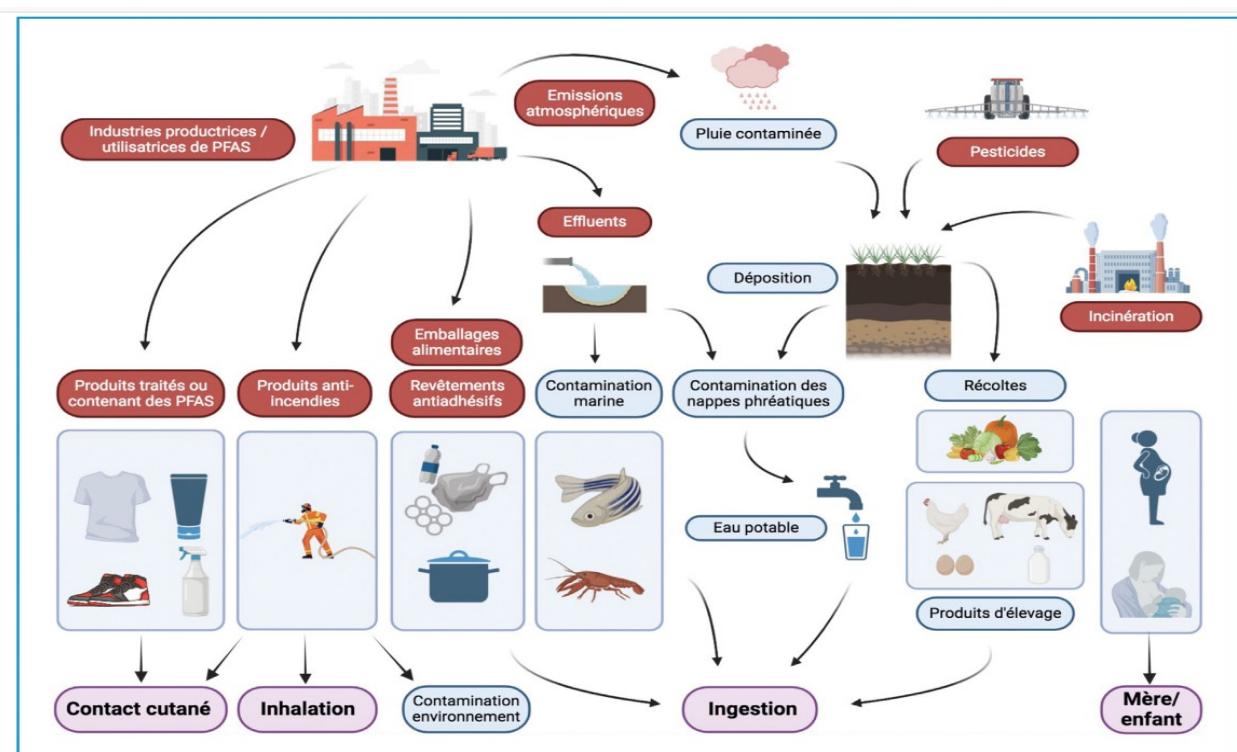


Figure 2 : Représentation schématique des différentes voies possibles de contamination humaine aux PFAS en fonction de leur production et utilisation (Gaillard et al., 2024)

2.3. Réglementation des PFAS au niveau international et local

A l'échelle internationale

La Convention de Stockholm s'applique sur les 152 pays qui ont approuvé la convention, interdisant trois types de PFAS dans le monde (PFOS en 2009, PFOA depuis 2020 et PFHxS en 2022) (Ostrum, 2025).

Union Européenne

De nouvelles mesures au titre du règlement **REACH** ont été adoptées en restreignant l'utilisation de l'acide undécafluorohexanoïque (PFHxA) et des substances apparentées au PFHxA (ECHEA, 2025).

Par ailleurs, à travers la Directive Cadre sur l'eau, les États membres doivent prendre les mesures nécessaires avant le 12/01/2026 pour garantir que les eaux destinées à la consommation humaine respectent les seuils suivants établis pour les PFAS par **la directive européenne 2020/2184**:

- 0,5 µg/l pour le paramètre « Total PFAS » ;
- 0,1 µg/l pour le paramètre « Somme des 20 PFAS » détaillée en Annexe 1 (INERIS, 2025).

En France

L'Assemblée Nationale a adopté un texte réglementant la production et l'utilisation des PFAS le 20 février 2025 avec une mise en application à partir de 2026. La mesure clé de la proposition est d'interdire la fabrication, l'importation et la vente de certains produits contenant des PFAS. Il vise 3 catégories de biens de consommation : les farts de ski, les cosmétiques, et les textiles d'habillement, y compris les chaussures (Ostrum, 2025).

2.4. Toxicité des PFAS

Selon des travaux récents, les PFAS ont un impact sur le système hormonal et immunitaire et sont associés à des risques chroniques pour la santé. En effet, ces substances sont considérées comme des perturbateurs endocriniens susceptibles d'être liés à des problèmes

de développement foetal, à des atteintes hépatiques, à des désordres du cholestérol ainsi qu'à une augmentation du risque de certains cancers (Figure 3). Le CIRC (Centre international de recherche sur le cancer) a classé le PFOA comme cancérogène avéré (groupe 1) et le PFOS comme cancérogène possible (groupe 2B) (Gaillard et al., 2024).

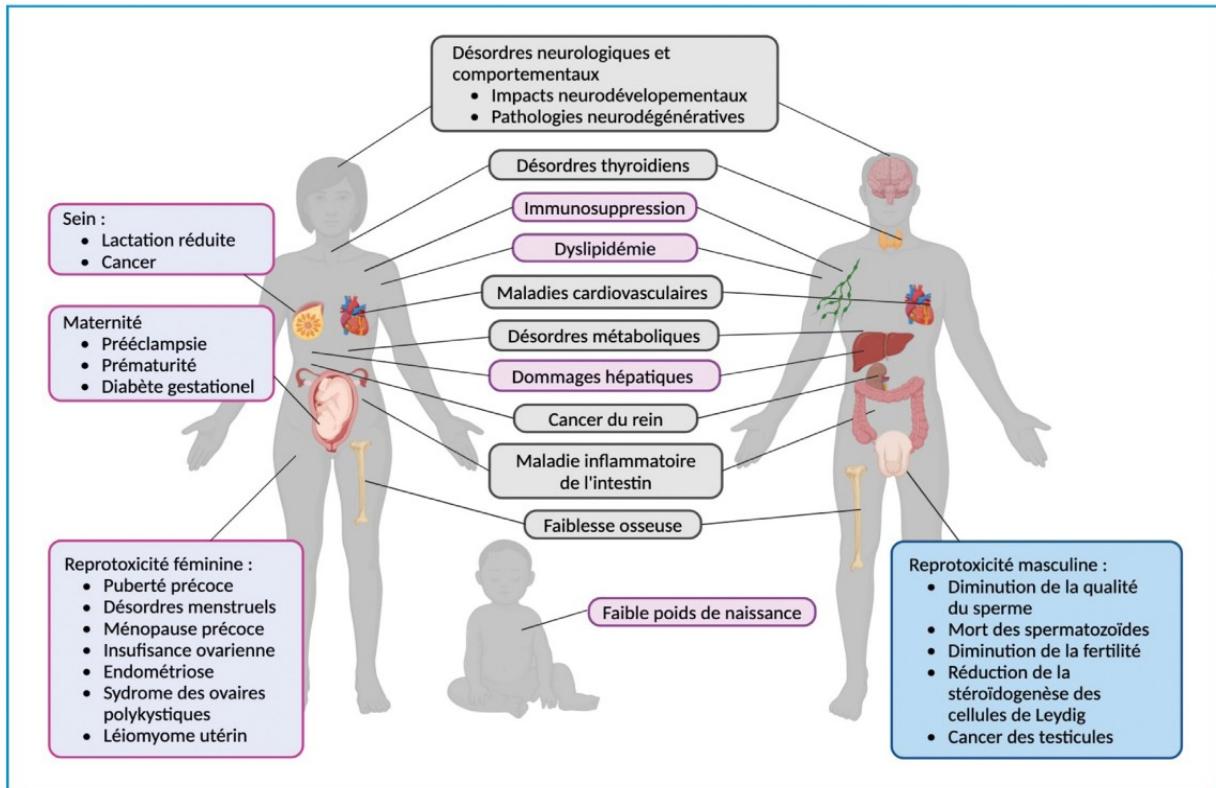


Figure 3 : Pathologies suspectées d'être induites par la toxicité des PFAS chez l'humain
(Gaillard et al., 2024)

2.5. Méthode d'extraction et d'analyse des PFAS

Le Tableau 1 résume l'ensemble des travaux bibliographiques réalisés concernant les méthodes d'extraction et de purification des PFAS.

Tableau 1 : Résumé des différentes techniques d'extraction et d'analyse des PFAS relevées dans la bibliographie

Article	Matrice	Molécules ciblées	Extraction	Purification	Analyse	Référence
Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge	Sédiment	PFCs	Ajout de 2,5 ml de méthanol puis sonication pendant 10 min ensuite centrifugation et récupération des surnageants de deux réplicats et acidification avec H ₂ O 1 % Ac.a 9:1	Purification sur une cartouche SPE C18 puis évaporation et reconstitution avec le solvant final MeOH : NH ₄ OH à 0,01 %	LC-ESI-MS/MS (triple quad Sciex API 3000), colonne analytique C18 (40x2,1 mm, 5 µm), phase mobile NH ₄ OAc aqueux (2mM) et MeOH	(Higgins et al., 2005)
Optimization of extraction methods for comprehensive profiling of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam impacted soils	Sol	PFNA, PFOA, PFHpA, PFHxA, PFePA, PFBA, PFOS, PFHpS, PFHxS, PFBS	Ajout de 2,5 mL de méthanol contenant 0,1 % d'hydroxyde d'ammonium, suivi d'une sonication pendant 30 minutes à 35 °C. L'échantillon est ensuite agité pendant 2 heures, puis centrifugé à 5000 rpm pendant 5 min. Les surnageants sont ensuite récupérés pour les trois réplicats.	Purification sur une cartouche ENVI-CARB (25 mg dans tube 2 mL) + centrifuge 5 min à 15000 rpm	LC-ESI-MS/MS (Triple quad), colonne analytique Zorbax Eclipse XCB-C18 50x4,6 mm 1,8 µm, colonne de garde Eclipse XDB-C18 4,6x12,5mm, 5 µm + Pré-colonne Zorbax SB C18 avant mélangeur phase mobile (MeOH à 10 mM AC-AM et H ₂ O à 10 mM AC-AM)	(Houtz et al., 2013)
Determination of Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in Sediments by QuEChERS Extraction and HPLC-MS/MS	Sédiment	PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFPS, PFHxS, PFHpA, PFHpS, PFOA, PFOS, PFNA, PFOSA, PFNS, PFDA, PFDS, PFuDA, PFDoA, PFTDA, PFTeDA	Pesez 2 g de sédiment séché dans un récipient en polypropylène et ajoutez des étalons internes marqués par isotope. Ajoutez 10 ml d'eau dé-ionisée et mélangez au vortex. Ajoutez 10 ml d'acétylène acidifié (1 % d'ac a.) à la suspension et mélangez au vortex. Ajoutez les sels d'extraction (1,5 g d'acétate de sodium et 2 g deMgSO ₄) à l'échantillon et vortexez pendant 1 minute. Centrifuger les échantillons pendant 5 min à 4000 tr/min.	Transférer 8 à 9 ml du surnageant d'acétonitrile dans un tube de nettoyage roQ QuEChERS PSA/C18 dSPE (référence KS0-8926) et vortexer pendant une minute. Centrifuger les tubes dSPE pendant 10 min à 3000 tr/min.	HPLC-MS/MS, colonne analytique Gemini® 3 µm C18, 100 x 3 mm, pré-colonne Gemini® 3 µm C18, 100 x 3 mm, phase mobile (A : H ₂ O,2 mM AC-AM / B : méthanol)	(Estil et al., 2022)

Rapport d'analyse sur des prélèvements de sol et de poussières collectés à proximité de la plateforme industrielle de Pierre-Bénite (69)	Sol et poussière	PFOS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, 6:2 FTSA.	<p>1 g de sol est placé dans un tube en (PP) et dopé avec 20 µL d'une solution contenant les étalons internes à une concentration de 100 pg/µL. Le tube est complété avec 10 mL d'une solution d'acide acétique à 1 % et mis dans un bain à ultra-sons pendant 60 min à 15 °C.</p> <p>Après centrifugation à 4000 rpm pendant 2 min, le surnageant est récupéré dans un autre tube en PP de 50 mL. Le tube de départ est alors extrait avec 2,5 mL d'une solution méthanol/ac a. à 1 % (90:10 v/v), ensuite mis dans un bain à ultra-sons pendant 60 min à 15 °C avant d'être centrifugé. Les surnageants de deux réplicats sont additionnés.</p>	<p>Purification sur une cartouche SPE de type Strata X-AW® 200 mg/6 mL (Phenomenex, France), conditionné au préalable avec 6 mL de méthanol à 0,1 % vol. de NH₄OH, puis 6 mL de méthanol et enfin 6 mL d'eau ultrapure. Après dépôt du surnageant, la cartouche est ensuite rincée avec 5 mL d'un mélange eau/méthanol (60:40, v/v) et séchée sous vide pendant 45 min. Les PFAS sont élusés en deux fois avec d'abord 2 mL de méthanol à 0,1 % vol. de NH₄OH et ensuite avec 2 mL d'un mélange dichlorométhane/2-propanol (70:30 ; v/v) contenant 0,1 % vol.</p>	<p>UHPLC-MSMS, colonne analytique Acquity® BEH C18, 2,1x50 mm, 1,7 µm, une colonne de garde (Acquity® BEH C18, 2,1x5 mm, 1,7 µm), phase mobile (mélange 90:10 (v/v) eau/méthanol contenant de l'acéate d'ammonium à 2 mM et une solution pure de méthanol), Le débit est de 0,65 mL/min.</p>	(ANSES, 2022)
Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants	Sédiment	PFHS, PFBS, PFOSA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTDA, PFHxDA, PFOcDA, PFOA, 8:2 FTUCA, 8:2 FTCA	<p>Prendre 100 mg de sédiment et rajouter (7,5 puis 1,7), (Ac a. et MeOH : Ac a. à 1 % (90:10). L'extrait a ensuite été soumis à un traitement par bain à ultrasons pendant 20 min pour chaque solvant. L'opération est répétée trois fois pour optimiser l'extraction ainsi les surnageants des triplicats sont additionnés.</p>	<p>Une purification a été réalisée sur une cartouche SPE Oasis HLB (60 mg, 3 mL), suivie d'une étape d'évaporation de l'extrait et d'une reconstitution dans 1 mL de solvant. Enfin, une filtration sur membrane en nylon (0,2 µm) a été effectuée avant l'injection.</p>	<p>HPLC-ESI-MS/MS, colonne analytique Betasil C18 (50x2 mm, 5 µm), phase mobile MeOH et 2 mM NH₄OAc, volume d'injection 10 µL.</p>	(Sinclair and Kannan, 2006)

Optimization of extraction methods for comprehensive profiling of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam impacted soils	Sol	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFPs, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFDoS, PFECHS, FOSA, MeFOSA, EtFOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, 4:2 FtS, 6:2 FtS, 8:2 FtS, 10:2 FtS, 6:2 FTUA, 8:2 FTUA et 10:2 FTUA, (4:3 FTCA, 5:3 FTCA, 7:3 FTCA, FHxSA et 3:3 FTCA	1 g de sol a été pesé dans des tubes en PP de 15 ml. Les échantillons ont été soumis à trois cycles séquentiels d'extraction par solvant. Le cycle consistait en l'ajout de 4 mL de méthanol contenant 400 mM d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), suivi d'une étape de vortex à grande vitesse de 0,5 min, d'une étape d'ultrasonication de 10 min et d'une centrifugation (5000 tr/min, 5 min), les surnageants des triplicats sont recombinées.	Pour le nettoyage. À cette fin, des cartouches de graphite ENVI-Carb (250 mg/6 mL) ont été insérées dans un collecteur d'extraction en phase solide (SPE) et rincées avec 5 mL de MeOH. L'extrait a ensuite été transféré dans la cartouche, Une fois l'extrait transféré et élué le tube et la cartouche sont rincé avec 1mL de MeOH et rajouté a l'eluat puis reconcentré jusqu'a 5ml de volume	UHPLC-HRMS, colonne analytique Thermo Hypersil Gold aQ (100 mm x 2,1 mm, granulométrie de 1,9 μm), La colonne de garde (Thermo Hypercarb, 20 mm x 2,1 mm, granulométrie de 7 μm), La phase mobile aqueuse (A) est de l'eau HPLC avec 0,1 % de HCOOH (v/v) et la phase mobile organique (B) est de l'ACN avec 0,1 % de HCOOH (v/v). Débit est fixé à 0,55 mL/min.	(Munoz et al., 2018)
Perfluorinated Chemicals in Sediments, Lichens, and Seabirds from the Antarctic Peninsula — Environmental Assessment and Management Perspectives	Sédiment	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFTA, PFBS, PFHxS PFOS, PFDS, PFOSA	10 g de poids humide ont été ajoutés à des tubes à centrifuger en polypropylène de 50 mL et enrichis avec une solution de dopage de substitution interne (360 ng de 13C2 PFOA, 120 ng de 13C2 PFDA, 120 ng de 13C2 PFDoA et 120 ng de 13C4 PFOS). Après 20 min, 10 mL d'ac a. à 0,1 % dans du MeOH ont été ajoutés et les échantillons ont été extraits sur une table d'agitation pendant 16 h.	Après extraction et centrifugation, 1 mL a été pipeté dans un flacon Ependorf de 1,5 mL contenant 25 mg de charbon actif. Le flacon a ensuite été centrifugé pendant 30 min à 14 000 tr/min. 300 μL de surnageant ont été prélevés et mélangés à 300 μL d'eau et 50 μL d'une solution de récupération à 20 ppb, puis centrifugés à nouveau pendant 15 min à 14 000 tr/min.	LC-MS/MS, colonne analytique C18 (40x2,1 mm, 5 μm), pré-colonne C18, phase mobile NH_4OAc aqueux (2mM) et MeOH, volume d'injection 100 μL .	(Alava et al., 2015)

3. Matériels et méthodes

3.1 Campagne de prélèvement

3.1.1 Présentation du site atelier

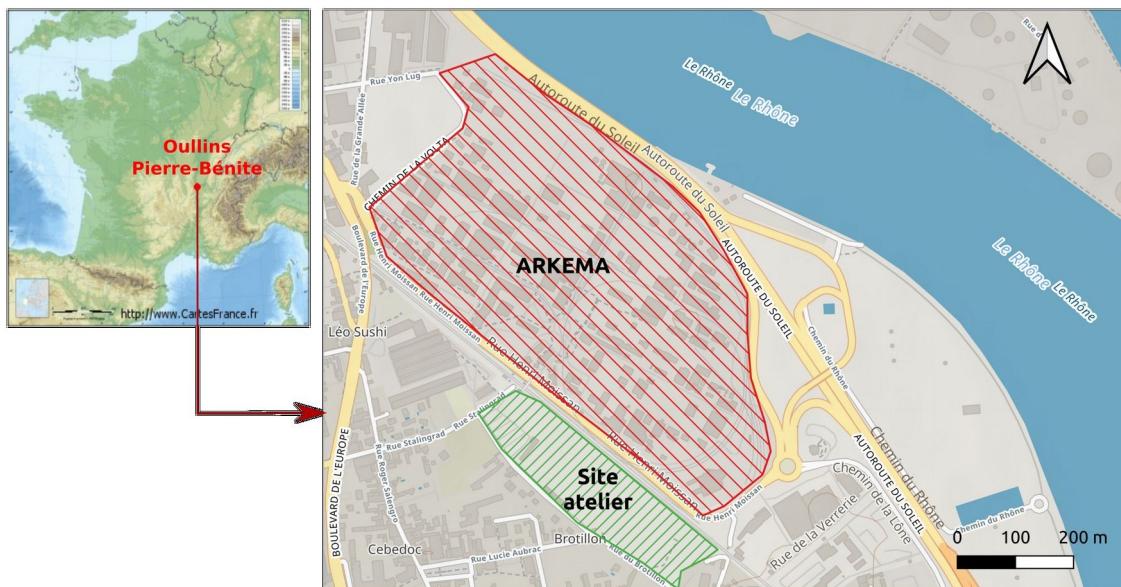


Figure 4 : Localisation du site atelier et de l'usine Arkema à Oullins-Pierre-Bénite

La zone d'échantillonnage se situe au stade du Brotillon, localisé à Oullins-Pierre-Bénite au sud-ouest de Lyon (Figure 4), à proximité immédiate du site SEVESO seuil haut de l'usine Arkema. Implantée sur la rive droite du Rhône, la zone d'étude couvre une superficie d'environ 37 000 m², correspondant à la parcelle cadastrale 0205C.

Cette zone se trouve sur les formations géologiques suivantes :

- Une formation d'alluvions fluviatiles modernes sablo-caillouteuses et polygéniques. L'épaisseur des alluvions est comprise entre 21 m à Saint-Fons pour atteindre de manière graduelle 35 m vers Givors.
- Le substratum des alluvions est constitué de granit ou de grès fins à ciment calcaire pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres.

La nappe alluviale se situe à une profondeur de 5 m sous la surface du sol (Ramboll, 2023).

Ancienne zone humide comblée par des remblais dans les années 50-60, les terrains de sport ont été installés à partir de 1969. Proche de l'autoroute A7 et du Rhône, en bordure d'une

zone densément peuplée, il accueille de nombreux groupes scolaires et plusieurs clubs de sport (football, athlétisme). Ainsi, le site regroupe un terrain de sport enherbé et un terrain en synthétique, une piste d'athlétisme, une aire de sauts, une aire de lancer, une salle de musculation et une aire de jeux/pique-nique.

Ce secteur a été spécifiquement choisie en raison de son exposition directe aux rejets industriels, notamment aux substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) dont une unité de production est localisée au sud-ouest du site industriel.

3.1.2 Plan et méthode d'échantillonnage

Le site d'étude a été subdivisé en deux zones distinctes d'échantillonnage, A et B. Celles-ci sont composées d'un terrain relativement plat avec une végétation herbacée dominée par les graminées (ray-grass, dactyle, agrostis, ...), les légumineuses (trèfle, vesce) et les composés (pissenlit, paquerette, ...).

Au total, 12 échantillons de sols de surface ont été prélevés à la tarière manuelle entre 0 et 12 cm de profondeur (Figure 5). Sur la zone A, deux transects espacés de 30 m ont été réalisés avec 4 points de prélèvements par transect répartis tous les 30 m. Sur la zone B, 4 prélèvements aléatoires ont été effectués. Une masse brute d'environ 700 g de sol a été prélevée pour chaque point, puis homogénéisée sur le terrain avant conditionnement dans des flacons propres et étiquetés et conditionnés à 4 °C.

Pour déterminer la répartition des PFAS dans le profil de sol, un carottage avec une sondeuse geoprobe (Geoprobe 7822DT) a été opéré sur chaque zone A et B jusqu'à 4,8 m de profondeur. La description des profils de sol et des différents horizons identifiés dans chaque carottage est proposée en Annexe 2. L'ensemble des horizons de sol caractérisés dans les différents horizons ont été prélevés pour analyse. Au total, 8 échantillons d'horizons de sol ont été prélevés, 4 par carottage. Sur le terrain, ils ont été homogénéisés et conditionnés en suivant la même procédure que pour les échantillons de surface.

Pour compléter les prélèvements de sol, 12 échantillons de végétaux ont été collectés dans la zone d'étude, dans le but d'évaluer la bioaccumulation des PFAS. Pour se faire, deux espèces végétales ont été sélectionnées :

- Une graminée (Poaceae), le ray-grass (*Lolium perenne*, RGF et RGR) : plante métallophyte tolérante couramment rencontrée sur les friches industrielles et très présente sur le site d'étude avec un recouvrement supérieur à 25 %.
 - Une composée (Asteraceae), le pissenlit (*Taraxacum officinale*, CPF et CPR) : plante pionnière vivace comestible bien représentée aussi sur la zone d'étude.

Pour chaque espèce, 3 prélèvements ont été réalisés au point A6, A7 et B4 (Figure 5), les racines et feuilles ont été séparées. Environ 100 g de biomasse fraîche ont été prélevés pour chaque compartiment végétal. Les échantillons ont ensuite été conditionnés dans des sacs propres, étiquetés, puis conservés à 4 °C jusqu'au retour au laboratoire.

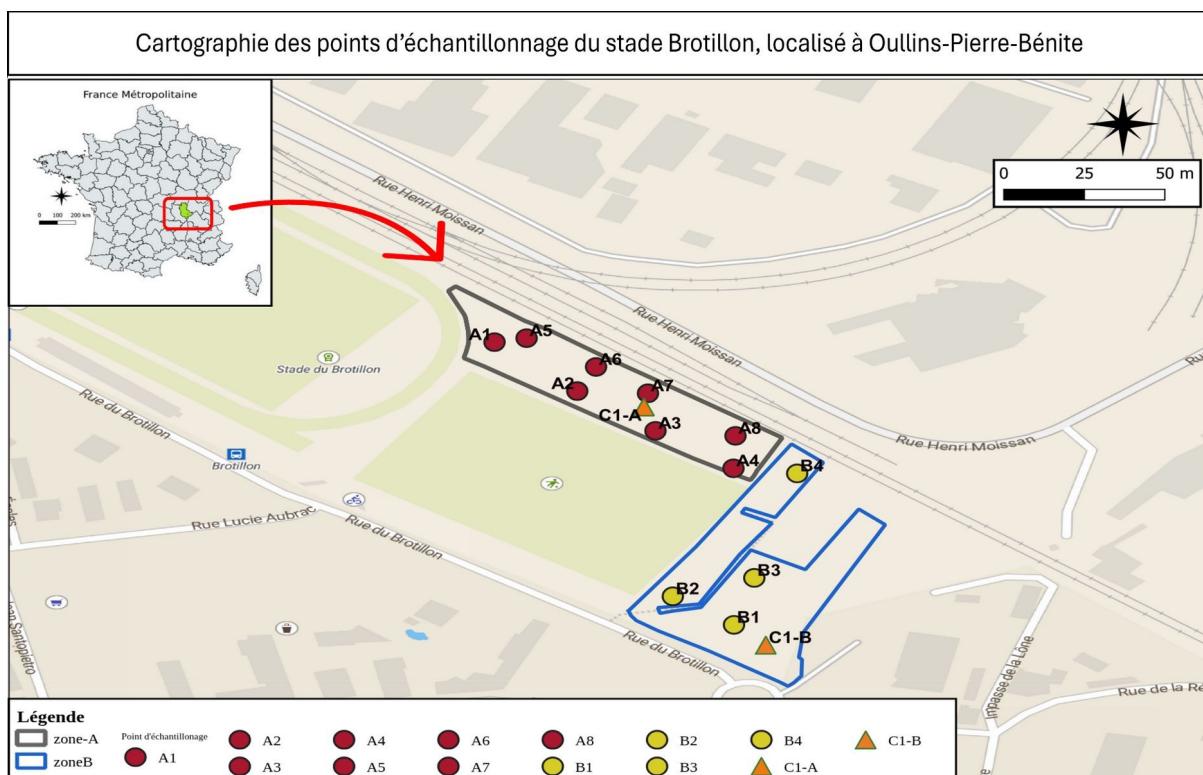


Figure 5: Carte d'échantillonnage des zones d'étude A et B décrites sur le site atelier

Enfin, deux prélèvements d'eaux souterraines ont été réalisés en période de hautes eaux, l'un en amont du site Arkema (piézomètre PzH05), et l'autre en aval, dans la partie B de la zone d'étude (piézomètre PzH01) (Annexe 3). Ces prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une pompe statique, puis conditionnés dans des flacons en polyéthylène haute densité (PEHD) d'un litre. Les flacons ont préalablement été rincés trois fois avec l'eau de

prélèvement pour éviter toute contamination croisée. Une solution de stabilisation d'acétate d'ammonium (25 g/L) a été ajoutée avec un volume de 4 mL par flacon à l'aide d'une micropipette, conformément au protocole analytique pour la préservation des PFAS.

Le nombre d'échantillons et le matériel utilisé pour chaque matrice sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Liste des échantillons collectés sur le stade de Brotillon, Oullins-Pierre-Bénite

Matrice	Nombre d'échantillons	Matériel utilisé	Date de prélèvement
Eaux souterraine	2 piézomètres PZHS07 et PZHS01	Pompe péristaltique, sonde multi-paramètres, flacons de 1L en PEHD, micropipette, solution de stabilisation, gants en nitrile	26/03/2025
Sols	12 sols de surface	Tarière manuelle, bacs en acier, pèle et flacons en PEHD, sac en PE, balance de terrain, mètre, piquets en bois, plaques en aluminium, gants en nitrile	26/03/2025
	2 carottes * 4 horizons	Carotteur mécanique (geoprob7822DT), liner en PVC, plaques en aluminium, gants en nitrile	27/03/2025
Végétaux	12 échantillons, 2 espèces et 2 tissus (F+R)	Couteau en céramique, sacs en PE, plaques en aluminium, gants en nitrile	26/03/2025

3.1.3. Prétraitement des échantillons

À leur arrivée au laboratoire de l'IECP, les échantillons d'eaux souterraines ont été directement transférés au Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE) pour être analysés sans étape préalable.

En revanche les échantillons sols et végétaux ont été immédiatement stockés à -30 °C afin de préserver leur intégrité jusqu'à leur pré-traitement. La première étape consistait à lyophiliser les échantillons de sol (-55 °C/0.035 mbar, Christ Alpha 1-4LD) jusqu'à une perte de poids inférieure à 5 % en 24 heures.

Après lyophilisation, Les sols sont tout d'abord homogénéisés afin de répartir uniformément les constituants, puis quartés en différentes fractions en fonction des analyses :

- Une fraction tamisée à 2 mm avec un tamis en acier pour l'analyse des PFAS, HAP et paramètres physico-chimiques (pH, capacité d'échange cationique CEC, carbone organique, azote total, salinité et granulométrie)
- Une fraction tamisée à 4 mm avec un tamis en acier pour les tests de lixiviation.

- Enfin une fraction, préalablement tamisée à 2 mm, est broyée en particules fines dans un mortier en agate pour l'analyse des métaux.

Après rinçage à l'eau ultra pure et passage au bain ultrason pour les racines, les végétaux (feuilles et racines) sont lyophilisés (-55 °C/0.035 mbar, Christ Alpha 1-4LD) puis broyés avec un broyeur à bille (type RESTSCH MM 400) équipé de billes et capsules en zirconium fonctionnant à une fréquence de 30 Hz/s pendant 90 secondes. La totalité des échantillons pré-traités est conditionnée dans des flacons en PEHD et conservée à -4 °C en attente des analyses. Seront analysés sur ces échantillons végétaux les PFAS, métaux et HAP.

3.2 Développement de la méthode d'extraction

3.2.1. Réactifs et Matériels

La méthode a été développée pour 48 PFAS. Pour cela, un mélange de 29 PFAS dans le méthanol a été acheté chez Accustandard (ISO 21675 R1), et 19 autres PFAS ont été achetés sous forme de solutions méthanoliques individuelles auprès de Wellington Laboratories, Accustandard et BCP.14 PFCAs, 16 PFSAs, 5 diPAPs, 7 FASAs et 3 FASAA, et autre (Tableau 3).

Sept PFAS marqués, issus de deux mélanges commerciaux (ES-5610A : ¹³C8-PFOA, ¹³C8-PFOS, d3- NMeFOSAA ; et ES-5632 : ¹³C3-HFPO-DA, ¹³C6-PFHxA, ¹³C9-PFDA, d5-NEtFOSAA) achetés chez CIL, ont été utilisés comme étalons internes (IS). Trois PFAS marqués (M8PFOA, M8PFOS, IS D3-N-MeFOSAA) ont été utilisés comme étalons de suivi d'extraction. La liste Complète des PFAS étudiés est présentée dans l'Annexe 4.

Tableau 3 : Liste des réactifs et solutions utilisés

Standard et réactifs	Formule Moléculaire	Caractéristique	Fournisseur
Acide formique	CH ₂ O ₂	≥ 85%	Ficher chemical
Acétate d'ammonium ULC/MS	C ₂ H ₇ NO ₂	≥98%	Biosolve Chimie
Méthanol ULC/MS	CH ₃ OH	≥99,9%	Biosolve Chimie
Eau UPLC	H ₂ O	≥99,9%	Biosolve Chimie
Hydroxyde de sodium	NaOH	≥98%	Sigma-Aldrich
Acide chloridrique	HCl	37%	VWR Chemicals
Sol CRM	/	/	Cambridge Isotope Laboratories CIL

Matériels

Cartouches Supelclean Envi-Carb™, volume de 3mL, fournie par Sigma-Aldrich.

Tubes coniques de centrifugation en PP, volume de 15mL, fournie par Fisher Scientific.

Viale LC en PP fournie par Agilent avec des bouchon en silicone

Agitateur Orbital Edmund Bühler GmbH®

Sonde ultrason de type Qsonica LLC Q125

Evaporateur TurboVap®

Centrifugeuse Hettich Lab Technology™ MIKRO 220R

(UHPLC-HRMS) de type SCIEX Triple Quad 7500

3.2.2. Protocole d'extraction

Les PFAS ont été extraits suivant un protocole développé sur une matrice lichen au sein du laboratoire LCE.

Le développement de l'extraction consiste à peser 1 g de sol dans deux tubes en polypropylène PP. Le premier va servir de blanc dopé avec les étalons de suivi d'extraction et le second est dopé avec une solution mélangée de 48 PFAS et 3 étalons interne d'extraction (M8PFOA, M8PFOS, IS D3-N-MeFOSAA) à une concentration de 0,5 ng/g tout en s'assurant de bien homogénéiser à l'aide d'un vortex. La durée d'équilibration de l'échantillon est d'une heure. Chaque échantillon est soumis à trois cycles d'extraction constitués de l'ajout de 3,33 mL de solvant d'extraction (soit 10 mL au total) suivi d'une étape d'agitation sur un agitateur orbital à 190 tr/min pendant 45 min puis de centrifugation à 4000 tr/min pendant

10 min. Le surnageant est récupéré à la micropipette et introduit dans un nouveau tube en PP. Le même process est répété deux fois et les extraits sont assemblés dans le même tube (environ 9,4 mL). Enfin vient l'étape de purification, 3mL d'extrait est purifié sur une cartouche graphite **ENVI-Carb**, L'éluat est récupéré dans un nouveau tube à essai en PP (environ 2,5 mL d'éluat) puis concentré sous flux combiné d'air comprimé et d'azote à 52 °C, jusqu'à obtention d'un volume résiduel de 1 mL. Ce concentrat est transféré dans un vial, le tube est rincé avec 500 µL de MeOH qui est ensuite rajouté à l'extrait puis évaporé jusqu'à atteindre un volume final de 800 µL (volume vérifié par pesée).

Dans le but d'optimiser le protocole d'extraction cinq tests sont mis en place, incluant la variation de type de solvant utilisé résumé dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Essais de solvant d'extraction

Nº tests	Solvant	Mode d'extraction	Élution après purification
Test 1	MeOH + 0,1 % NH ₄ OH	Agitation	/
Test 2	0,4 mol/L NaOH + MeOH	Agitation	/
Test 3	0,4 mol/L CH ₃ COONH ₄ + MeOH	Agitation	/
Test 4	0,4 mol CH ₃ COONH ₄ + MeOH	Sonication	Élution avec 1 mL et 3 mL

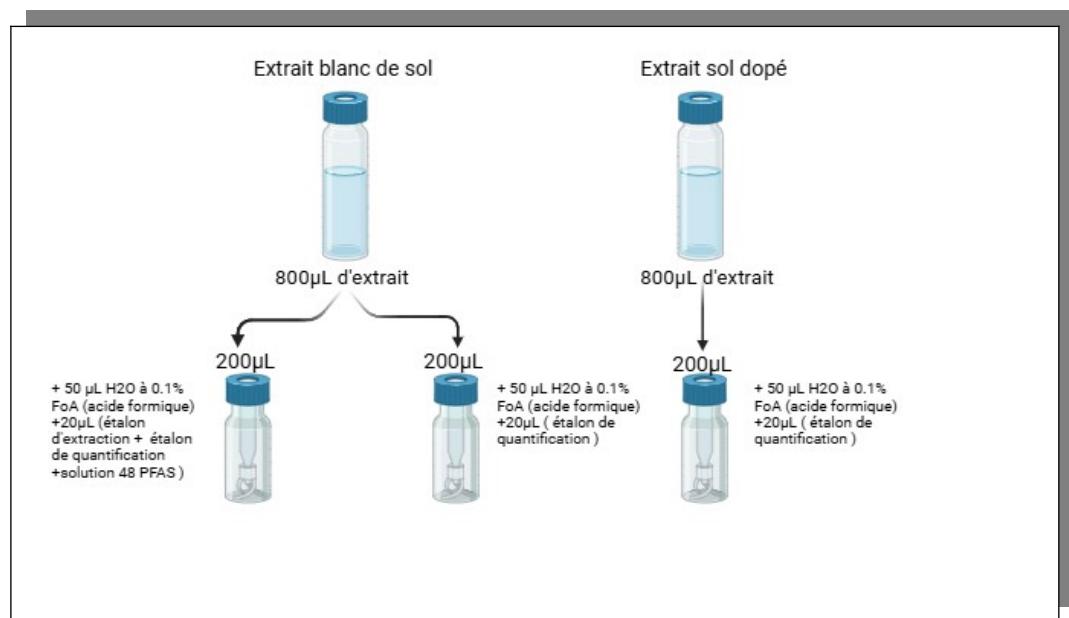


Figure 6 : Préparations des échantillons avant analyse, ajouts des étalons internes

(BioRender, 2025)

Le dernier test consistait à reproduire l'extraction en remplaçant l'agitation par une extraction assistée par sonication, à l'aide d'une sonde ultrason de type Qsonica LLC Q125, afin de choisir la meilleure méthode. La sonication est effectuée à une fréquence de 20 kHz pendant 15 min pour chaque cycle d'extraction. Le solvant utilisé est un mélange d'acétate d'ammonium et de méthanol. Après purification, l'élution de la cartouche SPE est réalisée avec 1 mL de ce même solvant. Avant analyses, les échantillons sont préparés selon le process résumé dans la Figure 6 pour obtenir un ratio final MeOH/H₂O de 80/20 à 0.1 % d'acide formique.

Tableau 5: Temps de rétention des molécules cibles, transitions MRM de la méthode et étalons internes correspondants

Acronyme	Temps rétention	Ion précurseur	Ion produit	Mode d'ionisation	IS
PFBA	4,043	212,9 → 169,0	212,9 → 19,0	ESI-	M5PFHxA
PFPeA	4,980	263,0 → 219,0	262,9 → 69,0	ESI-	M5PFHxA
PFBS	5,060	299,0 → 79,9	299,0 → 98,9	ESI-	M5PFHxA
4:2FTS	5,647	327,0 → 307,0	327,0 → 81,0	ESI-	M2 8:2 FTS
FBSA	5,747	298,0 → 77,9	298,0 → 64,0	ESI-	d-N-MeFOSA-M
M5PFHxA	5,771	318,0 → 272,7	/	ESI-	N/A
PFHxA	5,772	313,0 → 269,0	313,0 → 119,0	ESI-	M5PFHxA
HFPO-DA	5,980	284,9 → 168,9	284,9 → 185,0	ESI-	IS M3HFPO-DA 1
IS M3HFPO-DA 1	5,987	287,0 → 169,0	/	ESI-	N/A
N-MeFBSAA	6,085	370,0 → 282,9	370,0 → 219,0	ESI-	IS D5-N-EtFOSAA 1
PFHxS	6,360	399,0 → 79,9	399,0 → 98,9	ESI-	M5PFHxA
PFHpA	6,449	362,9 → 168,9	362,9 → 318,8	ESI-	M5PFHxA
DONA	6,512	376,9 → 250,9	376,9 → 84,9	ESI-	IS M3HFPO-DA 1
NMeFBSA	6,830	312,0 → 219,0	312,0 → 112,0	ESI-	d-N-MeFOSA-M
PFECHS	6,925	460,8 → 380,9	460,8 → 98,9	ESI-	IS D5-N-EtFOSAA 1
6:2FTS	6,968	427,0 → 407,0	427,0 → 81,0	ESI-	M2 8:2 FTS
PFHpS	6,996	448,8 → 79,9	448,8 → 98,9	ESI-	M5PFHxA
PFOA	7,031	413,0 → 169,0	413,0 → 219,0	ESI-	M5PFHxA
6:2FTAB	7,063	571,3 → 440,0	571,3 → 468,2	ESI+	IS D5-N-EtFOSAA 1
PFHxSA	7,186	398,0 → 78,0	398,0 → 64,0	ESI-	IS D5-N-EtFOSAA 1
PFOS	7,430	499,0 → 79,9	499,0 → 98,9	ESI-	M5PFHxA
M8PFOA	7,489	507,0 → 79,9	/	ESI-	M5PFHxA
PFNA	7,560	463,0 → 419,0	463,0 → 219,0	ESI-	M6PFDA
8:2FTUCA	7,744	457,0 → 343,0	457,0 → 393,0	ESI-	M6PFDA
8:2FTUCA MS3	7,744	180,0 → 210,0	/	ESI-	M6PFDA
9Cl-PF3ONS	7,751	531,0 → 351,0	531,0 → 35,0	ESI-	M6PFDA
PFNS	7,948	548,8 → 79,9	548,8 → 99,0	ESI-	M6PFDA
8:2FTS	7,959	527,0 → 507,0	527,0 → 81,0	ESI-	M2 8:2 FTS

M6PFDA	7,998	515,0 → 169,0	/	ESI-	N/A
PFDA	8,001	513,0 → 468,9	513,0 → 218,9	ESI-	M6PFDA
FOSAA	8,016	556,0 → 498,0	556,0 → 419,0	ESI-	IS D5-N-EtFOSAA 1
FOSA	8,220	498,0 → 78,0	498,0 → 64,0	ESI-	d-N-MeFOSA-M
N-MeFOSAA	8,280	570,0 → 419,0	570,0 → 483,0	ESI-	IS D5-N-EtFOSAA 1
M2 8:2 FTS	8,280	529,0 → 81,0	/	ESI-	N/A
PFDS	8,310	599,0 → 80,0	599,0 → 98,9	ESI-	M6PFDA
PFUnDA	8,390	563,0 → 268,9	563,0 → 319,0	ESI-	M6PFDA
IS D3-N-MeFOSAA 1	8,490	573,0 → 419,0	/	ESI-	IS D5-N-EtFOSAA 1
N-EtFOSAA	8,490	584,0 → 419,0	584,0 → 483,0	ESI-	IS D5-N-EtFOSAA 1
11Cl-PF3OUnDS	8,490	427,0 → 407,0	630,9 → 35,1	ESI-	M6PFDA
IS D5-N-EtFOSAA 1	8,490	589,0 → 531,0	/	ESI-	N/A
PFUnDS	8,630	649,0 → 79,9	649,0 → 98,9	ESI-	M6PFDA
PFDoDA	8,690	613,0 → 318,9	613,0 → 169,0	ESI-	M6PFDA
10:2 FTS	8,700	627,0 → 607,0	627,0 → 80,0	ESI-	M6PFDA
N-MeFOSA	8,860	512,0 → 219,0	512,0 → 169,0	ESI-	d-N-MeFOSA-M
d-N-MeFOSA-M	8,870	515,0 → 169,0	/	ESI-	N/A
PFDoDS	8,910	698,8 → 79,9	698,8 → 98,9	ESI-	M6PFDA
PFTrDA	8,980	663,0 → 618,9	663,0 → 318,9	ESI-	M6PFDA
6:2diPAP	9,070	789,0 → 79,0	789,0 → 443,0	ESI-	M4 8:2diPAP
N-EtFOSA 1	9,090	526,0 → 219,0	526,0 → 169,0	ESI-	d-N-MeFOSA-M
PFTrDS	9,180	749,0 → 80,0	749,0 → 99,0	ESI-	M6PFDA
PFTeDA	9,240	712,9 → 219,0	712,9 → 269,0	ESI-	M6PFDA
6:2/8:2diPAP	9,430	584,0 → 419,0	584,0 → 419,0	ESI-	M4 8:2diPAP
PFHxDA	9,650	812,9 → 768,8	812,9 → 218,9	ESI-	M6PFDA
PFPeS	9,730	348,7 → 79,9	348,7 → 98,9	ESI-	M5PFHxA
8:2diPAP	9,730	989,0 → 79,0	989,0 → 542,9	ESI-	M4 8:2diPAP
M4 8:2diPAP	9,740	993,0 → 97,0	/	ESI-	N/A
PFODA	10,010	912,9 → 868,9	912,9 → 219,0	ESI-	M6PFDA

L'ensemble des PFAS a été analysé par chromatographie liquide ultra-haute performance couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (UHPLC-HRMS) de type SCIEX Triple Quad 7500, équipée d'une interface d'ionisation par électrospray (ESI).

La chaîne chromatographique utilisée était un système Agilent 1290 Infinity. La séparation des composés a été réalisée sur une colonne analytique Luna Omega C18 (100 × 3 mm ; 3 µm PS), précédée d'une pré-colonne (UHPLC ZORBAX Eclipse Plus C18 2,1 × 5 mm 1,8 µm, Agilent). Une colonne délai Gemini C18 (50 × 3 mm ; 5 µm PS) a également été placée immédiatement après le mélangeur des phases mobiles pour décaler l'élution de la potentielle contamination provenant des phases mobiles.

La phase mobile A était constituée d'eau ULC/MS additionnée de 2 mmol d'acétate d'ammonium, et la phase mobile B de méthanol. Le débit était fixé à 0,6 mL/min, avec un volume d'injection de 100 µL, et la température de colonne maintenue à 40 °C.

La source d'ionisation électrospray a été chauffée à 350 °C, avec un voltage de -1500 V et en mode polarité négative. La détection des analytes a été réalisée à l'aide d'un photomultiplicateur, sur un temps d'analyse total de 15 min.

L'analyse quantitative des PFAS a été réalisée avec la méthode MRM (Multiple Reaction Monitoring). Dans ce mode, chaque composé cible est détecté par une transition ion précurseur / ion produit (Tableau 5), permettant une quantification sensible et sélective.

4. Résultats et discussion

4.1. Rendement d'extraction

Cette partie a pour objectif de présenter les résultats obtenus lors des différents tests d'extraction des PFAS et d'évaluer les rendements associés aux différents solvants testés sur les échantillons de sol. La discussion s'appuie sur les Tableaux et Figures qui suivent, afin d'interpréter les performances d'extraction observées et de développer le protocole optimal pour l'extraction des échantillons de sol collectés lors de la campagne.

Les Tableaux 5, 6 et 7 présentent, pour chaque famille de PFAS (Annexe 5), le nombre de composés par niveaux de rendement d'extraction, élevé (80-120 %), moyen (40-80 %) et faible (< 40 %). Ils présentent aussi l'effet matrice, (80-120 %) aucune interférence de la matrice, (< 80 %) suppression de signal, (> 120 %) amplification de signal en LC/MS/MS (formule de calcul en Annexe 6).

- **Premier test : extraction avec le méthanol à 0,1 % NH₄OH**

Le mélange MeOH + NH₄OH a donné des résultats satisfaisants (Tableau 6) que pour une partie des analytes. En effet, 41 molécules présentent un rendement moyen (40-80 %), tandis que 5 molécules affichent un rendement très faible (< 40 %). Les autres composés sont soit non détectés, soit faiblement extraits. Concernant l'effet de matrice, 32 composés sur 48

ne présentent aucune interférence (80–120 %), ce qui traduit une absence d'effet notable de la matrice pour la majorité des analytes.

Tableau 6 : Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille de PFAS - Test 1

Famille	Nombre de molécules	Rendement d'extraction MeOH+ NH ₄ OH			Effet matrice MeOH+ NH ₄ OH		
		80-120%	40-80%	<40%	<80%	80-120%	>120%
PFCAs	14	0	11	3	0	12	2
PFSAs	16	0	15	0	1	11	4
FASA	7	0	7	0	1	6	0
FASAA	3	0	2	0	0	0	2
PAP	5	0	3	2	1	1	3
AUTRE	3	0	3	0	0	2	1
Total	48	0	41	5	3	32	12

- **Second test : extraction avec 0,4 mol/L de NaOH dans du Méthanol**

Tableau 7 : Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille de PFAS - Test 2

Famille	Nombre de molécule	Rendement d'extraction MeOH+ NaOH			Effet matrice MeOH+ NaOH		
		80-120%	40-80%	<40%	<80%	80-120%	>120 %
PFCAs	14	2	9	2	7	7	0
PFSAs	16	0	16	0	2	14	0
FASA	7	1	6	0	2	4	1
FASAA	3	1	1	0	2	0	0
PAP	5	0	4	1	2	1	3
AUTRE	3	0	2	1	2	1	0
Total	48	4	38	4	17	27	4

Le mélange MeOH + NaOH a donné des résultats intermédiaires (Tableau 7), avec 4 molécules présentant un bon rendement et 38 composés ayant un rendement moyen. D'après la Figure 7, le 6:2 FTS montre une augmentation d'un facteur 1,2 et le NetFOSAA d'un facteur 1,3 avec ce mélange. Concernant l'effet matrice, 27 composés ne représentent aucune interférence tandis que 17 présentent un effet inférieur à 80 %, indiquant une suppression du signal. On suppose que le NaOH contribue à réduire l'effet matrice par

solubilisation. Toutefois, un inconvénient majeur de ce mélange est la formation de précipités qui nécessite une étape d'acétification après purification.

- **Troisième test : extraction avec 0,4 mol/L d'acétate d'ammonium dans le méthanol**

Le dernier mélange testé, MeOH-CH₃COONH₄, a permis une amélioration notable de l'extraction pour les six familles de composés étudiées (Tableau 8). Au total, 26 composés présentent un rendement satisfaisant (80-120 %). Comme l'illustre la Figure 7, une augmentation significative des signaux a été observée pour le PFNA, le 6:2 FTS, le NMeFBSA et le 8:2 DiPAP, avec des facteurs d'amplification respectifs de 2,2 ; 1,5 ; 1,3 et 1,4.

Concernant l'effet matrice (Figure 8), les résultats montrent que :

- ➔ 13 composés présentent une suppression du signal (< 80 %),
- ➔ 6 composés montrent une amplification du signal (> 120 %),
- ➔ 27 molécules ne présentent aucune interférence (80-120 %).

Tableau 8 : Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille de PFAS - Test 3

Famille	Nombre de molécule	Rendement d'extraction MeOH +AC-AM			Effet matrice MeOH +AC-AM		
		80-120%	40-80%	<40%	<80%	80-120%	>120%
PFCAs	14	9	2	1	4	10	0
PFSAs	16	9	4	1	4	8	3
FASA	7	3	3	1	2	5	0
FASAA	3	2	0	0	0	2	0
PAP	5	1	5	0	2	0	3
AUTRE	3	2	0	1	1	2	0
Total	48	26	14	4	13	27	6

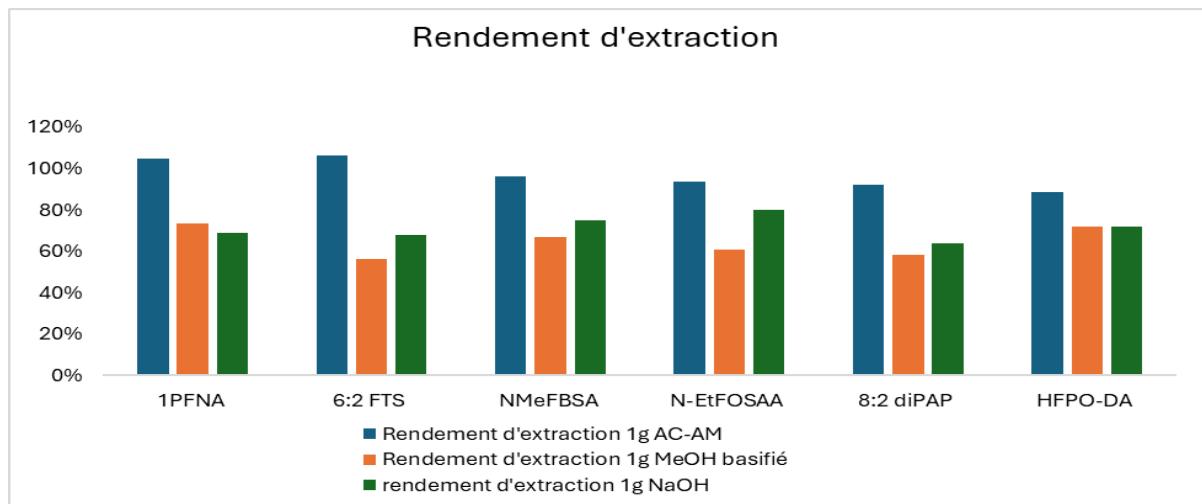


Figure 7 : Rendement d'extraction de six molécules représentatives des différentes familles de PFAS avec trois solvants distincts

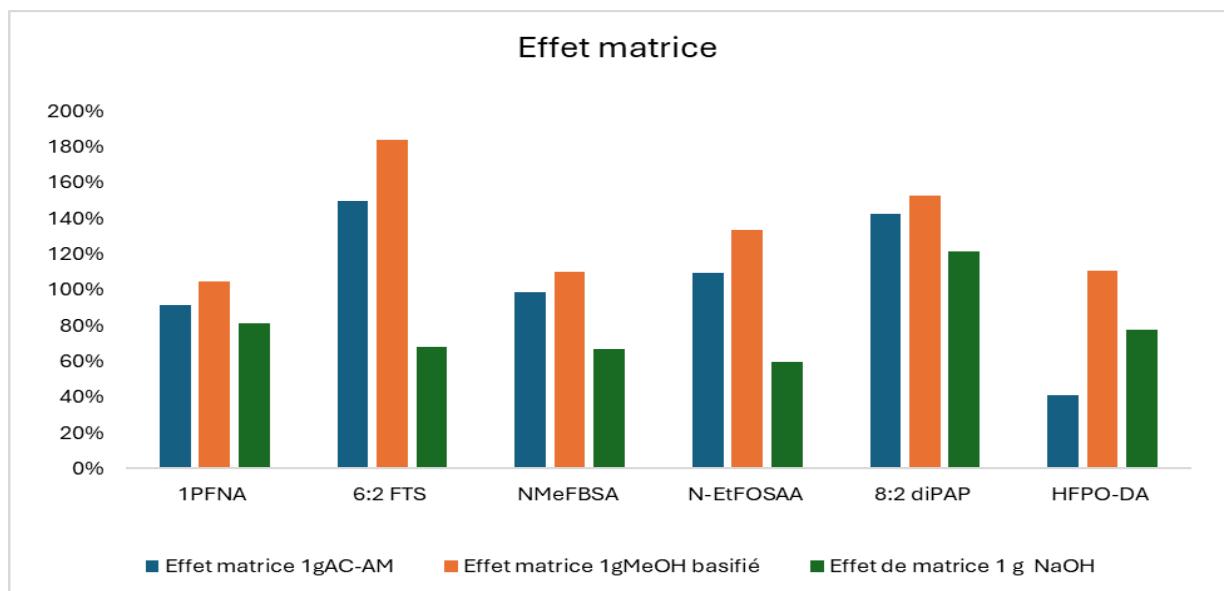


Figure 8 : Effet matrice de six molécules représentatives des différentes familles de PFAS avec trois solvants distincts

- **Quatrième test : extraction avec 0,4 mol/L d'acétate d'ammonium dans le méthanol avec une étape d'élution avec 1 ou 3 mL de solvant**

Tableau 9 : Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille de PFAS - Test 4

Famille	Nombre de molécule	Rendement d'extraction MeOH + AC-AM + 1mLAC-AM			Effet matrice MeOH + AC-AM + 1mLAC-AM			Rendement d'extraction MeOH + AC-AM + 3mL d'AC-AM			Effet matrice MeOH + AC-AM + 3mL d'AC-AM		
		80-120%	40-80%	<40%	<80%	80-120%	>120%	80-120%	40-80%	<40%	<80%	80-120%	>120%
PFCAs	14	10	0	1	2	12	0	9	0	1	2	12	12
PFSAs	16	12	0	1	1	11	6	13	3	0	1	9	9
FASA	7	6	0	1	1	6	0	4	2	0	1	6	6
FASAA	2	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2	2
PAP	6	5	1	0	1	1	5	4	1	1	1	0	0
AUTRE	3	3	0	0	0	2	0	3	0	0	0	3	3
Total	48	38	1	3	5	32	11	35	6	2	5	32	32

À la suite des trois expériences d'extraction et au regard des résultats obtenus, le mélange MeOH + CH₃COONH₄ apparaît comme le solvant le plus adapté pour récupérer un nombre important de molécules avec de bons rendements. Dans le but d'optimiser le protocole d'extraction, un essai d'élution a été mis au point afin de désorber un maximum d'analytes de la phase solide des cartouches de purification. Les résultats obtenus (Tableau 9 et Figure 9) montrent que l'ajout d'une étape d'élution avec 1 mL ou 3 mL de MeOH + CH₃COONH₄ permet d'améliorer significativement la récupération globale des composés. En effet, le nombre total de molécules récupérées avec un rendement supérieur à 80 % est passé de 26 sans élution à 38 avec élution, sans différence notable entre les deux volumes testés. Concernant l'effet de matrice (Figure 10), les résultats indiquent également très peu de variation entre les volumes de 1 mL et 3 mL, suggérant que l'augmentation du volume n'apporte pas de bénéfice significatif et que l'utilisation de 1 mL constitue une étape plus efficace.

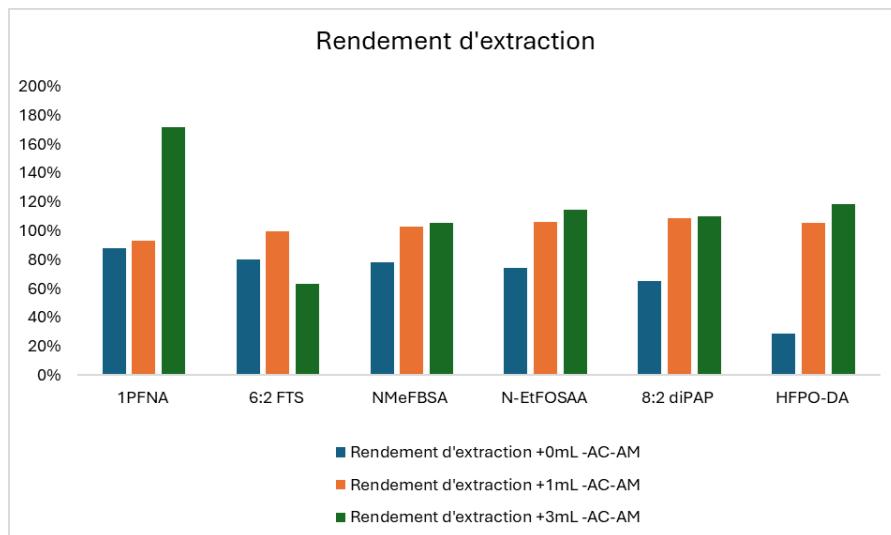


Figure 9 : Rendement d'extraction de six molécules représentatives de différentes familles de PFAS avec et sans élution

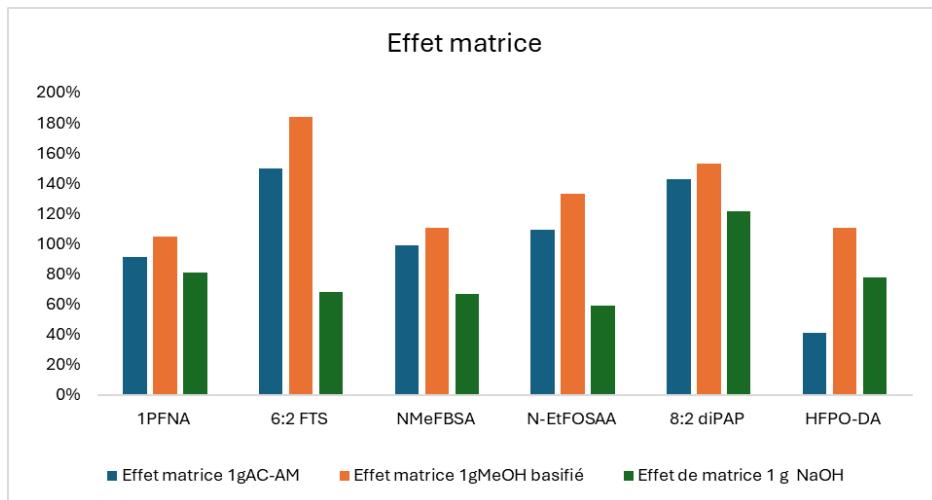


Figure 10 : Effet matrice de six molécules représentatives de différentes familles de PFAS avec et sans élution

- 5^{ème} test : comparaison rendements d'extraction obtenus par ultrasons ou agitation

En comparant l'extraction par agitation et par ultrason, le Tableau 9 montre que l'agitation offre de meilleures performances, avec 38 composés présentant un bon rendement (80-120 %) contre 32 composés pour l'ultrason. En revanche, l'ultrason est nettement plus rapide, 15 min × 3 contre 45 min × 3 pour l'agitation, ce qui représente un gain d'un facteur 3 sur le plan opératoire et qui justifie l'utilisation de l'ultrason dans la méthodologie développée.

Tableau 10: Classement rendements d'extraction et effet matrice par famille de PFAS - Test 5

	Nombre de molécule	Agitation			Ultrason		
		Rendement d'extraction	Effet matrice		Rendement d'extraction	Effet matrice	
Famille		80-120%	<80%	80-120%	>120%	80-120%	<80% 80-120% >120%
PFCA	14	10	2	12	0	9	3 6 5
PFSAs	16	12	1	11	6	10	5 7 4
FASA	7	6	1	6	0	5	0 7 0
FASAA	3	2	0	0	0	1	0 1 0
PAP	5	5	1	1	5	4	3 1 2
Autre	3	3	0	2	0	3	1 1 1
Total	48	38	5	32	11	32	12 23 12

4.2. Teneurs en PFAS dans les sols du site atelier

Tableau 11 : Somme des concentrations (ng/g MS) des 48 PFAS et nombre de congénères quantifiés pour chaque point de prélèvement répartis sur le site atelier

	Nombre de congénères quantifiés	Concentrations 48 PFAS (ng/g)		Nombre de congénères quantifiés	Concentrations 48 PFAS (ng/g)
A1	29	227,41	AH4	18	1,73
A2	29	244,90	AH5	13	0,12
A3	27	404,48	B1	28	103,55
A4	30	206,90	B2	28	143,04
A5	28	325,95	B3	24	182,71
A6	26	283,66	B4	32	159,19
A7	25	198,25	BH1	29	123,59
A8	29	346,05	BH2	27	9,01
AH1	24	328,83	BH3	17	12,93
AH3	12	0,64	BH4	19	2,49

Après les différents tests, le mode d'extraction est enfin mis au point et appliqué sur les 20 échantillons de la campagne de Oullins-Pierre-Bénite, les résultats sont résumés dans le Tableau 11.

Des niveaux élevés, supérieurs à 100 ng/g sur l'ensemble des sols de surface sont relevées sur le stade du Brotillon et confirme les premières études réalisées à Oullins-Pierre-Bénite sur les niveaux de contamination importants des sols (ANSES, 2022). Les plus fortes teneurs sont mesurées sur la parcelle A, avec un maximum en PFAS totaux enregistré au point A3 (404,5 ng/g). Les teneurs les plus importantes semblent ainsi se concentrer sur les points les plus proches du site.

La Figure 11 présente la répartition des congénères PFAS (ng/g MS) par famille (PFSAs, PFCA, FASA, FASAA, PAP) moyennée sur l'ensemble des sols de surface. On remarque que les PFCAs sont largement majoritaires sur tous les échantillons de surface du site. A noter que des teneurs plus élevées en PFNA et PFDA ont été mesurées dans les horizons inférieurs par rapport aux niveaux mesurés en surface.

L'évolution des concentrations avec la profondeur (Figure 12) met en évidence une réduction drastique des teneurs en PFAS dans les horizons inférieurs semblant indiquer une faible lixiviation des PFAS dans le profil de sol. Cependant, comme relevé précédemment, certaines familles de congénères PFAS sont plus concentrées en profondeur (PFNA et PFDA) ce qui pourrait suggérer une capacité de lixiviation pour ces composés et leur potentielle migration vers la nappe souterraine. De plus, dans l'horizon H3 du sondage B, une augmentation significative des concentrations est observée pouvant être la conséquence de remblais historiquement contaminés (Annexe 2) ou confirmer la capacité de transfert dans le profil de sol de certains composés PFAS.

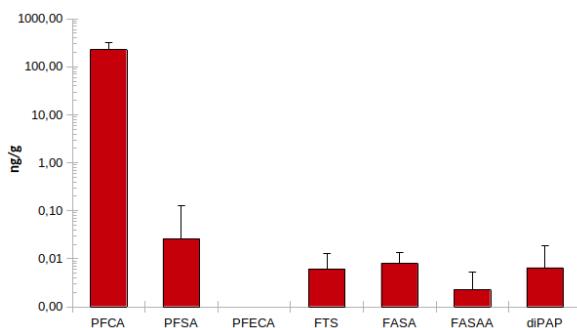


Figure 11 : Concentrations en ng/g de MS correspondant à la somme de PFAS par famille relevées en moyenne dans les sols de surfaces (échelle logarithmique - n=14)

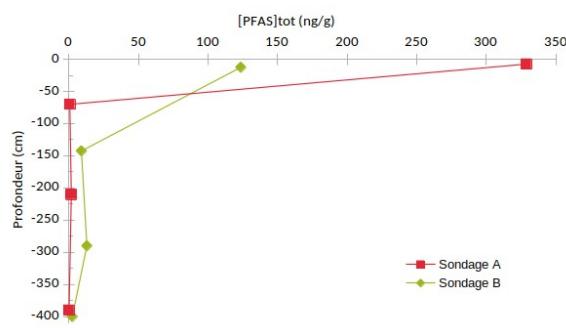


Figure 12 : Evolution des teneurs totales en PFAS avec la profondeur relevée dans le sondage A et B

5. Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était de mettre au point une méthode d'extraction et d'analyse des PFAS sur les matrices sol et végétaux par UHPLC/MS/MS.

Les différents tests réalisés ont permis d'évaluer l'efficacité de différents paramètres d'extraction. Les résultats montrent que le méthanol avec de l'acétate d'ammonium donne de meilleur rendement à savoir que 26 composés sur 48 ont des bons rendements (80-120%). L'étape d'élution après purification a amélioré le procédé et permis d'obtenir des rendements acceptables pour 38 composés PFAS. L'utilisation de la sonde ultrason a permis de réduire le temps ce qui a optimisé l'efficacité du protocole et à augmenter la reproductibilité des analyses.

L'utilisation de la cartouche de purification ENVI-Carb a permis d'améliorer la qualité des extraits de sol tous en réduisant l'effet matrice mais aussi a permis de récupérer le maximum d'analytes, ce qui montre le caractère indispensable de cette étape avant l'analyse.

Enfin l'application du protocole sur les échantillons de sol prélevés à Oullins-Pierre-Bénite a permis d'avoir une vision globale de la variation spatiale des PFAS dans le sol, dominé par la présence de la famille des PFCAs. Ces résultats montrent la persistance des PFAS dans le sol de surface et une faible capacité de lixiviation vers la nappe traduisant une pollution préoccupante, transférable et persistante à partir d'une source anthropique locale.

En perspective, l'analyse des PFAS dans les végétaux permettra de cibler les composés à forte capacité de bioaccumulation à suivre plus spécifiquement d'un point de vue sanitaire. Ce travail sera poursuivi pour effectuer une validation de la méthode d'extraction et d'analyse afin de garantir la fiabilité des résultats.

6. Bibliographie

AAP3TR MATISSE LCE 23-AMU-PMSE-02, n.d.

Accueil | Substitution des composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS) et des substances persistantes, mobiles et toxiques (PMT) [WWW Document], 2025. URL <https://substitution-perfluores.ineris.fr/fr> (accessed 9.2.25).

Alava, J.J., McDougall, M.R.R., Borbor-Córdova, M.J., Calle, K.P., Riofrio, M., Calle, N., Ikonomou, M.G., Gobas, F.A.P.C., 2015. Perfluorinated Chemicals in Sediments, Lichens, and Seabirds from the Antarctic Peninsula — Environmental Assessment and Management Perspectives, in: Laramendy, M.L., Soloneski, S. (Eds.), Emerging Pollutants in the Environment - Current and Further Implications. InTech. <https://doi.org/10.5772/60205>

ANSES_2022_Rapport d'analyse sur les PFAS(sols et poussières)_Pierre-Bénite_v1, n.d.

BioRender [WWW Document], n.d. URL <https://app.biorender.com/illustrations/canvas-beta/687e511a172fd0f12a41513a> (accessed 8.31.25).

Djambou, M.D., 2025. SUBSTANCES PERFLUOROALKYLÉES ET POLYFLUOROALKYLÉES DANS LES BIOSOLIDES - APPROCHES COMPARATIVES DE PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT EN EUROPE, AUX ÉTATS-UNIS, EN AUSTRALIE ET AU QUÉBEC.

Estil, S., Nelson, E., Krepich, S., 2022. Determination of Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in Sediments by QuEChERS Extraction and HPLC-MS/MS.

Events - ECHA [WWW Document], n.d. URL <https://echa.europa.eu/-/restriction-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances-pfass-under-reach> (accessed 8.30.25).

Gaillard, L., Bernal, K., Coumoul, X., Andréau, K., Blanc, E.B., 2024. Polluants éternels et contamination humaine : état des lieux et enjeux autour des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS). Cah. Nutr. Diététique 59, 349–361. <https://doi.org/10.1016/j.cnd.2024.10.003>

Higgins, C.P., Field, J.A., Criddle, C.S., Luthy, R.G., 2005. Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge. Environ. Sci. Technol. 39, 3946–3956. <https://doi.org/10.1021/es048245p>

Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A., Sedlak, D.L., 2013. Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil. Environ. Sci. Technol. 47, 8187–8195. <https://doi.org/10.1021/es4018877>

INERIS-2022-11, n.d.

Lauverjat, N., 2022. PFAS dans l'environnement.

Mancini, F., 2021. Effets trans-générationnels des composés perfluorés.

Munoz, G., Ray, P., Mejia-Avendaño, S., Vo Duy, S., Tien Do, D., Liu, J., Sauvé, S., 2018. Optimization of extraction methods for comprehensive profiling of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam impacted soils. Anal. Chim. Acta 1034, 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.046>

- Mureau, T., 2023. L'histoire des PFAS | Article | Eurofins Solutions Durables. URL <https://solutionsdurables.eurofins.fr/blog/lhistoire-des-pfas/> (accessed 8.30.25).
- Ostrum_AM_PFAS-2025, n.d.
- Plan d'action interministériel sur les PFAS, n.d.
- RAMBOLL_2023_Etude historique PFAS_Arkema, n.d.
- Schneider, A., 2023. PFAS contamination in Europe far more widespread than previously reported - Stockholm University [WWW Document]. URL https://www.su.se/english/news/pfas-contamination-in-europe-far-more-widespread-than-previously-reported-1.648934?utm_source=chatgpt.com (accessed 9.1.25).
- Sinclair, E., Kannan, K., 2006. Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1408–1414. <https://doi.org/10.1021/es051798v>
- Wang, Y., Munir, U., Huang, Q., 2023. Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soil: Sources, fate, and remediation. *Soil Environ. Health* 1, 100004. <https://doi.org/10.1016/j.seh.2023.100004>

7. Liste des annexes

Annexe 1 : Liste des 20 PFAS contrôlés par l'UE.....	35
Annexe 2 : Description des profils de sol relevés dans chaque carottage.....	36
Annexe 3 : Cartographie d'implantations des piézomètres à Oullins-Pierre-Bénite.....	38
Annexe 4 : Liste des PFAS analysés.....	39
Annexe 5 : Liste des PFAS par famille.....	44
Annexe 6 : Calcul du rendement d'extraction et de l'effet matrice.....	45

Annexe 1 : Liste des 20 PFAS contrôlés par l'UE

- ➔ Acide perfluorobutane sulfonique (PFBS)
- ➔ Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS) - également interdit par la Convention de Stockholm
- ➔ Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) - également interdit par la convention de Stockholm
- ➔ Acide perfluorooctanoïque (PFOA) - également interdit par la Convention de Stockholm
- ➔ Acide perfluorononanoïque (PFNA)
- ➔ Acide perfluorodecanoïque (PFDA)
- ➔ Acide perfluoroundécanoïque (PFUnA)
- ➔ Acide perfluorododécanoïque (PFDoA)
- ➔ Acide perfluorotridécanoïque (PFTrDA)
- ➔ Acide perfluorotétradécanoïque (PFTeDA)
- ➔ Acide perfluoropentadécanoïque (PFPeDA)
- ➔ Acide perfluorohexadécanoïque (PFHxDA)
- ➔ Acide perfluorodécybutanoïque (PFDBA)
- ➔ Acide perfluorodécylpentanoïque (PFDoPA)
- ➔ Acide perfluorotétradécylpentanoïque (PFTeDoPA)
- ➔ Acide perfluorotétradécyhexanoïque (PFTeHxA)
- ➔ Acide perfluorotétradécybutanoïque (PFTeDBA)
- ➔ Acide perfluorotétradécyhexanoïque (PFTeHxA)
- ➔ Acide perfluorotétradécylpentanoïque (PFTeDoPA)
- ➔ Acide perfluorotétradécyhexanoïque (PFTeHxA)

Annexe 2 : Description des profils de sol relevés dans chaque carottage

Sondage zone A

Cinq horizons ont été décrits dont quatre ont été analysés en PFAS

- H1 (0-15 cm) : horizon de surface, humide, riche en matière organique. Limoneux argileux, structure grumeleuse à subanguleuse, couleur brun foncé. Présence de nombreuses racines (3, ø <1 cm) et vers de terre et de quelques briques et quelques déchets. La porosité est importante. Transition nette. *Echantillonné et analysé*
- H2 (15-20 cm) : horizon de couleur noire, probable ancien enrobé enfui. Particules de taille sable. Transition nette. *Echantillonné mais non analysé*
- H3 (20-120 cm) : Horizon de remblais sablo-graveleux hétérogène. Pas de structure. Présence d'éléments grossiers type brique. Couleur claire jaunâtre à blanchâtre. Transition nette. *Echantillonné et analysé*
- H4 (120-300 cm) : Horizon de remblais sablo-limoneux, plus homogène que l'horizon précédent. Couleur ocre, plus humide que H3. Pas de structure. Quelques éléments grossiers et déchets, présence de béton et matériaux de construction. Transition nette. *Echantillonné et analysé*
- H5 (300-480 cm) : Horizon argilo-sableux, brun ocre, très humide. Structure subanguleuse à anguleuse. Quelques traces d'hydromorphie de fer oxydé et réduit. *Echantillonné et analysé*

Sondage zone B

Quatre horizons ont été décrits et analysés en PFAS

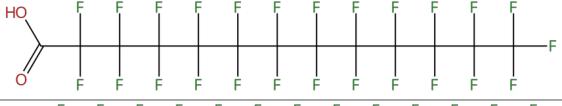
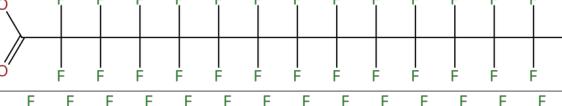
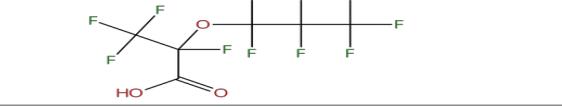
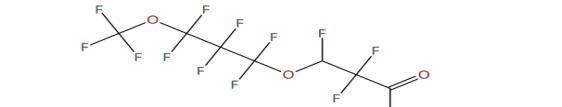
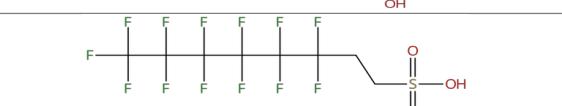
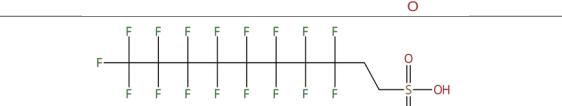
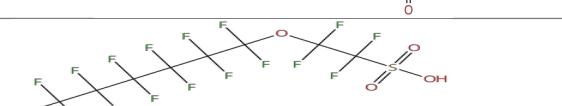
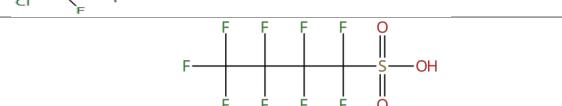
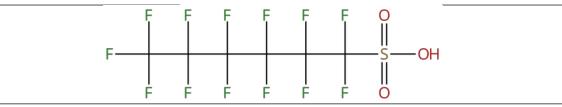
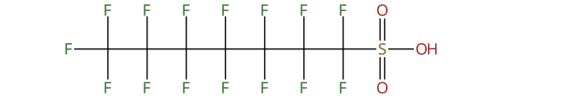
- H1 (0-25 cm) : horizon de surface, humide, riche en matière organique et limons. Structure grumeleuse, couleur brun foncé. Présence de nombreuses racines (3, ø < 0,5 cm) et vers de terre et de quelques charbons. La porosité est importante. Transition nette. *Echantillonné et analysé*
- H2 (25-260 cm) : horizon hétérogène composé de remblais sablo-limoneux brun, légèrement humide. Pas de structure. Présence de morceaux de béton et de charbon, nombreux éléments grossiers et quelques déchets (plastiques, verres, ...) et mâchefers (environ 25 %). Quelques racines jusqu'à 1 m (1). Transition diffuse de 5 cm. *Echantillonné et analysé*
- H3 (260-320 cm) : Horizon plus homogène de remblais argilo-limoneux, très humide. Structure sub-anguleuse. Couleur brun clair, argile brune. Présence de brique, béton et autres matériaux hétérogènes et de quelques charbons. Traces d'hydromorphie. *Echantillonné et analysé*
- H4 (320-480 cm) : Horizon argileux brun clair, très humide. Structure subanguleuse. Quelques concrétions sableuses, quelques traces d'hydromorphie de fer oxydé à partir de 4 m. *Echantillonné et analysé*

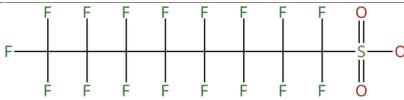
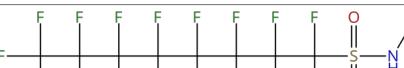
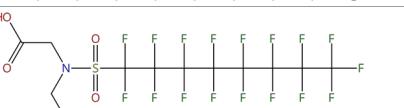
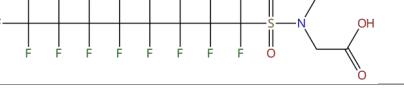
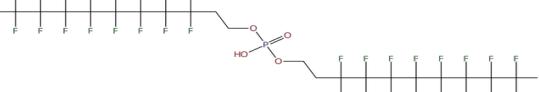
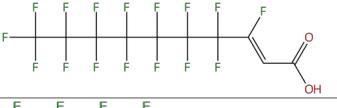
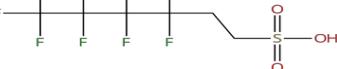
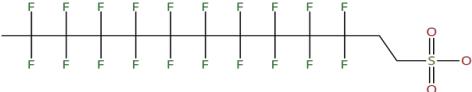
Annexe 3 : Cartographie d'implantations des piézomètres à Oullins-Pierre-Bénite



Annexe 4 : Liste des PFAS analysés

Noms	Acronyme	Formule	Structure	Masse molaire	Cas
Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA	C3F7COOH		213,99	375-22-4
Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA	C4F9COOH		262,98	2706-90-3
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C5F11COOH		312,97	307-24-4
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	C6F13COOH		362,97	375-85-9
Perfluorooctanoic acid	PFOA	C7F15COOH		412,97	335-67-1
Perfluorononanoic acid	PFNA	C8F17COOH		462,96	375-95-1
Perfluorodecanoic acid	PFDA	C9F19COOH		512,96	335-76-2
Perfluoroundecanoic acid	PFUnA	C10F21COOH		562,96	2058-94-8
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	C11F23COOH		612,95	307-55-1

Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	C12F25COOH		662,95	72629-94-8
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	C13F27COOH		712,95	376-06-7
Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	C15F31COOH		812,94	67905-19-5
Perfluoro(2-methyl-3-oxahexanoic) acid	HFPO-DA	C6HF11O3		330,05	13252-13-6
4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid	DONA	C7H2F12O4		376,97	919005-14-4
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctane sulfonic acid	6:2 FTS	C8F13H4SO3		425,96	27619-97-2
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecane sulfonic acid	8:2 FTS	C10F17H5SO3		526,96	39108-34-4
9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9Cl-PF3ONS	C8HClF16O4S		532,58	756426-58-1
Perfluorobutane(-1-)sulfonic acid	PFBS	C4F9SO2OH		298,94	375-73-5
Perfluorohexanesulfonic acid (potassium salt)	PFHxS linéaire	C6F13SO2OH		398,94	355-46-4
Perfluoro-1-heptanesulfonic acid	PFHpS	C7F15SO2OH		448,93	375-92-8

Perfluoro-1-octanesulfonic acid	PFOS linéaire	C8F17SO2OH		498,93	1763-23-1
Perfluoro-1-decanesulfonic acid	PFDS	C10F21SO2OH		598,92	335-77-3
Perfluorooctane sulfonamide	PFOSA	C8F17SO2NH2		497,95	754-91-6
Sulfuramid (N-ethyl perfluorooctane sulfonamide)	NEtFOSA	C10F17H6NO2S		525,98	4151-50-2
N-methyl perfluorooctane sulfonamide	NMeFOSA	C9F17H4NO2S		511,96	31506-32-8
N-ethyl perfluorooctane sulfonamido acetic acid	NetFOSAA linéaire	C12F17H8NO4S		583,98	2991-50-6
N-methyl perfluorooctane sulfonamido acetic acid	NMeFOSAA	C11F17H6NO4S		569,97	2355-31-9
Bis[2-(perfluorooctyl)ethyl] phosphate	8:2 DiPAP	C20F34H9O4P		988,96	678-41-1
2H-perfluoro-2-decanoic acid	8:2FTUCA	C10 H2 F16 O2		458,10	70887-84-2
1H,1H,2H,2H-Perfluorohexane sulfonic acid	4:2 FTS	C6H5F9O3S		328,15	757124-72-4
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorododecane sulfonic acid	10:2 FTS	C12 H5 F21 O3 S		628,20	120226-60-0

11-chloroeicosfluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	PF30UDS	11Cl-C ₁₀ HClF ₂₀ O ₄ S		632,60	763051-92-9
Perfluoro-1-pentanesulfonic acid	PFPeS	C ₅ F ₁₁ SO ₃ H		350,11	2706-91-4
Perfluoro-4-ethylcyclohexanesulfonic acid	PFECHS	C ₈ HF ₁₅ O ₃ S		462,13	646-83-3
Perfluoro-1-nonanesulfonic acid	PFNS	C ₉ F ₁₉ SO ₃ H		550,14	68259-12-1
Perfluorododecanesulfonic acid	PFDoDS	C ₁₂ HF ₂₅ O ₃ S		700,16	79780-39-5
Perfluoroundecanesulfonic acid	PFUnDS	C ₁₁ F ₂₃ SO ₃ H		650,15	749786-16-1
Perfluorotridecanesulfonic acid	PFTrDS	C ₁₃ HF ₂₇ O ₃ S		750,17	791563-89-8
Perfluoro-n-hexane sulfonamide	PFHxSA	C ₆ F ₁₃ SO ₂ NH ₂		399,13	41997-13-1
Acide perfluoroctylphosphonique	PFOPA	C ₈ H ₂ F ₁₇ O ₃ P		500,05	40143-78-0
Acide perfluorodecylphosphonique	PFDPA	C ₁₀ H ₂ F ₂₁ O ₃ P		600,06	52299-26-0
Perfluoro-n-butanesulfonamide	PFBSA	¹³ C ₄ ¹² C ₁₆ H ₈ F ₃₄ O ₄ P		299,12	30334-69-1

N-methylperfluor-n-butanesulfonamide	MePBSA	C ₅ H ₄ F ₉ NO ₂ S		313,14	68298-12-4
N-methylperfluoro-n butanesulfonamide acetic acid	MePBSAA	C ₇ H ₆ F ₉ NO ₄ S		371,18	159381-10-9
Perfluoroctane,sulfonamidoacetic acid	FOSAA	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NHCH ₂ COOH		557,18	2806-24-8
Perfluoroctadecanoic acid	PFOcDA	C ₁₇ F ₃₅ COOH		914,15	16517-11-6
6:2 fluorotelomer phosphate	6:2 diPAP	C ₁₆ H ₉ F ₂₆ O ₄ P		790.17	57677-95-9
6:2/8:2 fluorotéomère Phosphate diester	6:2/8:2 diPAP	C ₁₈ H ₉ F ₃₀ O ₄ P		890,17	57677-95-9

Annexe 5 : Liste des PFAS par famille

Famille	Nombre	Acronyme
PFCAs	13	PFPeA ; PFBA ; PFHxA ; PFHpA ; PFOA PFNA ; PFDA ; PFUnDA ; PFDoDA PFTrDA ; PFTeDA ; PFHxDA ; PFODA
PFSAs	11	PFBS ; PFPeS ; PFHxS linéaire ; PFHpS ; PFNS ; PFOS branche ; PFDS ; PFUnDS ; PFDoDS ; PFTrDS ; PFECHS
PFECA	4	HFPO-DA ; DONA ; 9Cl-PF3ONS ; 11Cl-PF3OUUnDS
FASA	6	FOSA ; N-MeFOSA ; N-EtFOSA ; FBSA ; NMeFBSA ; PFHxSA
FASAA	4	N-MeFOSAA ; N-EtFOSAA ; N-MeFBSAA ; FOSAA
DiPAP	3	6:2diPAP ; 8:2 diPAP ; 6:2/8:2diPAP
FTS	4	4:2 FTS ; 6:2 FTS ; 8:2 FTS ; 10:2 FTS
Autres	3	6:2 FTAB ; 8:2 FTUCA

Annexe 6 : Calcul du rendement d'extraction et de l'effet matrice

Calcul du rendement d'extraction (Munoz et al., 2018)

$$R(\%) = \frac{Dopé \text{ avant extraction} - Blanc \text{ d 'extrait}}{Dopé \text{ après extraction} - Blanc \text{ d 'extrait}}$$

Calcul de l'effet matrice :

$$EM(\%) = \frac{Blanc \text{ d 'extrait dopé} - Blanc \text{ Standard}}{Blanc \text{ Standard}}$$

Résumé

Les PFAS, connus sous le nom de « Forever Chemicals », sont une problématique environnementale récente. Ces polluants suscitent de plus en plus d'inquiétudes du fait de leur impact sur la santé et les écosystèmes, associés à leur extrême persistance dans l'environnement.

Dans le cadre du projet MATISSE, ce stage vise à développer une méthode d'extraction des PFAS sur la matrice sol et à l'appliquer à des échantillons de sol prélevés sur un site localisé dans la zone industrielle de Oullins-Pierre-Bénite. Plusieurs paramètres ont été évalués dont le choix du solvant et les différentes étapes associées à l'extraction.

Le meilleur rendement a été obtenu avec une solution de 0,4 mol/L d'acéate d'ammonium dans du méthanol, permettant d'avoir un bon rendement pour 38 composés sur 48. L'utilisation de SPE et de sonde ultrason ont permis de minimiser l'effet matrice et de réduire le temps d'extraction. L'application du protocole d'extraction sur les échantillons de sols de la campagne de terrain menée à Oullins-Pierre-Bénite et leur analyse par UHPLC MS/MS a révélé une dominance de la famille des PFCA avec une concentration maximale de 404,5 ng/g MS en surface. Ces résultats montrent la persistance des PFAS en surface avec une faible capacité de lixiviation traduisant une pollution préoccupante et persistante à proximité d'une source anthropique locale.

Mots clés : PFAS, sol, extraction, analyse par UHPLC/MS/MS, projet MATISSE

Abstract

PFAS, known as "Forever Chemicals," are a recent environmental issue. These pollutants are raising increasing concerns due to their impact on health and ecosystems, combined with their extreme persistence in the environment.

As part of the MATISSE project, this internship aimed to develop a method for extracting PFAS from the soil matrix and apply it to soil samples collected from a site located in the Oullins-Pierre-Bénite industrial area. Several parameters were evaluated, including the choice of solvent and the various extraction steps.

The best analytical performances were obtained with a 0.4 mol/L solution of ammonium acetate in methanol, resulting in a good rate for 38 out of 48 compounds. The use of SPE and an ultrasound probe minimized the matrix effect and reduced extraction time. The application of the extraction protocol on soil samples from the field campaign conducted in Oullins-Pierre-Bénite and their analysis by UHPLC MS/MS revealed a dominance of the PFCA family and a maximum total PFAS concentration of 404.5 ng/g DM in surface. These results show the persistence of PFAS in surface soil with a low leaching capacity, reflecting worrying and persistent pollution near a local anthropogenic source.

Keywords : PFAS, soil, extraction, UHPLC/MS/MS analysis, MATISSE project