



**HAL**  
open science

# Ecodynamique des substances poly- et perfluoroalkylées (PFAS) dans les systèmes aquatiques : identification des sources en milieu urbain et évaluation du transfert trophique

Caroline Simonnet-Laprade

► **To cite this version:**

Caroline Simonnet-Laprade. Ecodynamique des substances poly- et perfluoroalkylées (PFAS) dans les systèmes aquatiques : identification des sources en milieu urbain et évaluation du transfert trophique. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0938 . tel-01995545

**HAL Id: tel-01995545**

**<https://theses.hal.science/tel-01995545v1>**

Submitted on 27 Jan 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Caroline SIMONNET-LAPRADE

**ECODYNAMIQUE DES SUBSTANCES POLY- ET**  
**PERFLUOROALKYLEES (PFAS) DANS LES SYSTEMES**  
**AQUATIQUES**

**Identification des sources et évaluation du transfert trophique**

Sous la direction de : Hélène BUDZINSKI  
Co-directeur : Pierre LABADIE

Soutenance le 19 décembre 2017

Membres du jury :

M. MOUCHEL Jean-Marie  
Mme MIEGE Cécile  
M. CHASTEL Olivier  
M. BABUT Marc

Professeur, Université de Pierre et Marie Curie  
Ingénieur de Recherche, Irstea-Lyon  
Directeur de Recherche, CNRS  
Ingénieur, Irstea-Lyon

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur



# RÉSUMÉ

Les activités humaines sont responsables de l'apport de nombreux micropolluants vers les systèmes aquatiques parmi lesquels les substances poly- et perfluoroalkylées (PFAS) ont été identifiées. Ces molécules sont utilisées depuis les années 1950 comme tensio-actifs dans de nombreuses applications industrielles et produits d'usage courant. Depuis deux décennies, certaines de ces substances, les acides perfluoroalkylés (PFAA) ont particulièrement attiré l'attention en raison de leur caractère ubiquiste et persistant dans l'environnement. Actuellement, il existe un réel manque de connaissance sur l'intégralité de la contamination environnementale par l'ensemble des PFAS. L'objectif global de ces travaux de thèse est de poursuivre les efforts menés depuis le début des années 2000 pour mieux comprendre la dynamique des PFAS depuis leurs sources en milieu urbain, leurs rejets dans les rivières et leur transfert trophique.

La première partie consiste à optimiser une configuration de l'échantillonneur passif POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour l'analyse ultra-trace de 25 PFAS dans les eaux de surface. Dans un second temps, il est question d'identifier les sources en PFAS sur la métropole de Bordeaux. L'analyse de 30 PFAS dans les eaux usées collectées en raseau d'assainissement tend à montrer l'importance des apports industriels par rapport aux rejets domestiques pour la quasi-totalité des PFAS étudiés. A noter que les eaux de ruissellement sont également vectrices de contamination en PFAS. La caractérisation des effluents d'entrée et de sortie des quatre principales stations d'épuration des eaux usées (STEU) de la métropole met en évidence une faible efficacité des filières de traitement. L'utilisation d'une approche d'analyse non ciblée par oxydation, la méthode TOP (Total Oxidizable Precursors) révèle des quantités non négligeables de précurseurs de PFAA aussi bien en raseau d'assainissement que dans les effluents de STEU. L'impact de l'exutoire collectant les eaux de ruissellement en provenance de l'aéroport et d'une portion du périphérique de Bordeaux sur les niveaux en PFAS d'une petite rivière périurbaine est également montré. Enfin, la dernière partie renseigne la bioamplification des PFAS en milieu lotique. L'évaluation des concentrations le long de 5 réseaux trophiques du bassin hydrographique Rhône-Méditerranée permet d'une part de confirmer la bioamplification du perfluorooctane sulfonate (PFOS) et des perfluoroalkyles carboxylates (PFCA) à chaîne longue, et d'autre part d'évaluer la variabilité spatiale des facteurs d'amplification trophique (TMF). Le caractère bioamplifiable de PFAS d'intérêt « plus émergent » tels que les 8:2 et 10:2 fluorotélomères sulfonates est mis en évidence dans une rivière localisée à la périphérie de Paris. L'application de la méthode TOP à différents maillons de cette chaîne trophique permet de soutenir l'hypothèse de l'implication de la biotransformation des précurseurs dans la bioamplification apparente des PFAA.

**Mots clés :** substances poly- et perfluoroalkylées, sources, milieu lotique, transfert trophique, bioamplification, échantillonneurs passifs.



# ABSTRACT

**Title:** Environmental fate of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in aquatic systems: identification of urban sources and trophic transfer assessment

Human activities are responsible for the release of multiple micropollutants into aquatic systems, such as poly- and perfluoroalkylated substances (PFASs). These molecules have been used since the 1950s as surfactants in many industrial applications and commonly used products. For two decades, some of these substances, perfluoroalkylated acids (PFAA), have generated a major concern due to their ubiquitous and persistent behavior in the environment. Currently, there is a real lack of knowledge about the full extent of environmental contamination by all PFASs. The overall objective of this thesis is to continue the efforts undertaken since the early 2000s to gain a better understanding of the dynamics of PFASs, from their sources in urban areas, their releases to aquatic systems, to their trophic transfer.

The first part consisted in optimizing a configuration of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) for the ultra-trace analysis of 25 PFASs in surface water. In a second time, the dynamics of the PFASs on the Bordeaux conurbation is studied. The analysis of 30 PFASs in wastewater collected in the sewerage network tends to show the importance of industrial inputs compared to domestic discharges for almost all the studied PFASs. Note that urban runoff is also a source of PFAS contamination. The characterization of the influents and effluents of the four main wastewater treatment plants (WWTP) in the metropolis shows a low efficiency of treatment channels. The use of a non-targeted analysis approach by oxidation, the TOP method (Total Oxidizable Precursors) reveals significant amounts of PFAA precursors in the sewerage network as well as in WWTP effluents. The impact of urban and airport storm water discharge on the contamination levels of a small peri-urban river has also been shown. The last part dealt with the biomagnification of PFASs in lotic systems. The evaluation of PFAS concentrations along 5 food webs from the Rhone-Mediterranean watershed enables to confirm the biomagnification of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and long-chain perfluoroalkyl carboxylates (PFCA) and to evaluate the spatial variability of trophic magnification factors (TMF). The biomagnification character of PFASs of "more emerging" interest, such as the 8:2 and 10:2 fluorotelomer sulfonates, is observed in a river located on the outskirts of Paris. The application of the TOP method to different trophic levels supports the hypothesis of the involvement of the biotransformation of precursors in the apparent biomagnification of PFAAs.

**Keywords:** Poly- and perfluoroalkyl substances, sources, riverine systems, trophic transfer, biomagnification, passive samplers.



# UNITE DE RECHERCHE

## **Université de Bordeaux**

UMR 5805 EPOC

L'équipe de Physico-Toxico Chimie

Bâtiment A12, 2<sup>ème</sup> étage ouest

351 cours de la Libération

33405 Talence

France



# REMERCIEMENTS

Ces quelques lignes sont dédiées à l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à ces travaux de thèse et à cette aventure si unique. Un grand MERCI à tous !!!

Je souhaite remercier chacun des membres du jury, Mme Cécile Miège, Mr Jean-Marie Mouchel, Mr Olivier Chastel et Mr Marc Babut pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ces travaux de doctorat. Vos remarques et les échanges que nous avons eus lors de la soutenance furent riches et très intéressants. Je vous remercie d'avoir contribué à cette journée inoubliable.

Je remercie l'université de Bordeaux et l'école doctorale des sciences chimiques pour m'avoir décerné cette bourse et m'avoir permis de réaliser ces travaux qui s'inscrivent dans la continuité de mon stage de recherche de master 2. Un grand merci à l'ensemble de mes professeurs de l'université de Bordeaux et plus particulièrement Emilie Perraudin, Eric Villenave et Jérôme Cachot pour m'avoir transmis votre passion pour la chimie environnementale et l'écotoxicologie dès ma deuxième année de fac. Je souhaiterais ajouter à ses remerciements tous les professeurs du master Ecotoxicologie et Chimie de l'Environnement de l'université de Bordeaux et notamment Nathalie Geneste et Magalie Baudrimont pour m'avoir encouragé à poursuivre en thèse.

Hélène, je tiens tout d'abord à te remercier pour m'avoir permis de mettre un premier pied en 3<sup>ème</sup> année de Licence dans ce monde de la recherche si particulier. Mais si je me suis attaché à ce domaine c'est aussi parce que tu sais nous transmettre ta passion et partager ton impressionnant panel de connaissances. Merci de m'avoir donné une seconde chance en master 2 et pour cette thèse. Merci pour tes encouragements et pour m'avoir remotivé lorsque j'en avais besoin.

Pierre, quel plaisir j'ai pris de travailler avec toi durant ces quatre années. Merci pour tes conseils et tes encouragements. Combien de fois j'ai pu t'entendre dire « soit plus rigoureuse Caro ». J'essaierai de retenir cette phrase pour l'avenir. Ce fût pour moi un honneur de t'écrire comme « co-directeur » et non juste « encadrant » sur ce manuscrit puisque tu as tant participé à la construction de ce projet.

J'adresse toute ma gratitude aux membres du laboratoire EPOC et aux directeurs de recherche qui m'ont accueilli : Antoine Grémare directeur de l'UMR EPOC et Thierry Corrège directeur adjoint. Je souhaite plus particulièrement remercier l'ensemble du personnel permanent et non permanent de l'équipe LPTC pour avoir contribué à ces travaux. Patrick, il est vrai que la méthode PFAS ne nous a pas rendu la tâche trop compliquée mais il n'empêche que tu as toujours répondu présent et avec patience lorsque j'avais besoin de ton aide et je t'en remercie. Je souhaite également remercier Laurent, Sylvie, Manu, Karyn, Nath et Edyth que j'ai régulièrement embêté pour des questions de matériel et logistique. Enfin Marie, bien que nous ayons peut échanger sur mes travaux de thèse nous avons partagé un tout autre aspect qui est celui de l'enseignement. Merci de m'avoir épaulé dans cette aventure mais aussi fait confiance pour mener ces séances de TP.

Je remercie toute la team des étudiants et contractuels avec qui j'ai pu partager des très bons moments : Julie, tout a commencé avec toi en L3, Mathilde, Laurine, Gabriel, Vincent, Laura F., Manon, Geoffroy, Juliette, Céline, Mylène, Jérémy, Justine, Jérémie, Nathalie C., Max, Hugues, Caro, Nacho, Thomas, Lucas, Laura M., Marine, Amélie, Louise, Mathieu, Maëlle, Daniel, Hélène S., Eléa et l'ensemble des personnes que j'ai pu croiser durant ces 4 années.

Gabriel, tu as été un vrai pilier durant mon stage de master 2 et au début de ma thèse. Tu es vraiment quelqu'un d'extraordinaire. Quelle pression j'ai ressentie après ta soutenance !^^ Je te serai éternellement reconnaissante pour tout ce que tu m'as apporté.

Mathilde, Laurine, merci pour tout, pour votre amitié, pour tous les supers moments que l'on a partagé au labo et en dehors du labo et pour votre soutien. Ce n'est que le début d'une histoire !

Enfin mes derniers mots iront à ma famille, notamment mes parents, mes sœurs et Anis, et à tous mes amis d'enfance et de fac. Je ne vous remercierai jamais assez pour tout ce que vous m'apportez au quotidien, pour votre soutien qui m'a été indispensable durant ces 3 années si intense. Et pourtant vous étiez loin de connaître ce domaine et de comprendre dans quoi je m'embarquais à tel point qu'une de vos phrases m'a beaucoup fait sourire «si tu deviens docteur tu pourras nous soigner ?». L'un de mes plus grands bonheurs est d'avoir ressenti toute votre fierté à me voir concrétiser ce projet et c'est aussi ma manière à moi de vous remercier pour tout votre soutien, votre amour et votre amitié.





# SOMMAIRE

<b>ABRÉVIATIONS .....</b>	<b>17</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>21</b>
<b>CHAPITRE I : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>25</b>
1. Les agents de surface poly- et perfluoroalkylés .....	28
1.1. Terminologie, classification et structures .....	28
1.2. Synthèse des PFAS : deux procédés historiques .....	31
1.3. Propriétés physico-chimiques et usages .....	33
1.4. Evolution de la production .....	36
2. Emissions vers l'environnement et introduction vers les systèmes aquatiques .....	41
2.1. Emissions de PFAS vers l'environnement.....	41
2.2. Les voies d'introduction vers les systèmes aquatiques.....	44
3. Occurrence et devenir dans les eaux de surface continentales.....	53
3.1. Occurrence dans les eaux de surface continentales .....	53
3.2. Transport et devenir.....	57
4. Exposition des organismes aquatiques, bioaccumulation, bioamplification .....	62
4.1. Présence chez les organismes aquatiques .....	62
4.2. Toxicocinétique et distribution tissulaire.....	64
4.3. Bioconcentration et bioaccumulation .....	66
4.4. Bioamplification.....	68
5. Toxicité .....	71
6. Techniques d'analyse .....	72
6.1. Techniques d'analyse courantes .....	73
6.2. L'échantillonneur passif POCIS .....	74
6.3. L'analyse des précurseurs par oxydation au persulfate : méthode TOP.....	79
<b>OBJECTIFS.....</b>	<b>85</b>
<b>CHAPITRE II : Matériels et Méthodes.....</b>	<b>89</b>
1. Choix des molécules étudiées .....	92
2. Solvants, produits chimiques et matériel.....	95
3. Sites d'échantillonnage et modèles biologiques.....	97
3.1. Bordeaux Métropole .....	97
3.2. Le bassin hydrographique Rhône-Méditerranée .....	105
3.3. L'Orge .....	106
4. Prélèvement et conservation des échantillons .....	108
4.1. Matrices aqueuses .....	108
4.2. Matrices solides.....	113
5. Etude d'un échantillonneur passif : le POCIS.....	115
5.1. Expérimentations en laboratoire .....	116

5.2. Expérimentations <i>in situ</i> .....	120
6. Protocoles d'extraction.....	122
6.1. Extraction de la phase dissoute.....	122
6.2. Extraction des matrices solides.....	123
6.3. Extraction des matrices aqueuses brutes (non filtrées).....	124
6.4. Préparation et extraction des POCIS.....	125
7. Oxydation des précurseurs.....	127
7.1. Principe de la méthode TOP (Total Oxidizable Precursors).....	127
7.2. Tests sur de l'eau ultra-pure.....	128
7.3. Optimisation et validation sur matrices réelles.....	131
8. Méthode d'analyse et de quantification.....	134
8.1. Analyse par LC-MS/MS.....	134
8.2. Méthode de quantification.....	138
9. Contrôles qualité.....	139
9.1. Contrôles d'analyse.....	140
9.2. Contrôles des procédures.....	142
<b>CHAPITRE III : Développement d'un échantillonneur passif.....</b>	<b>149</b>
<b>Publication n°1 : Development and optimisation of a Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) for the poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) analysis in water: laboratory and <i>in situ</i> experiments.....</b>	<b>151</b>
<b>CHAPITRE IV : Sources et conséquences sur le milieu naturel.....</b>	<b>175</b>
<b>Publication n°2 : Apports en PFAS dans le réseau d'assainissement de l'agglomération de Bordeaux : contribution élevée de précurseurs en PFAA non identifiés.....</b>	<b>177</b>
<b>Publication n°3 : Influence d'un effluent de station d'épuration et d'un exutoire pluvial sur la contamination en substances poly- et perfluoroalkylées de la rivière réceptacle, la Jalle d'Eysines (Bordeaux, France).....</b>	<b>205</b>
<b>CHAPITRE V : Transfert trophique en milieu lotique.....</b>	<b>227</b>
<b>Publication n°4 : Evidence for the spatial variability of poly- and perfluoroalkyl substance (PFAS) trophodynamics in French rivers.....</b>	<b>229</b>
<b>Publication n°5 : Potential contribution of targeted and unknown precursors to the apparent biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAA) in the food web of an urban river .</b>	<b>249</b>
<b>SYNTHÈSE DES TRAVAUX.....</b>	<b>271</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>289</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>295</b>
<b>Annexes – Publication n°1.....</b>	<b>297</b>
<b>Annexes – Publication n°2.....</b>	<b>309</b>
<b>Annexes – Publication n°3.....</b>	<b>327</b>
<b>Annexes – Publication n°4.....</b>	<b>347</b>

<b>Annexes – Publication n°5 .....</b>	<b>367</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>385</b>



# ABRÉVIATIONS

**ACN** : Acétonitrile

**AFFF** : Aqueous Film-Forming Foams

**ANSES** : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

**APFN** : Sels d'ammonium de perfluorononane

**APFO** : Sels d'ammonium de perfluorooctane

**BAF** : Facteur de bioaccumulation (Bioaccumulation Factor)

**BCF** : Facteur de bioconcentration (Bioconcentration factor)

**BMF** : Facteur de bioamplification (Biomagnification factor)

**Br-PFOS** : Isomères ramifiés du perfluorooctane sulfonate

**BSAF** : Facteur de bioaccumulation pour les sédiments

**CIC** : Chromatographie ionique à combustion

**DBO** : Demande Biochimique en Oxygène

**DCE** : Directive Cadre sur l'Eau

**DCM** : Dichlorométhane

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène

**ECF** : Fluoruration électrochimique (Electrofluoruration)

**ECHA** : Agence européenne des produits chimiques (European CHemical Agency)

**EPOC** : (Laboratoire) Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux

**ESI** : Source à ionisation électrospray (Electrospray Ionisation)

**ETIAGE** : Etude intégrée de l'effet des apports amont et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne

**EU** : Union Européenne (European Union)

**FASA** : Sulfonamides poly- et perfluoroalkylée

**FFFP** : Film Forming Fluoroproteinic Foams

**FI** : Fluor Inorganique

**FOE** : Fluor Organique Extractible

**FOSA** : Perfluorooctane sulfonamide

**FT** : Fluor Total

**FTAB** : Fluorotélomères acrylates bétaines

**FTAC** : Fluorotélomères acrylates

**FTMAC** : Fluorotélomères méthacrylates

**FTO** : Fluorotélomères d'oléfines

**FTOH** : Fluorotélomères d'alcool

**FTs** : Fluorotélomères

**FTSA** : Fluorotélomères sulfonates

**FTUCA** : Acides carboxyliques fluorotélomères insaturés

**GC** : Chromatographie en phase gazeuse (Gas chromatography)

**HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

**HDPE** : Polyéthylène haute densité (High-density polyethylene)

**HLB** : Equilibre hydrophile/lipophile (Hydrophilic-Lipophilic Balance)

**ICPE** : Installations Classées pour le Protection de l'Environnement

**INERIS** : Institut national de l'environnement industriel et des risques

**LC** : Chromatographie Liquide (Liquid Chromatography)

**LD** : Limite de détection

**L-FABP** : Liver Fatty Acid Binding Protein L

**L-PFOS** : Isomère linéaire du perfluorooctane sulfonate

**LPTC** : L'équipe de Physico et Toxicochimique de l'environnement

**MeOH** : Méthanol

**MES** : Matière en suspension

**MS/MS** : Spectrométrie de masse en tandem

**NaOH** : Hydroxyde de sodium (soude)

**NQE** : Norme de Qualité Environnementale

**OCDE** : Organisation de coopération et de développement économiques

**ONEMA** : Office National Eau Milieux Aquatiques

**OSF** : Fluorure d'octane sulfonyl (Octan sulfonyl fluorid)

**PAP** : Fluorotélomères phosphates

**PCB** : Polychlorobiphényle

**PES** : Polyéthersulfone

**pf** : poids frais

**PFAA** : Acides perfluoroalkylés (Perfluoroalkyl acids)

**PFAI** : Iodure perfluoroalkylé

**PFAS** : Substances poly- et perfluoroalkylées (Poly- and perfluoroalkyl substances)

**PFCA** : Acides carboxyliques perfluoroalkylés

**PFOA** : Acide perfluorooctanoïque (Perfluorooctanoic acid)

**PFOS** : Acide sulfonique perfluorooctane (Perfluorooctane sulfonic acid)

**PFPE** : Polyéthers perfluorés

**PFPIA** : Iodure pentafluoroéthylène

**PFSA** : Acides sulfoniques perfluoroalkylés (Perfluoroalkyl sulfonic Acids)

**PIREN-Seine** : Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'eau et l'environnement du bassin de la Seine

**POC** : Pesticides organochlorés

**POCIS** : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

**POP** : Polluants Organiques Persistants

**POSF** : Fluorure de perfluorooctane sulfone (Perfluorooctane sulfone fluoride)

**PTFE** : Polytétrafluoroéthylène :

**PVDF** : Polyfluorure de vinylidène

**PVF** : Polyfluorure de vinyle

**REACH** : Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals)

**REGARD** : Réduction et Gestion des micropolluants sur la métropole bordelaise

**RESEAU** : Etude de la contamination chimique des RESources en EAU en lien avec la pression urbaine

**RSDE** : Action nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux

**SDAGE** : Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux

**STEU** : Station de Traitement des Eaux Usées

**TFE** : Tétrafluoroéthylène

**TMF** : Facteur d'amplification trophique (Trophic Magnification Factor)

**TOP** : Précurseurs oxydables totaux (Total Oxidizable Precursors)

**TWAc** : Concentration moyennée sur le temps (Time-Weighted Average Concentration)

**UNEP** : Programmes des nations unies pour l'environnement (United Nations Environment Programme)

**US-EPA** : Agence de protection environnementale des Etats-Unis (United States Environmental Protection Agency)

**vPvB** : Très persistant et très bioaccumulable (very Persistent and very Bioaccumulated)

**WWTP**: Wastewater treatment Plant (= anglais de STEU)

**X-AW** : Phase échangeuse d'anions faibles (Weak Anion Mixed Mode Phase)



# INTRODUCTION

Au cours du 20<sup>ème</sup> siècle, la population mondiale est passée de 1,66 milliards à 6 milliards d'habitants et devrait atteindre 9.8 milliards d'habitants d'ici 2050. Cette croissance démographique est associée à la progression de l'espérance de vie en lien avec une amélioration des soins médicaux et un meilleur niveau de vie. En contrepartie, ceci entraîne un certain nombre de problèmes tels que l'épuisement des ressources naturelles. Chaque année, le Global Footprint Network annonce la date de plus en plus précoce à partir de laquelle les ressources renouvelables sont estimées épuisées pour l'année. Cette surconsommation à laquelle s'ajoute une urbanisation et industrialisation massive et une surproduction des déchets entraîne de nombreuses pressions sur la société et l'économie actuelle, sans oublier leurs impacts majeurs sur l'environnement et la santé humaine. Outre le changement climatique associé aux émissions de gaz à effet de serre, la préservation des écosystèmes et des ressources en eau est devenu un enjeu majeur de notre société.

L'industrialisation et l'avènement de la chimie organique au cours du XX<sup>ème</sup> siècle ont entraîné l'augmentation de la production et de la commercialisation de nombreuses molécules de synthèse. Leurs usages industriels, urbains mais aussi agricoles contribuent à leur introduction dans l'environnement. Les effets néfastes de certaines substances tels que les pesticides organohalogénés, ont entraîné à partir des années 1960 une prise de conscience progressive des impacts liés aux usages de ces molécules. La considération de cette problématique s'est traduite par la mise en place, à plusieurs échelles, de groupes de décisions et de réglementations visant à préserver l'environnement. En 2001, 151 pays signent la Convention de Stockholm, un accord international visant à restreindre voire interdire l'usage de polluants organiques persistants (POP). Parmi les molécules listées, on y retrouve des pesticides organochlorés (POC), des polychlorobiphényles (PCB) ainsi que des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces molécules sont persistantes dans l'environnement, peuvent induire des effets toxiques et s'accumuler chez les organismes exposés. Depuis 2007, la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Autorisation, and restriction of Chemicals) pousse les industriels à prouver l'innocuité des substances avant leur mise sur le marché européen. Actuellement, l'ECHA (agence européenne des produits chimiques) recense 120 000 substances commercialisées (ECHA). Pour autant, l'impact toxicologique n'est connu que pour un très faible nombre d'entre elles.

En 2000, la mise en place d'un cadre communautaire pour la gestion et la restauration de la qualité des eaux en Europe, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), a poussé les états membres à multiplier les efforts de recherche sur la présence, le devenir et l'impact toxicologique de nouvelles substances. L'amélioration des techniques analytiques a permis d'identifier des molécules retrouvées à l'état de traces voire d'ultra-traces (ppb voire ppt) dans les compartiments environnementaux. Ces substances dites « d'intérêt émergent » peuvent être introduites dans l'environnement aquatique via les rejets d'effluents municipaux et industriels, les ruissellements urbains et agricoles, la volatilisation depuis les

articles manufacturés, les dépôts atmosphériques ou encore les lixiviats des décharges, etc. Les eaux de surface continentales et les nappes souterraines sont particulièrement impactées par ces pollutions ponctuelles ou diffuses qui représentent une menace pour les organismes exposés de manière chronique (Schwarzenbach, 2006). Ainsi, aux classes de contaminants précédemment mentionnées peuvent être ajoutées des substances médicamenteuses, des produits de soins corporels, de nouveaux pesticides polaires, des retardateurs de flammes et des substances poly- et perfluoroalkylées. Parmi ces dernières, certaines ont été retrouvées de manière quasi-systématique dans des rivières européennes notamment (Loos et al., 2009).

Les PFAS sont des contaminants ubiquistes de l'environnement aquatique mais sont également présents dans l'atmosphère, les sols, et chez l'homme (Ahrens, 2011 ; Olsen et al., 2005). Les premières études datant de 1968 soupçonnaient déjà la présence de fluor organique dans des échantillons de sang humain mais les procédures analytiques ne permettaient pas leur détection à l'état de trace. Ces molécules de synthèse sont utilisées et produites à l'échelle industrielle depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle. L'inclusion d'atomes de fluor dans une chaîne aliphatique permet d'améliorer considérablement la stabilité chimique et thermique de la molécule ainsi que ses propriétés tensioactives (Krafft et Riess, 2015a). Leurs propriétés remarquables ont contribué à la multiplication de leurs usages tant pour des applications industrielles (synthèse de fluoropolymères, chromage) que dans des produits à usage courant (traitements de surface et textiles, emballages alimentaires) (Buck et al., 2011). Il existe ainsi une multitude de sources d'émissions vers l'environnement qui peuvent être directes ou indirectes (dégradation de substances précurseurs fluoroalkylées pouvant contribuer à la formation d'acides perfluoroalkylées par exemple). Grâce au couplage entre la chromatographie liquide et la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) notamment, les études sur leur présence et leur devenir dans l'environnement se sont multipliées à partir du début des années 2000, démontrant notamment le caractère persistant, bioaccumulable, bioamplifiable et toxique de certains congénères. Malgré la multiplication des études, le nombre restreint de molécules auxquelles elles s'attachent (seulement quelques dizaines sur 3000 substances commercialisées), la multitude de sources, et la complexité des interactions entre les compartiments environnementaux limitent à la fois l'évaluation de l'étendue de la contamination environnementale par les PFAS mais également la compréhension de leurs origines, de leur devenir et de leur impact sur l'environnement.

C'est dans ce contexte que ces travaux de thèse s'inscrivent, visant à poursuivre les efforts déjà engagés pour apporter des connaissances supplémentaires sur le problème de contamination diffuse par les PFAS, depuis leur origine en réseau d'assainissement, leur introduction vers les systèmes aquatiques, leur présence dans l'environnement jusqu'à l'exposition des organismes. Cette étude se focalise essentiellement sur les systèmes lotiques, et particulièrement ceux soumis à des pressions anthropiques urbaines, qui nécessitent une attention particulière en termes de surveillance voire de restauration de la qualité des eaux.

Dans un premier temps, le **chapitre I** présente la classe des PFAS et permet d'établir un état des connaissances sur leur écodynamique dans les systèmes aquatiques depuis leurs sources, leur

présence, leur devenir et leur comportement au sein des réseaux trophiques. Deux méthodes analytiques prometteuses sont également décrites : l'échantillonneur passif POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) et une méthode d'analyse indirecte des PFAS nommée méthode TOP (pour Total Oxidizable Precursors). Les méthodologies mises en œuvre pour répondre aux objectifs, incluant la description des sites d'études, des procédures d'échantillonnage jusqu'à l'acquisition des données et le contrôle qualité, est détaillée au sein du **chapitre II**. Le suivant (**chapitre III**) présente les développements réalisés autour du POCIS. L'intérêt de cet outil est d'améliorer le suivi environnemental des PFAS dans les eaux de surface en apportant de meilleures performances de détection et une meilleure intégration temporelle de la contamination par rapport à l'échantillonnage ponctuel. L'identification des sources de PFAS, la quantification des apports en station d'épuration et des rejets urbains à l'échelle de la métropole de Bordeaux font l'objet du **chapitre IV**. L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre du projet REGARD (ONEMA) visant à identifier les sources de micropolluants et proposer des solutions pour réduire leurs émissions sur l'agglomération bordelaise y sont présentés. Ce chapitre fait également l'objet d'une étude visant à évaluer et hiérarchiser l'impact d'un effluent municipal et d'un exutoire pluvial sur une rivière de faible capacité de dilution située en périphérie de Bordeaux. Enfin, le **chapitre V** aborde pour la première fois la bioamplification trophique des PFAS en milieu lotique à travers deux études : l'une réalisée sur le bassin Rhône-Méditerranée dans le cadre du projet ONEMA-38 et l'autre réalisée sur l'Orge (sud de Paris) dans le cadre du programme PIREN-Seine. A travers les résultats obtenus, deux points sont discutés : celui de la variabilité spatiale de facteurs d'amplification trophique ainsi que la contribution potentielle des précurseurs à la bioamplification des PFAS.



# CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

<b>1. Les agents de surface poly- et perfluoroalkylés .....</b>	<b>24</b>
1.1. Terminologie, classification et structures .....	24
1.2. Synthèse des PFAS : deux procédés historiques.....	27
1.3. Propriétés physico-chimiques et usages .....	29
1.3.1. Des propriétés uniques .....	29
1.3.2. Nombreux usages .....	30
1.4. Evolution de la production .....	32
1.4.1. Historique de la production et réglementation.....	32
1.4.2. Les alternatives aux PFAA à chaîne longue.....	34
<b>2. Emissions vers l'environnement et introduction vers les systèmes aquatiques ..</b>	<b>37</b>
2.1. Emissions de PFAS vers l'environnement .....	37
2.1.1. Emissions directes.....	37
2.1.2. Emissions indirectes.....	37
2.1.3. Evolution des émissions de PFAA .....	39
2.2. Les voies d'introduction vers les systèmes aquatiques.....	40
2.2.1. Multiples voies d'introduction.....	40
2.2.2. Les stations de traitement des eaux usées (STEU) .....	43
2.2.3. Comportement et devenir au sein des filières de traitement .....	46
<b>3. Occurrence et devenir dans les eaux de surface continentales .....</b>	<b>49</b>
3.1. Occurrence dans les eaux de surface continentales.....	49
3.2. Transport et devenir .....	53
3.2.1. Transport et facteurs contrôlant leur mobilité.....	53
3.2.2. Processus de dégradation.....	55
<b>4. Exposition des organismes aquatiques, bioaccumulation, bioamplification .....</b>	<b>62</b>
4.1. Présence chez les organismes aquatiques.....	62
4.2. Toxicocinétique et distribution tissulaire .....	64
4.3. Bioconcentration et bioaccumulation .....	66
4.4. Bioamplification .....	68
<b>5. Toxicité.....</b>	<b>71</b>
<b>6. Techniques d'analyse .....</b>	<b>75</b>
6.1. Techniques d'analyse courantes.....	79
6.2. L'échantillonneur passif POCIS .....	70
6.2.1. Généralités.....	70
6.2.2. Description et fonctionnement du POCIS.....	71
6.2.3. Influence des paramètres environnementaux .....	73

Chapitre I : Synthèse bibliographique

6.2.4. L'approche PRC pour améliorer les performances <i>in situ</i> .....	74
6.2.5. Influence des paramètres environnementaux .....	74
6.3 L'analyse des précurseurs par oxydation au persulfate : méthode TOP.....	75

Depuis quelques décennies, les scientifiques et les pouvoirs publics ont pris conscience de l'impact des activités industrielles et agricoles sur l'environnement. Ces activités émettent de nombreuses molécules chimiques, produites de manière intentionnelle ou non intentionnelle. Certaines sont rémanentes dans le milieu naturel, peuvent être transportées sur de longues distances, accumulées par les organismes et induire des effets toxiques. Dans le but de protéger la santé humaine et environnementale de ces substances définies comme des Polluants Organiques Persistants (POPs), 151 Etats signent en 2001 la Convention de Stockholm appliquée à partir de 2004 à une liste préliminaire de douze substances (Stock et al., 2010). Cette liste incluait principalement des pesticides organochlorés (POC) et des polychlorobiphényles (PCB). Depuis les deux dernières décennies, la mise en évidence de nouvelles classes de composés halogénés au comportement similaire a incité l'UNEP à compléter cette liste. On remarque notamment depuis le début des années 2000, une augmentation spectaculaire des préoccupations liées à la présence environnementale et aux impacts des substances fluoroalkylées.

Les substances poly et perfluoroalkylées (PFAS) sont des molécules de synthèses commercialisées depuis le début des années 1950 (Buck et al., 2012). Leurs excellentes propriétés physico-chimiques (ex : haute stabilité chimique et thermique, tension de surface faible) ont conduit à la multiplication de leurs usages (Buck et al., 2011). Parmi les substances emblématiques, l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et ses dérivés ont permis une amélioration considérable des propriétés extinctrices des mousses anti-incendie par exemple. L'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et ses sels furent utilisés pour la synthèse du polytétrafluoroéthylène (PTFE), polymère commercialisé sous la marque Teflon, et très largement employé dans divers secteurs industriels et produits domestiques (Buck et al., 2011).

En 1968, les premiers soupçons sur l'exposition humaine à des substances organiques fluorées émergent (Taves, 1968). La présence de PFOA dans des échantillons de sang sera révélée en 1976 grâce à une amélioration des techniques analytiques (Guy et al., 1976). Les études sur les effets toxiques de ce composé se sont multipliées par la suite (Ophaug et Singer, 1980 ; Olsen et Anderson, 1983 ; Johnson et al., 1984). Cependant, il faut attendre le début des années 2000 pour qu'émerge une réelle problématique environnementale. En 2001, la sensibilité du couplage LC-MS/MS permet à Giesy et Kannan (2001) de mettre en évidence, pour la première fois, la présence à l'échelle globale du PFOS chez les êtres vivants, y compris dans des zones isolées de toutes activités anthropiques. Ces auteurs révèlent en outre la présence de trois autres composés (PFOA, PFHxS et FOSA) à des taux de détection plus faibles. Les études sur la recherche des PFAS dans l'environnement se sont ensuite considérablement étendues révélant plusieurs problématiques : le caractère ubiquiste, persistant, bioaccumulable et toxique de certains PFAS (Ahrens, 2011).

Ce chapitre propose une synthèse des connaissances sur les PFAS. Il présente les différentes sous-classes et leurs origines, leurs voies d'introduction dans les systèmes aquatiques, leur devenir, l'exposition des organismes à ces substances et leurs effets toxiques. Une dernière partie vise à présenter brièvement les techniques d'analyse classiquement employées et deux techniques innovantes pour l'analyse des PFAS et leurs précurseurs dans les eaux.

## 1. Les agents de surface poly- et perfluoroalkylés

### 1.1. Terminologie, classification et structures

Les PFAS regroupent l'ensemble des molécules aliphatiques fluorées contenant un ou plusieurs atomes de Carbone (C), sur lesquels l'ensemble des atomes d'Hydrogène (H), présents dans l'analogue non fluoré d'origine, sont substitués par des atomes de Fluor (F). Ainsi, ils présentent tous une structure commune de type  $C_nF_{2n+1}$  (Buck et al., 2011). L'acronyme « PFAS » est souvent remplacé, à tort, par l'acronyme « PFC » (pour Perfluorinated Compounds), employé dans le protocole de Kyoto pour désigner les perfluorocarbures, exclusivement constitués d'atomes de C et F, et parmi lesquels certains sont répertoriés comme gaz à effet de serre (Buck et al., 2011).

On distingue deux grandes catégories de PFAS, les **PFAS non-polymériques** et les **PFAS polymériques**. Par définition, une substance polymérique est composée de plusieurs entités appelées « monomères ». Buck et al. (2011) proposent une classification de ces 2 catégories, elles-mêmes constituées de plusieurs sous-ensembles.

Parmi les PFAS non-polymériques, les composés **perfluoroalkylés** sont distingués des substances **polyfluoroalkylées** (Figure 1). Dans le cas des **substances perfluoroalkylées**, l'ensemble des atomes H appartenant à la chaîne carbonée a été substitué par des atomes F. Cette chaîne peut être associée à un groupement fonctionnel polaire : acide (carboxylique, sulfonique, sulfinique, phosphonique, phosphinique...), sulfonamide, iodure, aldéhyde, etc. *A contrario*, pour les composés polyfluoroalkylés, la substitution des atomes H par des atomes F n'est que partielle. Il en existe trois catégories. Les **dérivés perfluoroalcanes sulfonamides** possèdent une chaîne perfluoroalkylée associée à un groupement sulfonamide ( $SO_2NH_2$ ) qui peut lui-même être relié à un groupement alkyle (ex :éthyle, éthanol, acrylate d'éthyle, acide acétique). Les **fluorotélomères** sont constitués d'une chaîne polyfluoroalkylée de type  $X:n$  où X définit le nombre de C perfluorés (souvent un nombre pair) et n désigne le nombre de C portant exclusivement des atomes d'H ( $n = 2$  ou  $3$ ). Le groupe fonctionnel associé peut-être de nature iodure, oléfine, alcool, acrylique, méthacrylique, esters phosphoriques ou encore acide sulfonique et carboxylique, etc. On parlera de **fluorotélomères insaturés** pour désigner ceux dont le premier carbone perfluoré en partant du groupement fonctionnel est relié par une double liaison au carbone non fluoré. Une dernière sous-catégorie concerne les **alcanes ou alcènes semi-fluorés** désignant une chaîne perfluoroalkylée reliée à un groupement alcane ou alcène.

Substances perfluoroalkyles	Substances polyfluoroalkyles														
<b>Acides perfluoroalkyles PFAA</b>															
<p><b>Carboxyliques PFCA</b> exemples</p> $\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{C}\left(\text{O}\right)\text{OH}\right]$ <p>n = 3-17</p> <p>n = 3 → PFBA n = 5 → PFHxA n = 8 → PFOA n = 9 → PFNA</p>															
<p><b>Sulfoniques PFSA</b></p> $\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{S}\left(\text{O}\right)_2\text{OH}\right]$ <p>n = 4-10</p> <p>n = 8 → PFOS n = 6 → PFHxS n = 4 → PFBS</p>															
<p><b>Sulfiniques PFSiA</b></p> $\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{S}\left(\text{O}\right)\text{OH}\right]$ <p>n = 6, 8, 10</p> <p>n = 8 → PFOSi</p>															
<p><b>Phosphoniques PFPA</b></p> $\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{P}\left(\text{O}\right)\left(\text{OH}\right)_2\right]$ <p>n = 6, 8, 10</p> <p>n = 8 → PFOPA</p>															
<p><b>Phosphiniques PFPIA (-P(=O)(OH)(CmF2m+1))</b></p> $\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{P}\left(\text{O}\right)\left(\text{OH}\right)\left(\text{C}\left(\text{F}\right)_m\right)\right]$ <p>n = 8, m = 8 → C8/C8 PFPIA</p>															
<b>Perfluoroalcane sulfonamides FASA</b>															
$\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{S}\left(\text{O}\right)_2\text{NH}_2\right]$ <p>n = 6, 8</p> <p>n = 6 → FHXSA n = 8 → FOSA</p>															
<b>Perfluoroalkyles iodures PFAI</b>															
$\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{I}\right]$ <p>n = 6, 8</p> <p>n = 6 → PFHxI</p>															
<b>Perfluoroalkyles aldehydes PFAL</b>															
$\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{C}\left(\text{O}\right)\text{H}\right]$ <p>n = 6, 8, 10</p> <p>n = 8 → PFNAL</p>															
<b>Dérivés perfluoroalcane sulfonamides</b>															
$\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{S}\left(\text{O}\right)_2\text{N}\left(\text{R}_1\right)\left(\text{R}_2\right)\right]$															
<p><b>N-Alkyles perfluoroalcane sulfonamides</b> Me, Et, BuFASA</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>R1</th> <th>R2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H</td> <td>C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> où x = 1, 2, 4</td> </tr> <tr> <td>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</td> <td>C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> où x = 0, 1, 2, 4</td> </tr> <tr> <td>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-C(O)CH=CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-C(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub></td> <td>C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> où x = 1, 2, 4</td> </tr> <tr> <td>CH<sub>2</sub>COOH</td> <td>C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> où x = 0, 1, 2, 4</td> </tr> </tbody> </table>	R1	R2	H	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> où x = 1, 2, 4	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> où x = 0, 1, 2, 4	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-C(O)CH=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-C(O)C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> où x = 1, 2, 4	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> où x = 0, 1, 2, 4				
R1	R2														
H	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> où x = 1, 2, 4														
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> où x = 0, 1, 2, 4														
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-C(O)CH=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-C(O)C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> où x = 1, 2, 4														
CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> où x = 0, 1, 2, 4														
<p><b>(N-Alkyles) perfluoroalcane sulfonamidoéthanol</b> (Me, Et, Bu)FASE</p>															
<p><b>N-alkyles perfluoroalcane sulfonamide acrylates et méthacrylates</b> Me, Et, BuFAS(M)AC</p>															
<p><b>(N-alkyles) perfluoroalcane sulfonamide acétique acides</b> (Me, Et, Bu)FASAA</p>															
<b>Fluorotélomères FT / Fluorotélomères insaturés FTU</b>															
$\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{R}\right]$															
<p><b>n:2 FT iodures (FTI)</b></p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>R</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I</td> <td><b>n:2 / n:3 FT carboxyliques (FTCA)</b> -CH<sub>2</sub>COOH / -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH</td> </tr> <tr> <td><b>n:2 FT olefins (FTO)</b></td> <td><b>n:2 FT acides sulfoniques (FTSA)</b> -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H</td> </tr> <tr> <td><b>n:2 FT alcool (FTOH)</b></td> <td><b>n:2 FTU aldéhydes (n:2 FTUAL)</b> -CF=CHCHO</td> </tr> <tr> <td><b>n:2 FT acrylates (FTAC) et méthacrylates (FTMAC)</b></td> <td><b>n:2 FTU alcool (FTUOH)</b> -CF=CHCH<sub>2</sub>OH</td> </tr> <tr> <td><b>n:2 FT aldehydes (FTAL)</b></td> <td><b>n:2 FTU carboxyliques (n:2 FTUCA)</b> -CF=CHCOOH</td> </tr> <tr> <td><b>n:2 fluorotélomères phosphates PAP</b></td> <td><b>n:3 FTU carboxyliques (n:3 FTUCA)</b> -CH=CHCOOH</td> </tr> </tbody> </table>	R	R	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	<b>n:2 / n:3 FT carboxyliques (FTCA)</b> -CH <sub>2</sub> COOH / -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	<b>n:2 FT olefins (FTO)</b>	<b>n:2 FT acides sulfoniques (FTSA)</b> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	<b>n:2 FT alcool (FTOH)</b>	<b>n:2 FTU aldéhydes (n:2 FTUAL)</b> -CF=CHCHO	<b>n:2 FT acrylates (FTAC) et méthacrylates (FTMAC)</b>	<b>n:2 FTU alcool (FTUOH)</b> -CF=CHCH <sub>2</sub> OH	<b>n:2 FT aldehydes (FTAL)</b>	<b>n:2 FTU carboxyliques (n:2 FTUCA)</b> -CF=CHCOOH	<b>n:2 fluorotélomères phosphates PAP</b>	<b>n:3 FTU carboxyliques (n:3 FTUCA)</b> -CH=CHCOOH
R	R														
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	<b>n:2 / n:3 FT carboxyliques (FTCA)</b> -CH <sub>2</sub> COOH / -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH														
<b>n:2 FT olefins (FTO)</b>	<b>n:2 FT acides sulfoniques (FTSA)</b> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H														
<b>n:2 FT alcool (FTOH)</b>	<b>n:2 FTU aldéhydes (n:2 FTUAL)</b> -CF=CHCHO														
<b>n:2 FT acrylates (FTAC) et méthacrylates (FTMAC)</b>	<b>n:2 FTU alcool (FTUOH)</b> -CF=CHCH <sub>2</sub> OH														
<b>n:2 FT aldehydes (FTAL)</b>	<b>n:2 FTU carboxyliques (n:2 FTUCA)</b> -CF=CHCOOH														
<b>n:2 fluorotélomères phosphates PAP</b>	<b>n:3 FTU carboxyliques (n:3 FTUCA)</b> -CH=CHCOOH														
<p><b>n:2 FT iodures (FTI)</b></p>															
<p><b>n:2 FT olefins (FTO)</b></p>															
<p><b>n:2 FT alcool (FTOH)</b></p>															
<p><b>n:2 FT acrylates (FTAC) et méthacrylates (FTMAC)</b></p>															
<p><b>n:2 FT aldehydes (FTAL)</b></p>															
<p><b>n:2 fluorotélomères phosphates PAP</b></p>															
$\text{F}-\left[\text{C}\left(\text{F}\right)_n-\text{R}\right]$															
<b>Alcane (SFA) et alcènes (SFAène) semifluorés</b>															
<p><b>SFA : R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>H</b></p>	m = 2-16														
<p><b>SFAène : R = -CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>m-2</sub>H</b></p>	m = 6-16														

Figure 1: Catégorie et structures des PFAS non polymériques. Adapté de Buck et al. 2011

Ces molécules peuvent intervenir dans les processus de synthèse des PFAS polymériques, pour lesquels on distingue 3 sous-catégories :

- Les **fluoropolymères** caractérisés par un squelette composé uniquement d'atomes de C sur lesquels peuvent être directement liés des atomes de F. Les plus communs sont le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyfluorure de vinyle (PVDF) ou le polyfluorure de vinylidène (PVDF) utilisés comme plastique (structure illustrée par la Figure 2).

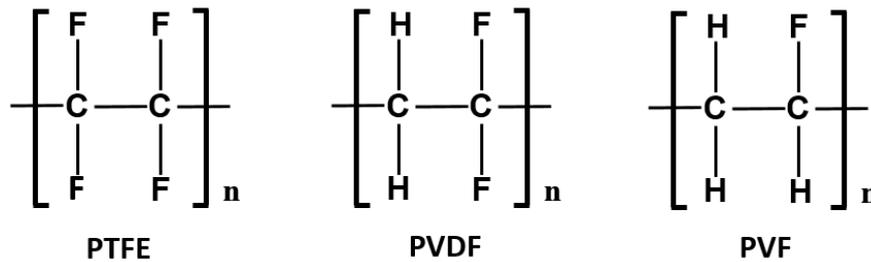


Figure 2: Formules développées du polytétrafluoroéthylène (PTFE), du polyfluorure de vinylidène (PVDF) et du polyfluorure de vinyle (PVF).

- Les **polymères à chaînes latérales fluorées** sont constitués d'un squelette de monomères avec des chaînes latérales fluorées et une terminaison de type  $C_nF_{2n+1}$ , tels les poly(acrylates de polyfluoroalkyle)s (Figure 3).

- Les **polyéthers perfluorés** (PFPE) sont constitués de monomères de type  $-CF_2$ ,  $-CF_2CF_2-$ ;  $-CF(CF_3)CF_2-$  séparés par des atomes d'oxygène, tels les homopolymères d'époxyde hexafluoropropylène (Figure 3).

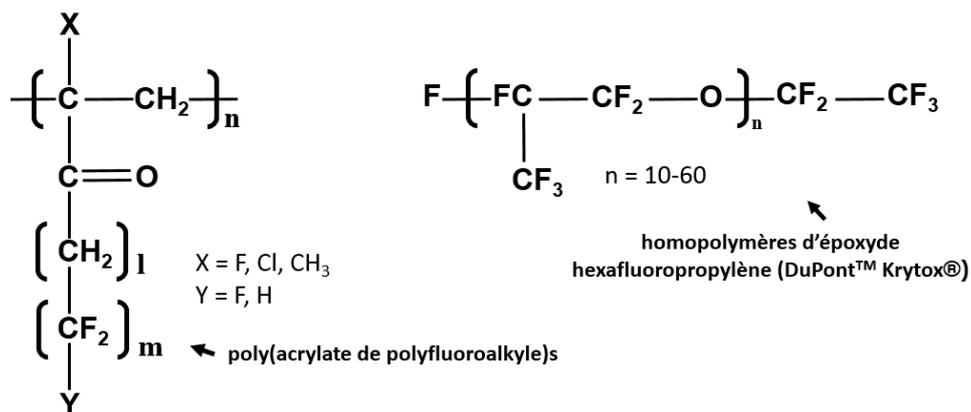


Figure 3 : exemples de structure de polymères à chaînes latérales fluorées (poly(acrylate de polyfluoroalkyle)s) et de polyéthers perfluorés (homopolymères d'époxyde hexafluoropropylène, commercialisés par DuPont sous la marque Krytox)

1.2. Synthèse des PFAS : deux procédés historiques

La production des PFAS et de produits dérivés à l'échelle industrielle a débuté au cours des années 1940 à l'aide du procédé d'électro-fluoration, développé par 3M (Simons, 1949). En 1961, un second procédé, la télomérisation, est développé et utilisé par la société DuPont puis par d'autres industriels comme Daikin, Asahi, AtoFina ou Clairant (Stock et al., 2010). Bien qu'il existe d'autres voies de synthèse des PFAS, c'est de ces deux procédés que la majeure partie de la production historique est issue.

Le **processus d'électro-fluoration (ECF)**, presque exclusif à la société 3M, est basé sur l'électrolyse d'un composé aliphatique (le produit de base) en présence d'acide fluorhydrique (HF), menant à la production d'une chaîne perfluoroalkylée. Les ruptures et réarrangements de la chaîne carbonée, qui s'opèrent au cours de l'ECF, conduisent à un mélange d'isomères perfluoroalkylés linéaires et ramifiés, d'homologues au nombre pair ou impair d'atomes de carbone perfluorés, ainsi que des dérivés du composé aliphatique de base. L'un des produits de base majoritairement employés par ECF fut le fluorure d'octane sulfonyle ( $C_8H_{17}SO_2F$ ) (OSF), utilisé pour la production du fluorure de perfluorooctanesulfonyle (POSF). Ce dernier est utilisé comme produit de base pour la synthèse du PFOS et ses dérivés (perfluorooctanes sulfonamides, fluorotélomères et polymères) (3M, 1999). L'ECF fut également le procédé le plus abondamment utilisé pour la production de PFOA servant, dans un premier temps, d'intermédiaire dans la fabrication de fluoropolymères tel que le PTFE (Buck et al., 2011). La Figure 4 illustre la synthèse du PFOS, du PFOA et de leurs dérivés par ECF.

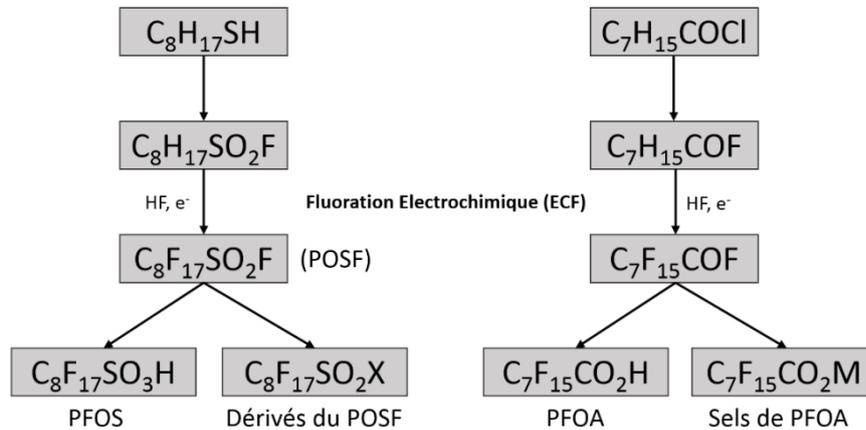
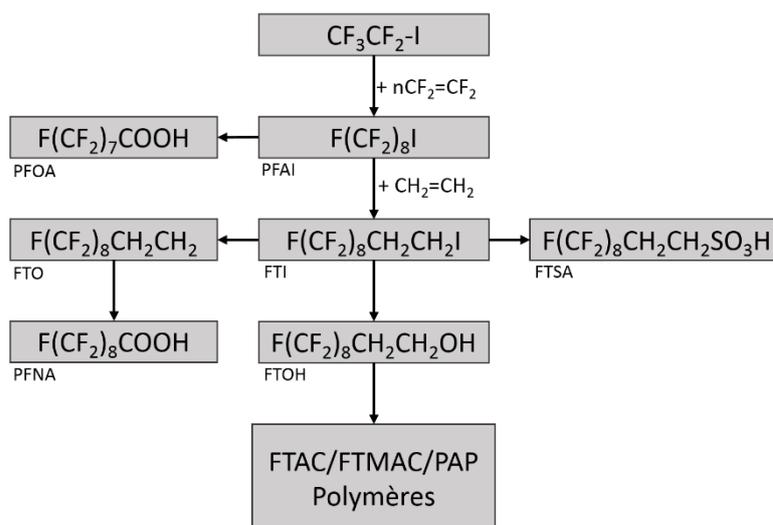


Figure 4 : synthèse du PFOS, du PFOA et de leurs dérivés par fluoruration électrochimique

La **télomérisation** est basée sur la réaction radicalaire, amorcée photochimiquement, d'un iode perfluoroalkylé (PFAI,  $C_mF_{2m+1}I$ ) nommé « télogène » générant un radical perfluoroalkylé ( $CF_3CF_2\cdot$ ) (Kissa, 2001). Celui-ci réagit consécutivement avec le tétrafluoroéthylène (TFE,  $F_2C=CF_2$ ), nommé « taxogène », pour produire une chaîne perfluoroalkylée dont la longueur s'accroît d'une unité  $-CF_2CF_2-$  à chaque cycle de propagation. Contrairement à l'ECF, la télomérisation conduit à des isomères purs

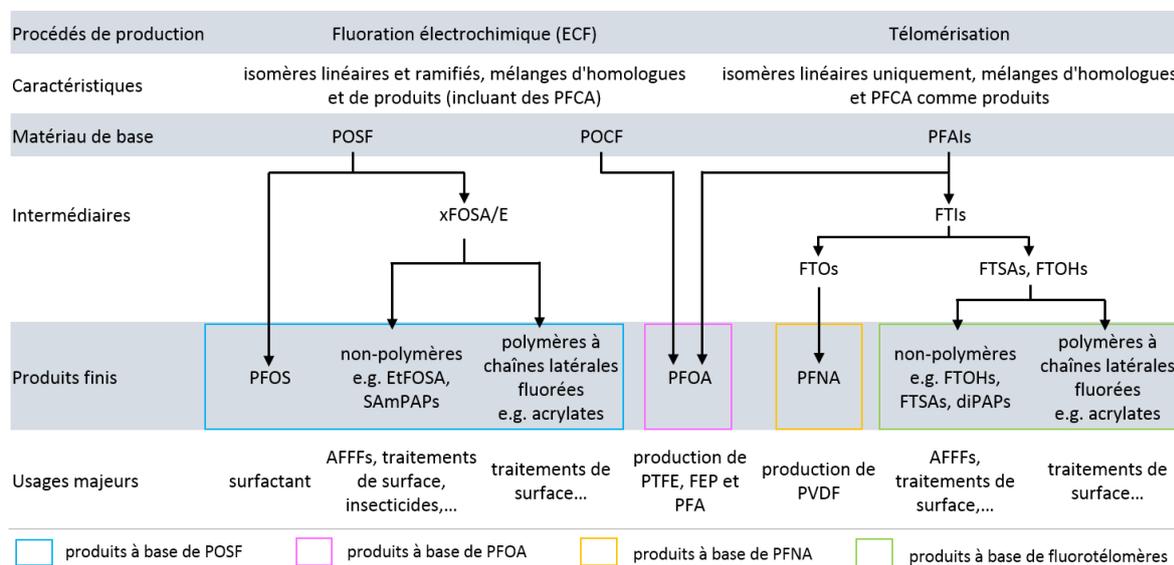
(linéaires lorsque le télégène est linéaire et ramifiés lorsque le télégène est ramifié). L'étendue d'utilisation de télégènes ramifiés est cependant mal renseignée (Buck et al., 2011). Certains ont été brevetés, pour autant, ils ne sont pas nécessairement commercialisés. Le télégène le plus largement utilisé est l'iodure pentafluoroéthyle (PFEI,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ ) qui conduit à l'obtention d'un mélange d'iodures perfluoroalkylés linéaires avec un nombre pair d'atomes perfluorés. Cependant, la substitution du réactif de base par l'iodure de perfluorométhyle ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) ou l'iodure de perfluoropropyle ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ ) permet également d'obtenir des mélanges d'iodures perfluoroalkylés de longueur de chaîne impaire. La longueur de la chaîne du composé majoritairement désiré est contrôlée par l'ajustement des proportions molaires de chacun des réactifs de départ. Ensuite, celui-ci peut être converti en acide carboxylique perfluoroalkylé par oxydation ou carboxylation avec ajout d'un oléum (Grottenmüller et al., 2002). C'est depuis les années 2000, le procédé de fabrication majoritaire du PFOA (Kissa, 2001). Aussi, sa réaction avec un dimère de type  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  peut conduire à l'obtention d'un iodure fluorotélomère, lui-même utilisé pour produire des fluorotélomères d'oléfine puis l'acide perfluorononanoïque (PFNA), ou des fluorotélomères d'alcools (FTOH) ou sulfonates (FTSA), employés comme agents de surface ou comme produits de base dans la synthèse de polymères à chaînes latérales (Prevedouros et al., 2006) (Figure 5).



**Figure 5 : Acides perfluoroalkyles carboxyliques et dérivés fluorotélomères synthésés par télomérisation à partir d'iodures perfluoroalkyles PFAI (exemple du  $\text{C}_8$ ). FTO = fluorotélomère oléfine, FTI = fluorotélomère iodure, FTSA= fluorotélomèresulfonate, FTOH = fluorotélomère alcool, FTAC = fluorotélomère acrylate, FTMAC = fluorotélomère méthacrylate, PAP = fluorotélomère mono-, di-, tri-phosphate**

Les principales caractéristiques des deux procédés sont résumées Figure 6. Ces procédés, utilisant des réactions chimiques et matériaux de base différents, se distinguent également par les caractéristiques du mélange final (Wang et al., 2014). L'analyse des isomères linéaires et ramifiés et l'évaluation de leur abondance relative dans les compartiments environnementaux sont utilisés pour l'identification de leurs origines et notamment du procédé de fabrication (Silva et al., 2014). Les produits commerciaux

à base de PFOS sont classiquement composés d'un mélange 70/30 d'isomères linéaires/ramifiés du PFOS (3M, 1999). Théoriquement, 89 isomères sont possibles pour ce composé (Rayne et Forest, 2009). Cependant, le PFOS est couramment présent dans des échantillons environnementaux comme mélange de l'isomère linéaire et de 10 isomères ramifiés (Riddell et al., 2009).



**Figure 6 : Informations générales sur la synthèse et les usages des produits à base de perfluorooctanesulfonyle fluoré (POSF), d'acides perfluorooctanoïques (PFOA) et perfluorononanoïques (PFNA) et de fluorotélomères.**  
Adapté de Wang et al. (2014).

### 1.3. Propriétés physico-chimiques et usages

#### 1.3.1. Des propriétés uniques

Les agents de surface poly- ou perfluorés étant onéreux, ils sont généralement utilisés que lorsque les propriétés souhaitées ne peuvent être atteintes avec des agents de surface plus classiques (ex. substances aliphatiques non halogénées). La substitution des atomes H par des atomes F modifie considérablement la structure de la molécule (densité électronique élevée du F) et en conséquence ses propriétés physico-chimiques.

Le F est l'élément le plus électro-négatif ( $\chi \approx 3,98$ ) du tableau périodique. Sa liaison avec l'atome de C ( $\chi \approx 2,55$ ), fortement polarisée, est considérée comme la liaison de plus forte énergie parmi celles existantes en chimie organique (450 kJ) (Buck et al., 2012). Plus le degré de substitutions augmente, plus les liaisons C-F et C-C sont renforcées (Krafft et Riess, 2015a). Le rayon de Van der Waals du fluor est plus grand (1,47 Å) que celui de l'hydrogène (1,20 Å) ce qui rend la chaîne carbonée moins flexible, plus rigide et volumineuse (Posner, 2012). Au sein de la chaîne perfluoroalkyle, la forte densité électronique du Fluor (3 doublés non liants) agit comme bouclier électrostatique et stérique efficace

contre les attaques nucléophiles, ce qui contribue à la stabilité chimique des PFAS (Krafft et Riess, 2015). De fait, les PFAS possèdent une haute résistance à la fois thermique et chimique (aux acides, bases, réducteurs, oxydants, aux processus photolytiques), rendant intéressante leur utilisation dans des matériaux pouvant être soumis à des conditions extrêmes (Ding et Peijnenburg, 2013).

Une autre conséquence de cette substitution est la réduction considérable de la tension de surface de la molécule, tant dans l'eau que dans les solvants organiques. L'énergie de surface critique des groupements  $\text{CF}_3$  ( $6 \text{ mN.m}^{-1}$ ) et  $\text{CF}_2$  ( $12 \text{ mN.m}^{-1}$ ) est plus faible que celles des groupements  $\text{CH}_3$  ( $22 \text{ mN.m}^{-1}$ ) et  $\text{CH}_2$  ( $31 \text{ mN.m}^{-1}$ ) et même plus faible que la tension de surface de l'eau ( $72 \text{ mN.m}^{-1}$ ) ou des huiles ( $> 20 \text{ mN.m}^{-1}$ ), leur conférant d'intéressantes propriétés hydrofuges et oléofuges (Posner, 2012). La réduction optimale de l'énergie de surface est atteinte à partir de 8 carbones perfluorés. C'est pourquoi les homologues  $\text{C}_8$  étaient privilégiés dans les formulations commerciales puisqu'il suffit d'infimes quantités (ppm) pour améliorer considérablement les performances tensioactives du produit (Posner, 2012).

### 1.3.2. Nombreux usages

Les propriétés physico-chimiques intéressantes des PFAS ont mené à la multiplication de leurs usages dans de nombreux domaines (Tableau 1). L'une des premières applications majeures est apparue dans le secteur de la lutte anti-incendie pour combattre les feux d'hydrocarbures sur des bases militaires, aéroportuaires et industrielles (Buck et al., 2012). De nombreux dérivés du PFOS, notamment, et de PFCAs et fluorotélomères ont été introduits dans la formulation de mousses extinctrices types AFFF (Aqueous Film-Forming Foams), FFFP (Film Forming Fluoroprotein foams) et FP (Fluoroprotein foams) pour stabiliser et limiter la propagation des hydrocarbures, améliorant ainsi les performances extinctrices. Leur haute résistance aux conditions extrêmes et leur pouvoir isolant sont également très appréciés dans les secteurs de l'aéronautique, l'automobile, l'énergie et l'électronique (fluide hydraulique, câblage, composants sous capot, circuits imprimés...) (OCDE, 2013).

Les PFAS interviennent également dans de nombreuses applications et produits à usages industriels et domestiques. Certains sont utilisés comme agents mouillants, de dispersion, stabilisants, d'humification, émulsifiants, ou encore lubrifiants dans les procédés de moulage de produits plastiques, de placage des métaux (ex : la galvanisation) ou même d'extraction des huiles et gaz pétroliers (OCDE, 2013). Ils sont également introduits dans de nombreux agents d'imprégnation pour tous types de revêtements, peintures, colorants, vernis, colles et laques pour améliorer la fluidité, l'apparence des surfaces et éviter les encrassements (Krafft et Riess, 2015).

**Tableau 1 : Usages et fonctions des PFAS dans divers secteurs d'activités (OCDE, 2013 ; Buck et al., 2011).**

Secteur industriel	Produits	Fonctions	Type de composés
Aéronautique, aérospatiale et défense	Composants mécaniques (semi-conducteurs, câblage, tuyauterie...) Fluides hydrauliques	Matériaux haute résistance Additifs pour prévenir les incendies, l'évaporation et la corrosion	Fluoropolymères (PTFE) Sels de PFSA (POFS)
Automobile	Composants, câblage Systèmes de distribution des carburants	Résistance aux hautes températures et aux fluides Lubrifiants, réduction des fuites de gaz	Fluoropolymères
Electronique Installation électrique	Câbles, fils (secteur de communication, réseau informatique) Cartes de circuits imprimés Hauts-parleurs et transducteurs Résines polycarbonates	Isolants hautes fréquences Résistance thermique, aux huiles moteurs et fluides de transmission Conducteur, hydrofuge Conversion de signaux Retardateur de flammes	Fluoropolymères (PTFE, PVDF) Sels de potassium de PFBS
Produits et matériaux de construction	Laine de verre, carrelage, béton, métaux Peintures et enrobages	Revêtement de protection aux incendies et usures Agents antiallure et de dispersion	Fluoropolymères (PTFE, PVDF) Fluoropolymères, fluorotélomères, composés à base de PFSA
Production pétrolière et minière	Procédés d'extraction des fluides	Tensioactifs, inhibiteur d'évaporation	Composés à base de POSF
Lutte anti-incendie	Mousses anti-incendie de type AFFF (Agent formant un film flottant), AR-AFFF (Alcool Résistant), mousse fluoroprotéinique FP et FFFP (fluoroprotéine formant un film flottant) Equipements anti-incendies (vêtements de protection)	Ingrédient actif Traitement matériaux et textiles	PFCAs, PFSA, fluorotélomères et leurs dérivés Fluoropolymère à chaîne latérale ou non, PTFE poreux...
Métallurgie	Processus de chromage	Tensioactifs, agents mouillants et anti-brouillard	Sels de PFOS ou 6:2 FTSA
Industrie des polymères	Synthèse de polymères	Matériau de base, auxiliaires technologiques	PFCA (e.g. PFOA et PFNA), PFSA (e.g. PFOS), FTs...
Biocides	Régulateurs de croissance des plantes et appâts à fourmis Formulation de pesticides	Ingrédient actif ou inerte	PFAS non polymériques (e.g. PFAS à base de sulfonamides)
Papier, emballage	Papier, carton, pâte à papier incluant ceux directement en contact avec la nourriture	Traitement de surface imperméabilisant à l'eau et aux huiles	Polymères fluorés à chaînes latérales constituées d'alcools à base de PASF ou fluorotélomères acrylates ou méthacrylates sels de phosphate ester (PAP) et perfluoropolyéther
Energie	Panneaux solaires Piles à combustible et batteries électrolytes	Protection aux intempéries Conducteur	Fluoropolymères (FEP films) Sels de lithium PFAA (acide sulfonique trifluoromthane)
Produits ménagers	Ustensiles de cuisine Produits d'entretien, vernis pour sols, peintures au latex Sprays hydrofuges pour vêtements et chaussures	Traitement de protection antiadhésive Emulsifiants, tensioactifs, agents mouillants Traitement imperméabilisant, antiallure	Fluoropolymères, PFOA et ses dérivés Composés fluorés polymériques et non polymériques à base de PFAA et fluorotélomères
Médical	Implants et autres produits Film substantiel (Rayon X) Traitement des rideaux et robes chirurgicales tissés ou non tissés	Produits inertes et non-adhésif Tensioactifs Traitement imperméabilisant et antiallure	Fluoropolymères PFAS POSF ou polymères à base de fluorotélomères méthacrylates ou polyuréthanes
Textiles, cuir, vêtements	Produits d'entretien Textiles imperméables et respirants	Traitements imperméabilisant et antiallure Matériau de base	PFAS polymériques

Les sels d'ammonium de PFOA (nommé APFO) et PFNA (APFN) ont été très largement utilisés dès 1947 et 1975 respectivement, comme auxiliaires techniques dans la fabrication de fluoropolymères (ex : PTFE, PVDF) (Krafft et Riess, 2015). Le PTFE, commercialisé sous le nom Téflon<sup>®</sup>, sert notamment de couche protectrice aux ustensiles de cuisine. Il est également utilisé comme fibre dans l'industrie du textile spécialisée dans les vêtements de sport imperméables ou textiles dits « respirants » (Buck et al., 2011). Par ailleurs, grâce à leur imperméabilité et à leur stabilité, les polymères acrylates à base de N-MeFOSE ou de mélange de mono-, di- et triphosphate (PAPs) constituent des films protecteurs au sein d'emballages alimentaires, directement mis en contact avec la nourriture (Zabaleta et al., 2017b). Ajoutons que le N-éthyl perfluorooctane sulfonamide (N-EtFOSA) est utilisé dans la formulation de pesticides appliqués pour la lutte contre les fourmis et cafards (insecticide sulfuramide) (Löfstedt Gilljam et al., 2016). En Europe, cette application a été interdite en 2005 (ANSES, 2011).

Enfin, les PFAS interviennent dans de nombreux produits ménagers comme agents imperméabilisant et anti-tâches dans des cires et sprays destinés au traitement des textiles, des chaussures, du mobilier, des sols voire des équipements de sports d'hiver (cires pour ski) (Buck et al., 2011). Certains polymères dérivés du POSF ont été introduits dans une large gamme de produits de traitement de surface, commercialisés par exemple par 3M sous la marque ScotchGard<sup>™</sup>.

#### 1.4. Evolution de la production

##### 1.4.1. Historique de la production et réglementation

Les informations sur les volumes de production des PFAS sont limitées et peu accessibles dans la littérature. En 2009, Paul et al. réalisent un premier inventaire de la production globale des sels de PFOS (POSF) et des dérivés (Paul et al., 2009). Sur la base de chiffres publiés par l'OCDE et 3M, les auteurs estiment que 122 500 t de POSF auraient été produites entre 1970 et 2002 et la production n'aurait cessé d'augmenter durant cette période. Ces chiffres sont en accord avec ceux de Prevedouros et al. (2006), estimant 83 000 t de POSF produites entre 1960 à 2002. En 2000, la production de l'industriel 3M (localisé aux Etats-Unis et en Belgique) représentait 78 % de la production mondiale (soit 4650 t) (OCDE, 2002). Concernant les PFCA, leur production globale historique a été estimée entre 4400 et 8000 tonnes pour la période de 1951 à 2004 (Prevedouros et al., 2006) et serait principalement liée aux industries de fluoropolymères. En 2000, les sels de PFOA et PFNA représentaient environ 85 % et 15 % respectivement de la production de PFCA dans ce secteur.

Le début des années 2000 marque un tournant dans l'industrie fluorochimique. Les PFCA et PFSA à chaîne longue ( $n_c \geq 7$  et 6 respectivement) attirent l'attention des autorités compétentes en raison de leur ubiquité dans l'environnement et de leur caractère bioaccumulable et toxique. De ce fait, le PFOS et ses composés dérivés sont ajoutés à la liste des Polluants Organiques Persistants (POPs) de l'annexe B de la convention de Stockholm 2009 (UNEP, 2009). En 2013, il fut introduit dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (2013/39/EU) du Parlement Européen visant à protéger les masses d'eau sur le territoire (EU, 2013). De plus, les C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> PFCA ont été identifiés comme

contaminants très persistants et très bioaccumulables (vPvB) et ont été inclus en 2013, dans la liste des substances présumées très préoccupantes en vertu de la réglementation européenne sur les produits chimiques REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) (ECHA, 2013a). Quant au PFOA, il a été très récemment enregistré dans REACH par le Règlement (UE) 2017/1000 de la Commission du 13 juin 2017 (UE, 2017) et son inscription à la liste des POPs est en cours d'évaluation depuis novembre 2015 (UNEP, 2015).

Sous cette pression, les principaux industriels, en Europe, en Amérique du Nord et au Japon, prennent progressivement des engagements en faveur de la réduction des émissions de PFAS à longue chaîne et leurs dérivés. Ces engagements avaient été initiés plus tôt suite à l'accord signé par la société 3M avec l'agence de protection environnementale des Etats-Unis (US-EPA) en 2000, visant l'arrêt total de la production de composés à base de POSF (3M, 2000a). Une série de conventions avec plusieurs industriels ont ensuite été signées dans le but d'éliminer les émissions de l'ensemble des PFAA à chaîne longue et leurs précurseurs pour 2015 (US-EPA, 2009) (Tableau 2). L'utilisation des PFAS ciblés par ces conventions reste autorisée dans certaines applications pour lesquelles aucune alternative suffisante n'a été trouvée. Par exemple, le règlement européen n°552/2009, traduit en droit français et en vigueur depuis 2009, décrit les conditions de mise en œuvre pour la vente et l'utilisation du PFOS et substances dérivées sur le territoire européen (ANSES, 2015). Des dérogations sont applicables à certains usages tels que les résines photosensibles, les revêtements appliqués dans la photographie aux films, aux traitements attribués pour le chromage dur (Cr VI), les agents tensioactifs utilisés dans le contrôle des dépôts électrolytiques et aux fluides hydrauliques pour l'aviation (avec des restrictions massiques).

Un recensement des données d'usage en PFOS et PFOA en France a été publié en 2015 dans un rapport ayant pour objectif de définir les principaux effets toxiques en lien avec une exposition à ces substances (ANSES, 2015). Le rapport indique qu'il n'y a actuellement plus de production de PFOS, ni de PFOA en France. Deux importateurs/distributeurs de PFOS ont pu être identifiés mais aucune donnée sur les tonnages n'a pu être obtenue. Vingt-trois secteurs d'activité ont été recensés comme étant potentiellement concernés par cette substance et deux de ses sels (ammonium et potassium) : extraction de pétrole brut, de minerais de métaux non ferreux, fabrication de tapis, moquettes, vêtements de cuir, fabrication d'emballages en papier, etc. Concernant le PFOA, trois importateurs/distributeurs et quarante et un secteurs d'activité ont été recensés parmi lesquels sont cités : les fabricants d'articles textiles (sauf habillement), de tapis et moquettes, de papiers et cartons, d'emballages cartonnés ou en matières plastiques, de composants électroniques, appareils (électro)ménagers, etc. Le PFOA et ses sels peuvent également être utilisés dans la production de fluoropolymères tels que le PTFE et le PVDF par exemple. Selon les données rassemblées par la Société Chimique de France, le PTFE n'est pas produit en France, ce qui n'est pas le cas du PVDF produit par Arkema sur le site de Pierre-Bénite au sud de Lyon ou Solvay sur le site de Tavaux dans le Jura (INERIS, 2015). La capacité de production du PVDF de ces deux groupes a par ailleurs doublé entre 2013 et 2014 en raison de l'augmentation de la demande mondiale et serait estimée à 10 000 tonnes annuelles (INERIS, 2015). Ce polymère est utilisé comme traitement de surface, dans des membranes de filtration

et dans de nombreuses applications liées aux secteurs de l'automobile, du nucléaire, et des installations électriques, etc. La société CHEMOURS (ex Dupont de Nemours) possède également un site de production de fluoropolymères dans l'Oise à Villers Saint Paul (Munoz et al., 2015). Bien que pour l'ensemble de ces sites les procédés de fabrication ne sont pas connus, quoi qu'il en soit, les industries fluorochimiques sont de manière générale des spots d'émissions en PFAS vers le milieu naturel.

**Tableau 2 : Principales démarches réglementaires mises en œuvre aux Etats-Unis et aux échelles européenne et mondiale, visant à réguler la production des PFAA à chaînes longues et leurs dérivés**

Organismes	Dates	Actions	Références
US-EPA	Mars 2002, décembre 2012, octobre 2007, janvier 2015	Significant New Use Rules (SNUR): Perfluoroalkyl sulfonates and long- chain perfluoroalkyl carboxylate chemical substances Elimination progressive et restriction des usages en PFCA, PFSA à chaîne longue et leurs dérivés	<a href="https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/risk-management-and-polyfluoroalkyl-substances-pfass">https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/risk-management-and-polyfluoroalkyl-substances-pfass</a>
	2006	2010/15 PFOA Stewardship Program US-EPA invite les 8 principaux industriels à rejoindre un programme mondial d'intendance avec deux objectifs : - réduire 95 % des émissions en PFOA et précurseurs (sur la base des données des émissions de l'année 2000) d'ici 2010 - s'engager à travailler pour l'élimination de ces substances et des produits d'ici 2015	
EU	Décembre 2012 ; juin 2013	C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> PFCA listés comme candidats pour la liste des substances vPvB de REACH et proposition pour inclure le PFOA (Echa : agence européenne des produits chimiques)	<a href="https://echa.europa.eu/fr/candidate-list-table">https://echa.europa.eu/fr/candidate-list-table</a>
	2013	PFOS et ses sels inclus dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau du comité européen	<a href="http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=celex%3A32013L0039">http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=celex%3A32013L0039</a>
UNEP	2009	Le PFOS, ses sels et les POSF sont listés en annexe B de la Convention de Stockholm (Polluants Organiques Persistants)	<a href="http://chm.pops.int/Implementation/PFOS/Overview/tabid/5221/Default.aspx">http://chm.pops.int/Implementation/PFOS/Overview/tabid/5221/Default.aspx</a>

#### 1.4.2. Les alternatives aux PFAA à chaîne longue

Pour continuer à bénéficier des performances obtenues avec les PFAA à 8 carbones et plus, certains industriels s'orientent alors vers des alternatives fluorées à base de PFCA, PFSA et fluorotélomères à chaîne plus courte ou des éther perfluorés, tous considérés moins bioaccumulables par les organismes (Wang et al., 2013). Néanmoins, pour un grand nombre de ces substances, les connaissances sur leur devenir, transport, l'exposition des organismes et leurs effets toxiques sont limitées dans le domaine public (Wang et al., 2017).

Depuis 2003, 3M a commercialisé une gamme de produits de traitements de surfaces tels que Scotchgard PM-3622, PM-490 et PM-930 contenant des polymères à chaînes latérales fluorées non plus à base de POSF mais à base de sels de perfluorobuthyl sulfonyle (PBSF, n<sub>c</sub> = 4). L'utilisation de chaînes

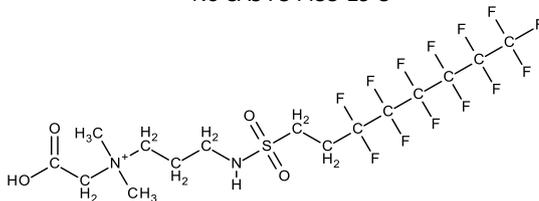
plus courtes nécessite, en contrepartie, l'emploi de quantités plus importantes pour atteindre le bénéfice apporté par des chaînes à 8 carbones perfluorés et plus. L'industriel a également développé des agents de suppression de feu à base d'une cétone fluorée gazeuse ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ) (Wang et al., 2014).

D'autres comme Daikin, Dow-Corning ou DuPont s'orientent davantage vers des polymères à base de 6:2 fluorotélomères aussi bien dans les formulations de traitement de surface que dans les emballages alimentaires ou les mousses anti-incendie. Par exemple, les produits Forafac<sup>®</sup> 1157 et Forafac<sup>®</sup> 1183, commercialisés par DuPont, sont à base de 6:2 fluorotélomère sulfonamide alkylbétaine et 6:2 fluorotélomère sulfonamide aminoxide, respectivement (Figure 7) (Wang et al., 2013).

De même, les sels d'ammonium de PFHxA ont remplacé les sels de PFOA et PFNA dans les procédés de fabrication de fluoropolymères chez certains industriels (Wang et al., 2013). D'autres s'orientent vers des éthers polyfluorés (PFPE) dont la chaîne composée de sections  $\text{CF}_2\text{-CF}_2$  entrecoupées d'atomes d'oxygène limite leur dégradation en substances perfluoroalkylées à chaîne longue (Wang et al., 2013 ; Heydebreck et al., 2015 ; Krafft et Riess, 2015b). Parmi ceux-ci, l'ADONA, GenX (Figure 7) ou des PFPE cycliques ou polymériques sont utilisés par 3M/Dyneon, DuPont et Solvay respectivement, dans la synthèse de fluoropolymères. Les PFPE sont également appliqués comme alternative aux polymères à chaînes latérales fluorées dans les traitements de textiles ou les emballages alimentaires.

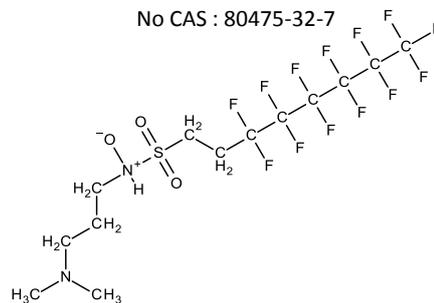
**6:2 fluorotélomère sulfonamide alkylbétaine (6:2 FTAB)**

No CAS : 344455-29-3



**6:2 fluorotélomère sulfonamide aminoxide**

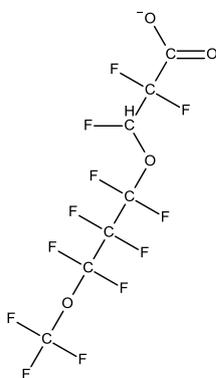
No CAS : 80475-32-7



**ADONA**

**dodécafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate**

No CAS : 958445-44-8



**GenX (ou HFPO-DA)**

**2,3,3,3-tétrafluoro-2-(heptafluoroproxy)propionate**

No CAS : 62037-80-3

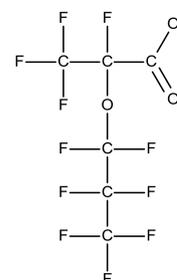


Figure 7 : Structure et numéro CAS de molécules alternatives aux PFAA à chaîne longue

En Europe, certaines de ces alternatives ont fait l'objet d'un enregistrement dans le programme européen de régulation des substances chimiques REACH et sont soumises à des restrictions en termes de production (ex : ADONA = 1 à 10 tonnes/an) (Wang et al., 2013). Néanmoins, de nombreuses incertitudes existent concernant le risque futur associé à ces alternatives fluorées. Certaines d'entre elles et notamment les PFCA et PFSA à chaîne courte sont persistantes dans l'environnement, ce qui suppose une exposition environnementale et humaine croissante à ces nouvelles substances. D'autres présentent une structure plus complexe et sont susceptibles de se dégrader en PFAA une fois émises dans l'environnement (ex. fluorotélomères) (Wang et al., 2017).

---

### **En résumé**

- Les PFAS constituent une vaste classe de molécules de synthèse fluorées. Leur haute résistance chimique et thermique et leurs propriétés d'agents de surface font qu'ils sont utilisés dans de nombreuses applications et produits à usage industriel et domestique.
  - La problématique environnementale qu'engendrent ces substances et notamment le PFOS et les PFCA à chaîne longue (persistance, bioaccumulation) a progressivement été prise en compte par les autorités compétentes, si bien que leur production a largement diminué depuis les années 2000. Cependant, cette considération a orienté les industriels vers la production de PFAA et fluorotélomères à chaîne plus courte, ou vers de nouvelles substances fluorées telles que les PFPEs. On estime actuellement plus de 3000 substances commercialisées et la plupart dans des produits à usage courant (Wang et al., 2017).
  - Le manque de connaissance sur la toxicité des alternatives et leur devenir dans l'environnement engendre une nouvelle inquiétude, d'autant plus que toutes les structures ne sont pas clairement définies. Certains auteurs se montrent pessimistes quant aux solutions actuellement proposées pour résoudre cette problématique environnementale et parlent même « d'histoire sans fin » (Wang et al., 2017). C'est pourquoi, la surveillance environnementale des composés emblématiques mais aussi de leurs alternatives semble primordiale.
-

## 2. Emissions vers l'environnement et introduction vers les systèmes aquatiques

Cette section a pour objectif de définir les émissions de PFAS vers l'environnement et les différentes voies d'introduction vers les systèmes aquatiques représentant le réceptacle final de nombreux micropolluants. Un focus sera fait sur la présence et le devenir des PFAS au sein des stations de traitement des eaux usées, identifiées comme vecteurs de contamination majeurs pour les eaux de surface continentales.

### 2.1. Emissions de PFAS vers l'environnement

#### 2.1.1. Emissions directes

Les PFAS peuvent être émis de manière directe ou indirecte dans l'environnement. Sur la base de la hiérarchisation proposée par Buck et al. (2011), les **sources d'émissions directes** font référence aux émissions, pour un PFAS spécifique, ayant lieu tout au long de son cycle de vie, de la fabrication à l'élimination en passant par son utilisation, y compris de produits dans lesquels il peut être présent en tant qu'impureté. Au sein des sites de production, la majorité des émissions (95 %) en PFAA se feraient directement dans l'environnement aquatique via les effluents industriels (Prevedouros et al., 2006). Une infime partie (< 5 %), incluant les composés les plus volatils tels que les alcools fluorotélomères, serait émise vers le compartiment atmosphérique. Il existe cependant de fortes incertitudes sur le devenir des déchets solides qui, dans le cas du POSF, représenteraient jusqu'à 22 % de la production totale soit 26 500 t (3M, 2000b). Les applications de produits dont la composition fait appel aux PFAS participent également à la dispersion de ces derniers dans l'environnement. Plusieurs études ont en effet montré l'impact de l'usage des mousses anti-incendie type AFFF sur les concentrations en PFAS dans les différents compartiments autour de la zone d'application : sols, eaux souterraines, eaux de surface (De Solla et al., 2012 ; Houtz et al., 2013 ; Bräunig et al., 2017). De même, l'usure des matériaux fluoropolymériques peut engendrer des relargages de PFCA, PFSA ou fluorotélomères, utilisés comme base de fabrication ou présents en tant qu'impuretés (Ellis et al., 2001 ; Wang et al., 2014). Pour les substances à base de POSF, ces apports seraient depuis 2000 équivalents voire supérieurs aux émissions liées directement à la production, cette dernière ayant considérablement chuté (Paul et al., 2009).

#### 2.1.2. Emissions indirectes

Les **sources d'émissions indirectes** se réfèrent à la formation de PFAS via la transformation de substances « précurseurs » susceptibles d'être dégradées via des processus chimiques ou biologiques après leur relargage dans l'environnement (Ellis et al., 2001). Bien que ces sources aient été estimées comme étant moins importantes que les sources directes pour la plupart des PFAA, Wang et al. (2014) pointent du doigt les incertitudes très élevées sur leur quantification et ceci pour plusieurs raisons. La

première est liée au manque d'informations recueillies à propos de l'identification des 3000 substances commercialisées, de leur utilisation finale et des données quantitatives de production (souvent confidentielles) (Wang et al., 2017). Une seconde raison, liée à la précédente, fait référence au manque de données sur la présence environnementale de l'ensemble de ces substances et leur dégradation.

Parmi les substances identifiées, certaines sont susceptibles de générer des PFAA (produits de dégradation finaux) sur une échelle de temps allant de quelques heures à plusieurs jours voire semaines pour les polyfluoroalkyles sulfonamides (FASA) et les fluorotélomères alcools (FTOH), acrylates (FTAC), méthacrylates (FTMAC), sulfonates (FTSA) et phosphonates (PAP) en fonction des conditions expérimentales et du processus de dégradation étudié (Ellis et al., 2004 ; Dinglasan et al., 2004 ; Lee et al., 2010 ; Benskin et al., 2013 ; Liu et Mejia Avendaño, 2013 ; Liu et al., 2013 ; Murakami et al., 2013). De plus amples détails sur la dégradation de ces substances sont donnés en section 3.2.2. Bien que moins courantes, certaines études ont également mis en évidence la dégradation de polymères à chaînes latérales à base de fluorotélomères comme source de PFCA par clivage de la liaison entre la chaîne carbonée fluorée et le fluorotélomère puis dégradation de ce dernier (Renner, 2008 ; Russell et al., 2008 ; Russell et al., 2010 ; Chu et Letcher, 2014). Russel et al. (2008 et 2010) montraient par exemple la formation de PFOA suite à la dégradation en conditions aérobies (sols) de polymères acrylates et uréthanes à chaînes latérales à base de 8:2 FTOH. Les temps de demi-vie étaient de l'ordre de la centaine voire de milliers d'années ce qui indique que leur dégradation représente des sources indirectes de PFOA sur du très long terme (production estimée à environ 6 tonnes de PFOA/an au total). Par comparaison, Chu et Letcher, (2014) ont examiné si les surfactants fluorés présents dans des traitements de surface Scotchgard de la compagnie 3M, peuvent être dégradés métaboliquement, en utilisant un modèle microsomal *in vitro* (microsomes hépatiques de rats Wistar-Han). Les résultats montraient la formation, dès les premières minutes, de perfluorooctane sulfonamide (FOSA) et perfluorobutane sulfonamide (FBSA), composants à la base des chaînes latérales des polymères utilisés dans ce type de produits. Ces résultats indiqueraient donc que le clivage de la chaîne latérale par voie métabolique est plus rapide que par dégradation microbienne et entrainerait la formation de PFCA sur une échelle de temps de quelques jours à quelques semaines.

D'après un rapport de l'agence suédoise des produits chimiques (KEMI), les polymères à chaîne latérales fluoroalkyles représenteraient le groupe majoritaire de la classe des PFAS (> 600 congénères) (KEMI, 2015). Néanmoins de par le manque d'information sur la structure de toutes les substances et l'absence de méthodes analytiques adaptées, l'étendue de la contamination environnementale par ce type de PFAS reste inconnue. Des techniques alternatives à l'analyse ciblée et permettant d'évaluer la proportion de composés organiques fluorés non identifiés dans des matrices environnementales ont été proposées. Par exemple, grâce à l'analyse du fluor total (FT), du fluor organique extractible (FOE) et de 14 PFAS (PFCA + PFSA) dans des échantillons de sédiments en provenance du Lac Ontario (Canada), Yeung et al. (2013) ont montré que seulement 2 à 44 % du FOE était identifié. Pour tenter d'expliquer la fraction non identifiée, Chu et Letcher (2017) développe dans une étude récente une méthode pour l'analyse ciblée de polymères à chaînes latérales à base de perfluorooctane sulfonamide (FOSA) et perfluorobutane sulfonamide (FBSA), composants majoritaires des traitements de surface

de la marque Scotchgard™. L'application de la méthode à des échantillons de sédiments des Grands Lacs a mis en évidence des concentrations pour ces polymères jusqu'à 1000 fois plus élevées que la somme des 22 PFAS analysés en parallèle ce qui pourrait expliquer une part non négligeable du FOE. Dans une approche similaire, Houtz et al. (2012) proposent une méthode d'analyse ciblant l'ensemble des précurseurs de PFAA (Pré-PFAA) identifiés ou non : la méthode TOP (pour Total Oxydizable Precursors). Cette méthode, qui consiste à convertir tous les pré-PFAA en PFCA par oxydation au persulfate, leur a permis de mettre en évidence la présence de PFAS non identifiés dans des échantillons d'eau de ruissellement, des eaux souterraines et sols impactées par l'application de mousses anti-incendie et dans des effluents de station d'épuration (Houtz et Sedlak, 2012 ; Houtz et al., 2013 ; Houtz et al., 2016). Ces pré-PFAA expliquent 30 à 90 % de la somme PFAS en fonction des échantillons. Ces résultats suggèreraient donc que les émissions indirectes de PFAA pourraient être non négligeables à moyen et long terme.

### 2.1.3. Evolution des émissions de PFAA

Un inventaire des émissions historiques en PFCA à travers le monde est proposé par Prevedouros et al. (2006). Les émissions totales (directes et indirectes) estimées sur la période de 1951 à 2002 sont comprises entre 3200 et 7300 tonnes et concerneraient principalement les homologues C<sub>8</sub> (83 %), C<sub>9</sub> (10 %) et C<sub>11</sub> (3 %). Ces chiffres ont été récemment revus par Wang et al. (2014) estimant que 2610 à 21400 tonnes de C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> PFCA avaient été émises entre 1951 et 2015. Historiquement, plus de 75 % de ces émissions seraient liées à leur utilisation dans la synthèse de fluoropolymères (Figure 8). En comparaison, les émissions globales de substances à base de POSF sur la période de 1972 à 2002 ont été estimées à 6800-45300 tonnes (Prevedouros et al., 2006).

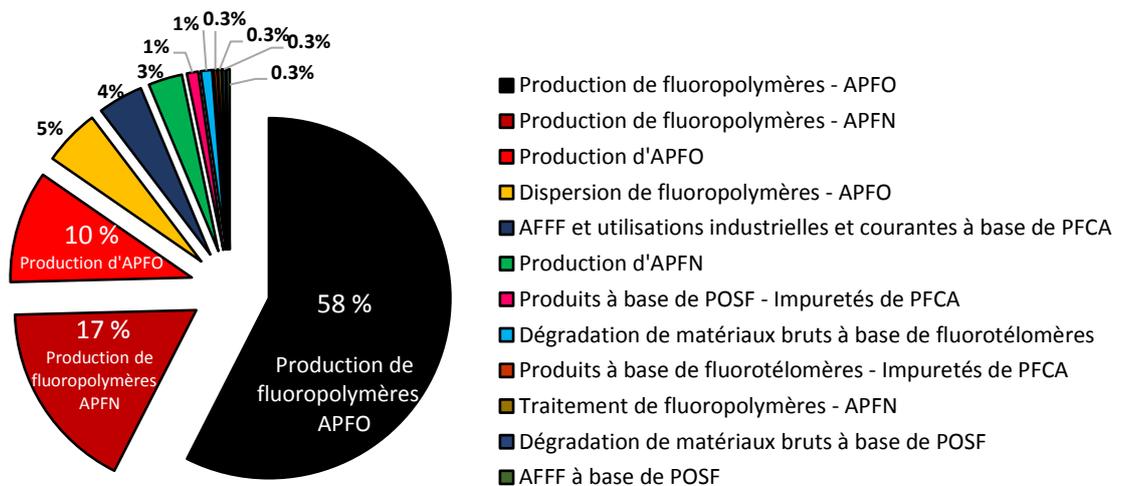


Figure 8 : Répartition des émissions historiques en PFCA selon le type de source. (Prevedorous et al., 2006)

Plusieurs scénarios de l'évolution des émissions en C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> PFCA ont été proposés (Prevedouros et al., 2006 ; Wang et al., 2014) et aboutissent aux mêmes conclusions. La Figure 9 propose un aperçu des scénarios proposés par Wang et al. (2014). Bien que les émissions n'aient cessé d'augmenter depuis 1950 jusqu'au début des années 2000, la prise en compte de la problématique environnementale associée aux PFAA à chaîne longue a considérablement fait chuter les émissions des principaux sites industriels situés aux Etats-Unis, en Europe de l'ouest et au Japon (courbes d'évolution bleues, Figure 9). Néanmoins, la production de PFCA à chaîne longue par de nouveaux industriels principalement localisés en Asie du sud (Chine et Inde) et Europe de l'est (Russie et Pologne) engendre une nouvelle hausse des émissions mondiales entre 2010 et 2015 (courbes oranges, Figure 9). Après cette période, si la production venait à s'arrêter, les auteurs prévoient des émissions totales entre 20 et 6420 tonnes principalement liées aux usages des stocks de produits restants et aux émissions indirectes qui comme précédemment mentionnées pourraient être très largement sous-estimées.

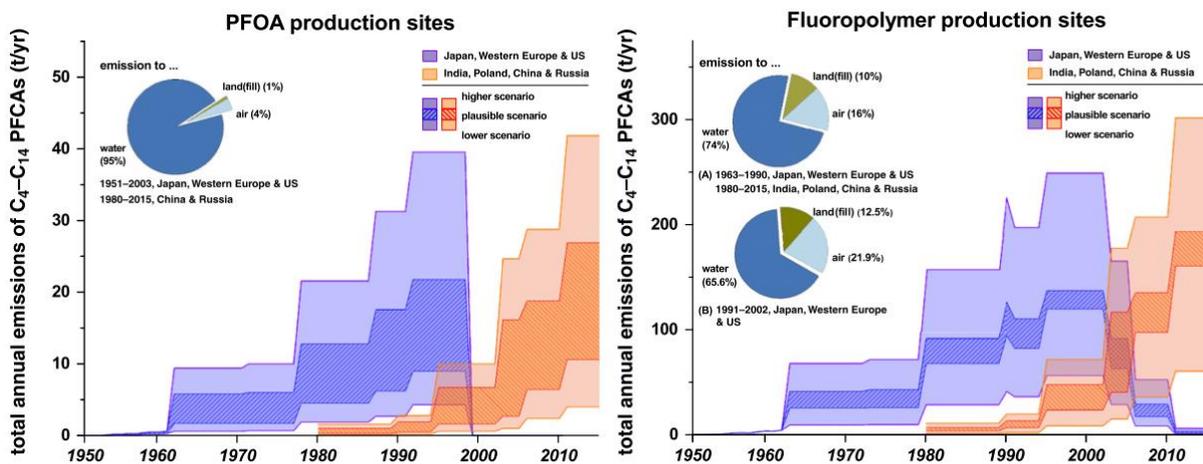


Figure 9 : Scénarios proposés par Wang et al., 2014 de l'évolution des émissions en C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> PFCA via les sites de production en PFOA et de fluoropolymères sur la période de 1950 à 2015. Les courbes bleues représentent l'évolution des émissions au Japon, en Europe de l'Ouest et aux Etats-Unis. Les courbes oranges concernent l'Inde, la Pologne, la Chine et la Russie. Trois niveaux d'estimations sont proposés (meilleur cas = lower, cas probable = plausible, pire des cas = higher). Les camemberts déterminent la répartition des émissions entre l'air, le sol et l'eau.

## 2.2. Les voies d'introduction vers les systèmes aquatiques

### 2.2.1. Multiples voies d'introduction

Les voies d'introduction des PFAS dans les eaux de surface sont multiples (illustration Figure 10). On désignera les **apports ponctuels** comme ceux étant très localisés géographiquement. Ceux-ci incluent les rejets d'effluents industriels, l'apport local d'importantes quantités de produits à base de PFAS (ex. mousses anti-incendie), les rejets d'effluents de station de traitements des eaux usées (STEU) ou

encore les rejets d'eaux pluviales lorsque celles-ci sont collectées dans des réseaux séparatifs et redirigées vers des exutoires pluviaux (Ahrens, 2011).

Au niveau des sites d'industries fluorochimiques, la majorité des PFAS sont émis dans l'environnement aqueux via les effluents liquides. Très peu d'études ont à ce jour évalué les concentrations en PFAS dans ces rejets. Récemment, Dauchy et al. (2017) ont caractérisé l'effluent d'une usine de production de matériaux à base de fluorotélomères située dans le Nord de la France. Des concentrations atteignant plusieurs  $\text{mg.L}^{-1}$  ont été rapportées pour certains composés tels que le 6:2 FTAB. Les auteurs ont estimé à 1600-70000  $\text{g.j}^{-1}$  et 20-250  $\text{g.j}^{-1}$  les rejets en fluorotélomères et PFCA, respectivement, à la sortie de la station d'épuration traitant l'effluent de cette usine.

Les PFAS sont introduits dans les réseaux d'assainissement suite à leurs usages industriels mais aussi domestiques. Les procédés de traitement des eaux usées étant de manière générale peu adaptés à l'élimination des micropolluants, les effluents de STEU peuvent contribuer au déversement de quelques centaines de  $\text{mg.j}^{-1}$  à 10 000  $\text{g.j}^{-1}$  de PFAS dans les rivières réceptacles (Ahrens, 2011). A titre d'exemple, il a été estimé que certains cours d'eau européens majeurs tels que l'Elbe (Allemagne), le Guadalquivir, le Jucar ou l'Ebre (Espagne) reçoivent chaque jour 3 à 71 g de PFAS via les effluents de STEU (Ahrens et al., 2009 ; Campo et al., 2014). Dans ces deux études, l'augmentation des concentrations en PFAS dans les eaux de rivière de l'amont vers l'aval n'était pas totalement expliquée par les apports des STEU étudiées (30-70 % de l'augmentation non expliquée) ce qui suggérait la présence de sources ponctuelles non identifiées voire d'apports diffus.

Des concentrations très élevées, proches ou supérieures au  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dans les eaux souterraines et eaux de rivières localisées à proximité de zones militaires et aéroportuaires ont été associées au déversement accidentel ou volontaire (exercice d'entraînement ou cas réel) de mousses anti-incendie type AFFF ou FFFP sur les sols se trouvant à proximité (Moody et Martin, 2002 ; De Solla et al., 2012 ; Ahrens et al., 2015 ; Bräunig et al., 2017). Ceci suggère un transfert des PFAS par le lessivage des sols, par infiltration ou drainage (échanges locaux entre nappes et eaux de surface).

- Les **apports diffus** recouvrent une plus large surface géographique. On peut citer ceux provenant des eaux de ruissellements (non focalisées vers des exutoires), du lessivage des sols et surfaces contaminés, de l'infiltration à travers les sols ou des retombées atmosphériques (Ahrens, 2011). L'occurrence des PFAS dans les dépôts secs et humides (pluie, neige) a été documentée principalement dans l'hémisphère nord (Amérique du Nord, Europe et Asie) (Loewen et al., 2005 ; Scott et al., 2006 ; Kim et Kannan, 2007 ; Liu et al., 2009 ; Dreyer et al., 2010 ; Taniyasu et al., 2013). Parmi les PFAS détectés peuvent être cités le PFOA, ses homologues à chaîne courte et leurs précurseurs volatils (fluorotélomères alcools FTOH, carboxyliques FTCA et carboxyliques insaturés FTUCA). Les concentrations individuelles dans les précipitations (pluie et neige) dépassent rarement le  $\text{ng.L}^{-1}$  et suivent l'ordre décroissant suivant : zones urbaines > zones rurales > zones éloignées de toutes activités humaines (ex. les océans). Dreyer et al. (2010) ont estimé des flux totaux en PFAS via les dépôts humides de 2 à 91  $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans le nord de l'Allemagne sur une période de 7 mois (2007-2008), équivalents à ceux estimés dans le Nord des Etats-Unis (Scott et al., 2006). Bien que ces apports soient

considérés mineurs comparés aux quantités déversées via les rejets d'eaux usées, certains supposent leur rôle majeur dans la dispersion des PFAS à l'échelle du globe (Armitage et Macleod, 2009).

De plus, les eaux pluviales peuvent s'enrichir en PFAS lors de leur ruissellement sur des surfaces contaminées. Dans une étude réalisée au Japon, Murakami et al. (2009) rapportaient des concentrations totales en PFAS dans les eaux de ruissellement urbain de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de  $\text{ng.L}^{-1}$ , similaires à celles qu'ils observaient dans les effluents de stations d'épuration. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés par d'autres auteurs (Xiao et al., 2012 ; Houtz et Sedlak, 2012). Les niveaux et profils de contamination dépendent des usages et pratiques sur les zones d'études. Xiao et al. (2012) montraient que les eaux de ruissellement en zones industrielles présentaient les concentrations en PFAS les plus élevées, suivies des zones commerciales puis résidentielles. L'estimation des flux est davantage problématique que pour les effluents de STEU puisqu'ils sont notamment conditionnés par la fréquence et l'intensité des événements pluvieux. En France, il existe un cadre réglementaire national sur la gestion des eaux pluviales et leur traitement. Celui-ci est relativement complexe dans la mesure où il est dispersé dans plusieurs codes (Code de l'Environnement, Code Civil et Code de l'Urbanisme) et constitue une responsabilité réglementaire locale <https://www.ecologique-solaire.gouv.fr/assainissement>. Ainsi, selon les zones, les eaux pluviales peuvent être traitées au même titre que les eaux usées au sein des systèmes de collectes unitaires, traitées séparément à l'issue de leur collecte en systèmes séparatifs, voire non traitées avant leur rejet vers l'environnement. Dans chaque cas, elles représentent des voies d'introduction potentielles des PFAS dans le milieu aquatique.

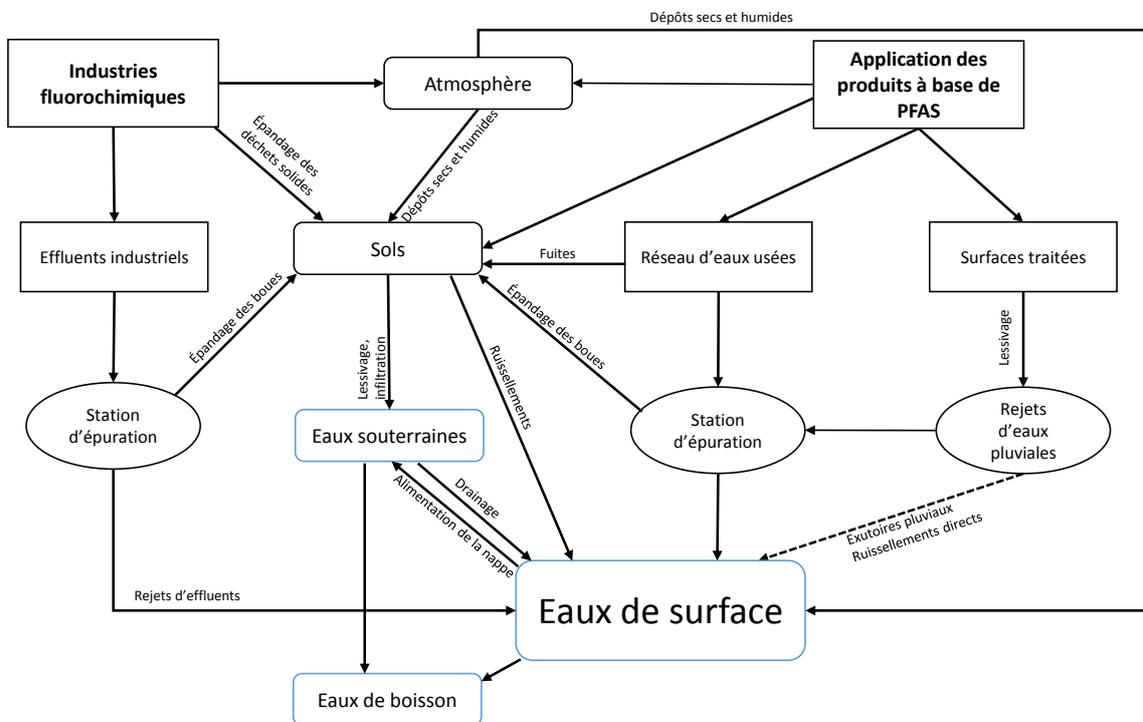


Figure 10 : Schématisation des différentes voies d'introduction des PFAS dans les eaux de surface. Adapté d'Ahrens et al. (2014)

2.2.2. Les stations de traitement des eaux usées (STEU)

a. Cadre réglementaire en France

En France, l'un des objectifs du cadre réglementaire relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées est de limiter les risques de contamination et pollution du milieu récepteur et notamment des eaux destinées à la consommation humaine (Arrêté du 22 juin 2007 abrogé par arrêté du 25 juillet 2015 puis du 1<sup>er</sup> janvier 2016<sup>1</sup>). En termes de traitement des eaux, les stations d'épuration doivent répondre à des objectifs de performances définis selon la charge brute de pollution organique à traiter et sur un nombre réduit de paramètres physico-chimiques : teneurs en matières en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène (DBO), ainsi que l'azote et le phosphore lorsque le milieu récepteur est sensible à l'eutrophisation. Les STEU n'ont pas été conçues pour éliminer les micropolluants. Néanmoins, depuis 2000, la réglementation incite à la réduction de leurs émissions afin de répondre aux objectifs de la DCE. Ainsi, la circulaire du 4 février 2002<sup>2</sup> a lancé une action nationale de recherche et de réduction des micropolluants dangereux (RSDE) pour le milieu aquatique présents dans les rejets d'installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) (circulaire du 5 janvier 2009<sup>3</sup>) et des STEU (circulaires du 29 septembre 2010<sup>4</sup>). La liste des substances à rechercher, revue en 2013, a été fondée sur la base de la liste des substances classées prioritaires ou prioritaires et dangereuses de la Directive 2013/39/EU (EU, 2013). Parmi les PFAS, seuls le PFOS et ses dérivés figurent sur cette liste.

b. Présence en STEU

Une synthèse des concentrations des PFAS les plus étudiés (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> PFCA, PFBS, PFHxS, PFOS, FOSA et 6:2 FTSA) dans les influents et effluents (c'est-à-dire entrées et sorties) et les boues, réalisée à partir de 18 articles portant sur leur présence et leur devenir au sein des STEU, est proposée Figure 11.

Dans les influents et effluents, les composés majoritairement retrouvés sont les PFSA et PFCA de courte et moyenne longueur de chaîne, qui sont également les composés les plus étudiés. Le PFOA et le PFOS dominent souvent le profil moléculaire bien que leur production et celle des matériaux dérivés

---

<sup>1</sup>Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO<sub>5</sub>. <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000276647>

<sup>2</sup>Circulaire du 4 février 2002 relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées. [https://aida.ineris.fr/consultation\\_document/7779](https://aida.ineris.fr/consultation_document/7779)

<sup>3</sup>Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation [http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2009/03/cir\\_28431.pdf](http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2009/03/cir_28431.pdf)

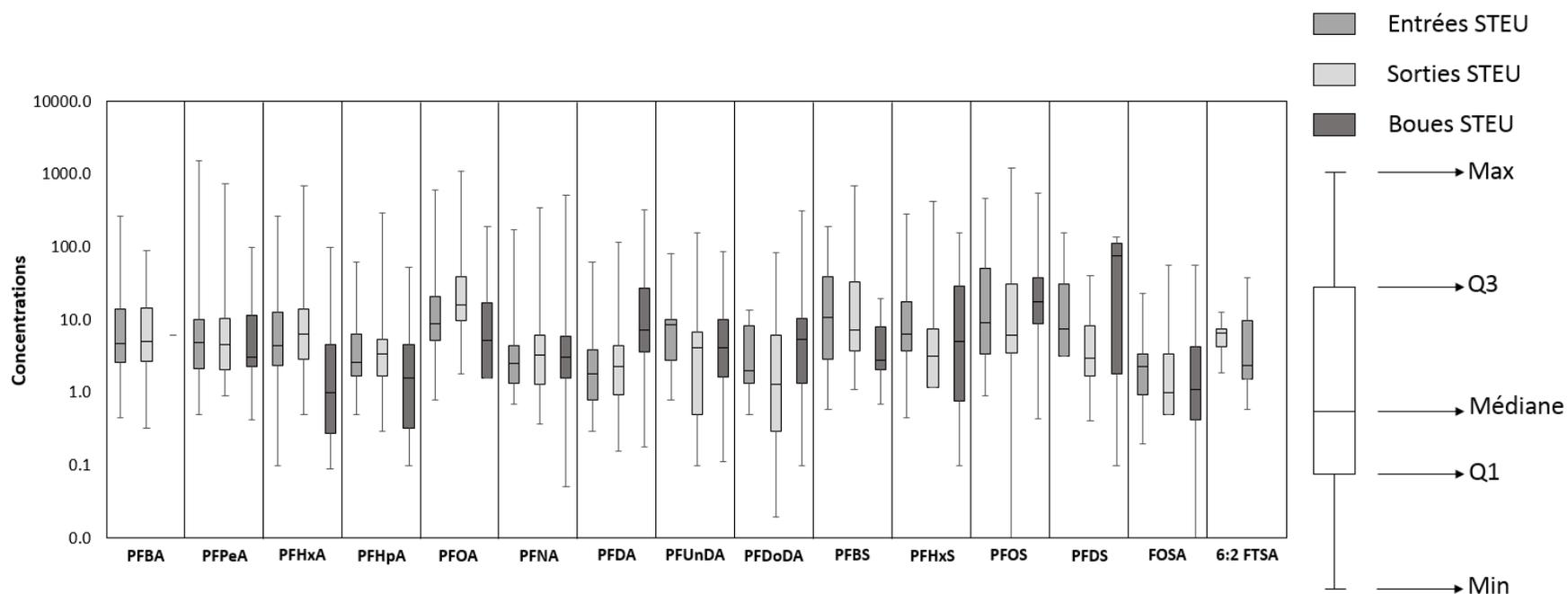
<sup>4</sup> Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées. [https://aida.ineris.fr/consultation\\_document/7003](https://aida.ineris.fr/consultation_document/7003)

tendent à diminuer. Des PFAA à chaîne courtes tels que le PFBS, le PFHxA, ainsi que le 6:2 FTSA étaient prépondérants dans certains effluents de STEU en Europe (Ahrens et al., 2009 ; Campo et al., 2014), probablement en lien avec la transition industrielle.

De manière générale, les concentrations individuelles oscillent entre le  $\text{ng.L}^{-1}$  et quelques dizaines de  $\text{ng.L}^{-1}$ . Les STEU recevant des rejets industriels (I-STEU) présentent des niveaux de contamination en PFAS (en entrées et sorties) plus élevés que celles recevant des eaux usées domestiques strictes (D-STEU) (Sinclair et Kannan, 2006 ; Bossi et al., 2008 ; Ahrens et al., 2009 ; Guo et al., 2010 ; Kim et al., 2012 ; Xiao et al., 2012a). Comme précédemment mentionné, les rejets d'industries fluorochimiques ont un impact majeur sur les niveaux en PFAS retrouvés en STEU, pouvant atteindre quelques  $\text{mg.L}^{-1}$  dans les effluents même après les filières de traitement (Dauchy et al. (2017), en informations supplémentaires). Des niveaux en PFOS supérieurs au  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ont été observés dans les effluents impactés par des activités de métallurgie ou d'industries de semi-conducteurs (Clara et al., 2008 ; Lin et al., 2010). Par comparaison, les activités de l'électronique, du textile ou les papeteries sont responsables des concentrations les plus élevées observées pour les PFCA, notamment le PFOA (Clara et al., 2008 ; Ahrens et al., 2009 ; Lin et al., 2010). Les effluents de D-STEU présentent des niveaux moins importants (quelques centaines de  $\text{ng.L}^{-1}$  au maximum) et un profil moléculaire marqué principalement par la présence de  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$  PFCA (Ahrens et al., 2009 ; Kim et al., 2012). Leur origine peut être associée à l'utilisation de produits d'entretien dont la composition fait appel à des PFAS (traitements du mobilier, vêtements...).

Malgré des niveaux plus élevés dans les effluents de I-STEU que D-STEU, Kim et al. (2012) montraient dans leur étude que les flux massiques en PFAS via les D-STEU étaient plus importants (9,1-180 g de PFAS/j contre 0,92-77 g de PFAS/j) du fait d'une production d'eaux usées domestiques supérieures. Outre l'influence marquée de l'origine des eaux usées, plusieurs auteurs ont également mis en évidence une corrélation positive entre la densité de population et les teneurs en PFAS dans les effluents de STEU. Cependant, Xiao et al. (2012a) indiquaient que cette corrélation était uniquement valable lorsque seules les D-STEU étaient considérées. Les émissions provenant de sources industrielles constituaient un déterminant important de la pollution par les PFAS et notamment les PFCA dans les bassins hydrographiques urbains (Xiao et al., 2012a).

Enfin, dans certaines zones, les eaux de ruissellement peuvent être redirigées vers les stations d'épuration via les réseaux d'assainissement, ce qui suggère de possibles effets saisonniers. Loganathan et al. (2007) ne rapportaient aucune variabilité saisonnière des concentrations en PFAS dans les effluents de deux STEU localisées dans le Kentucky et en Géorgie (Etats-Unis). Cependant, les flux en hiver ( $\approx 7,7 \text{ g.j}^{-1}$ ) étaient de deux à dix fois plus élevés qu'en été ( $\approx 4,8 \text{ g.j}^{-1}$ ) et automne ( $\approx 0,8 \text{ g.j}^{-1}$ ), du fait de débits moyens plus élevés (en lien probablement avec la pluviométrie).



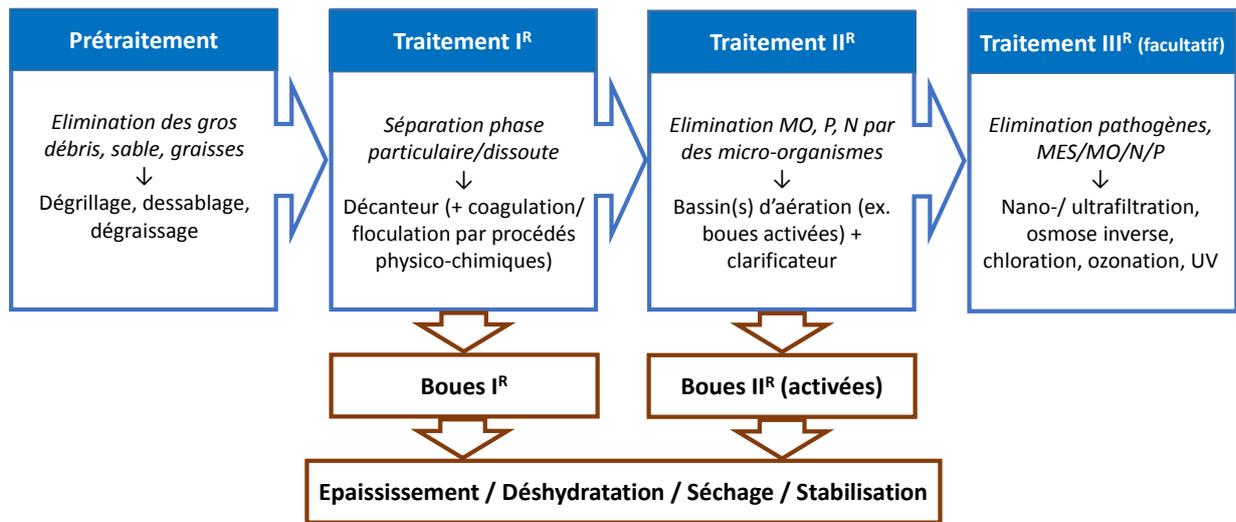
**Figure 11 : Bilan des concentrations des PFAS les plus étudiés dans les effluents (entrées et sorties,  $\text{ng.L}^{-1}$ ) et boues ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) de STEU à travers le monde. Seules les valeurs au-dessus de la limite de détection ont été considérées.**

(Schultz et al., 2006b; Sinclair and Kannan, 2006; Loganathan et al., 2007; Clara et al., 2008; Huset et al., 2008; Ahrens et al., 2009; Guo et al., 2010; Thompson et al., 2011a; Kunacheva et al., 2011; Arvaniti et al., 2012; Llorca et al., 2012; Kim et al., 2012; Campo et al., 2014; Guerra et al., 2014; Zhang et al., 2015; Pan et al., 2016; Houtz et al., 2016)

2.2.3. Comportement et devenir au sein des filières de traitement

Outre l'origine des rejets, les niveaux et profils dans les effluents peuvent être affectés par :

- la nature et les performances de la filière de traitement (Figure 12)
- les propriétés physico-chimiques des PFAS en lien avec les caractéristiques de la chaîne fluoroalkylée (degré de substitution des atomes de H par F, longueur) et la nature du groupement fonctionnel.



**Figure 12 : Schéma simplifié des étapes et filières de traitement des eaux usées (en bleu) et boues (en marron) en station d'épuration**

Les PFCA et PFSA présentent un caractère persistant vis-à-vis de tous les types de traitements primaires, secondaires et tertiaires (Xiao et al., 2012a). C'est pourquoi leurs concentrations dans les effluents traités sont souvent équivalentes à celles observées dans les influents. Des diminutions significatives des concentrations en PFOS et PFCA à chaîne longue dans les effluents ont été observées après les traitements primaires (Guo et al., 2010 ; Zhang et al., 2015) du fait de leur plus forte affinité pour la phase particulaire comparée à celle des chaînes plus courtes (Labadie et Chevreuil, 2011). Ainsi, ces composés, partiellement ou essentiellement associés à la phase particulaire, sont en partie ou totalement éliminés des effluents par leur transfert vers les boues. Schultz et al. (2006a) montraient par exemple que  $\approx 50\%$  du flux moyen entrant en PFDS se retrouvaient dans les boues après le premier clarificateur, contre  $10\%$  pour le PFOS et  $1\%$  pour le PFHxS. Par comparaison, la fraction en PFHxA, PFOA, PFNA et PFDA retenue dans les boues était comprise entre 0 et  $6\%$  ce qui traduit également l'effet du groupement fonctionnel. En conséquence, le profil de contamination des boues se distingue de celui des effluents. Le PFOS et les PFCA à chaîne longue sont majoritaires et leurs concentrations varient du  $\text{ng.g}^{-1}$  à la centaine de  $\text{ng.g}^{-1}$  en fonction de l'origine des eaux usées, du temps de séjour des eaux dans les systèmes de décantation et du type de traitement (Arvaniti et al., 2012). En France, la

note technique du 15 août 2015 relative à la démarche RSDE stipule que « le transfert de micropolluants dans les boues (voire dans le compartiment atmosphérique) ne peut constituer une solution acceptable. Ainsi, la réduction à l'amont de la STEU est la solution à privilégier vis-à-vis de toute action de traitement à l'aval de la STEU »<sup>5</sup>.

Pan et al. (2016) ont montré que la plupart des PFAA n'étaient pas éliminés efficacement par les traitements par boues activées conventionnels tandis que les bioréacteurs à membranes et la filtration sur charbon actif (en poudre ou granulés) permettaient d'éliminer 30 à 95 % des teneurs en PFOS et PFCA à chaîne longue (> C<sub>8</sub>). Suite au traitement secondaire par boues activées, des concentrations croissantes en PFAA dans les effluents mais aussi les boues ont été observées, ce qui suggère leur formation au cours de ce procédé de traitement (Kunacheva et al., 2011). A titre d'exemple, en comparant le flux moyen en PFOS avant le procédé par boues activées avec la somme des flux mesurés dans l'effluent et les boues en aval de ce procédé, Schultz et al. (2006a) mettaient en évidence la formation de 300 mg de PFOS par jour. Des résultats similaires étaient observés pour le PFDS et les auteurs suggéraient donc la présence de précurseurs et leur biotransformation.

Les études sur la présence et le devenir de précurseurs de PFAA au sein des STEU s'en tiennent uniquement à un nombre réduit de substances. Xiao et al. (2012a) ont estimé que 9 % du 8:2 FTOH étaient biodégradés en PFOA au sein des bassins d'aération et 25 % seraient émis dans l'air du fait de sa pression de vapeur saturante élevée. La biotransformation du 6:2 FTSA dans des boues activées conduit à la formation des C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA mais à des taux de conversion de seulement 3 % après 90 jours (Wang et al., 2011). Les auteurs reportaient une cinétique d'élimination beaucoup plus lente que celle du 6:2 FTOH dans les sols par exemple (63,7 % d'élimination après 90 jours). Schultz et al. (2006a) ont étudié le comportement du 6:2 FTSA, de composés à base de FOSA (N-EtFOSAA, N-MeFOSAA, FOSAA) et du FOSA dans une station d'épuration conventionnelle utilisant un traitement secondaire par boues activées. Aucun effet des filières de traitements sur les flux en 6:2 FTSA n'était observé, ce composé était essentiellement retrouvé en phase aqueuse. Par comparaison, le N-EtFOSAA, le N-MeFOSAA et le FOSAA étaient totalement éliminés de l'effluent après le traitement secondaire. Des concentrations croissantes dans les boues activées, s'accompagnant de production de FOSA en phase aqueuse, suggéraient la biotransformation de précurseurs. Plusieurs études reportent également la présence de fluorotélomères phosphonates (PAP) dans les boues à des concentrations de l'ordre du ng.g<sup>-1</sup> à la centaine de ng.g<sup>-1</sup> (D'Eon et al., 2009 ; Eriksson et al., 2017). Ces composés, utilisés dans les emballages alimentaires, sont susceptibles d'être biotransformés en PFCA (Lee et al., 2010). Lewis et al. (2016) montraient que lors de l'incubation de boues activées à 30 °C, le 6:2 diPAP était rapidement dégradé à un rendement de 5 % dès le premier jour, donnant lieu à la formation de 6:2 FTCA, 6:2 FTUCA, 5:2 FTOH (intermédiaires) ou encore du PFHxA et PFPeA (produits finaux).

---

<sup>5</sup> Note technique du 12 août 2015 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction.  
<http://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr>

Dans de récentes études, la mise en évidence de la présence de précurseurs de PFAA non identifiés dans les effluents de STEU à l'aide de la méthode TOP révèle à la fois la rémanence de certains d'entre eux vis-à-vis des filières de traitement mais également leur déversement dans le milieu dans des proportions non négligeables comparées aux quantités en PFAA (30-90 % de la concentration molaire totale) (Ye et al., 2014 ; Houtz et al., 2016). En élargissant la liste des PFAS analysés, Dauchy et al., (2017) ont identifié le 6:2 FTAB et le 6:2 Fluorotélomère sulfonamide propyl N,N diméthylamine (M4) comme majoritaires à la sortie d'une usine de production de fluorotélomères et ces deux composés n'étaient pas éliminés par la station d'épuration traitant l'effluent industriel. L'application de la méthode TOP aux eaux usées brutes et traitées révélait tout de même la présence de précurseurs non identifiés.

### **En résumé**

Les PFAS peuvent être émis dans l'environnement de manière directe ou indirecte suite à la dégradation de congénères moins persistants, les PFAA constituent les produits de dégradation ultimes. Pour ces derniers, qui représentent une problématique environnementale majeure, la quantification des émissions indirectes est extrêmement compromise par le manque de connaissance sur l'identité de tous les précurseurs, l'étendue de leurs émissions vers l'environnement et leur devenir.

Les PFAS sont des contaminants multi-sources ce qui peut rendre compliquer l'identification de leur origine sur un bassin versant donné et notamment en zones urbaines. Les incertitudes sur la quantification des apports diffus par rapport aux apports ponctuels continus sont beaucoup plus élevées.

Les STEU, recevant les rejets urbains et/ou industriels, sont des vecteurs majeurs d'apports continus en PFAS pour les systèmes aquatiques. Les filières de traitement conventionnelles ne permettent pas l'élimination des PFAA à courte et moyenne longueur de chaîne, tandis que ceux à chaîne longue sont en partie piégés dans les boues. De plus, ces filières, et notamment les procédés par boues activées, peuvent générer la production de PFAA via la biotransformation de précurseurs. Actuellement il existe un réel manque de connaissances sur l'origine, la présence et le devenir de ces substances en STEU. L'utilisation de méthodes alternatives à l'analyse ciblée s'avèrent prometteuses pour évaluer la contamination en PFAS dans son ensemble.

### 3. Occurrence et devenir dans les eaux de surface continentales

Les PFAS sont des contaminants ubiquistes des systèmes aquatiques. Depuis le début des années 2000, leur présence, et particulièrement celle des PFCA et PFSA, a été mise en évidence dans les eaux de surfaces continentales, les eaux côtières et marines, les eaux souterraines et les eaux de boisson à travers le monde (Ahrens, 2011). En 2011, Ahrens propose une synthèse sur l'occurrence et le devenir des PFAS dans les systèmes aquatiques. L'auteur reporte un gradient décroissant des concentrations en PFOS et PFOA des effluents de STEU (10-100 ng.L<sup>-1</sup>) aux rivières (1-plusieurs dizaines de ng.L<sup>-1</sup>), puis des eaux côtières (0.1-10 ng.L<sup>-1</sup>) vers les océans (< ng.L<sup>-1</sup>) (Figure 13). Cette section se focalisera essentiellement sur la présence et la dynamique des PFAS dans les eaux de surface continentales, milieu récepteur et de transfert.

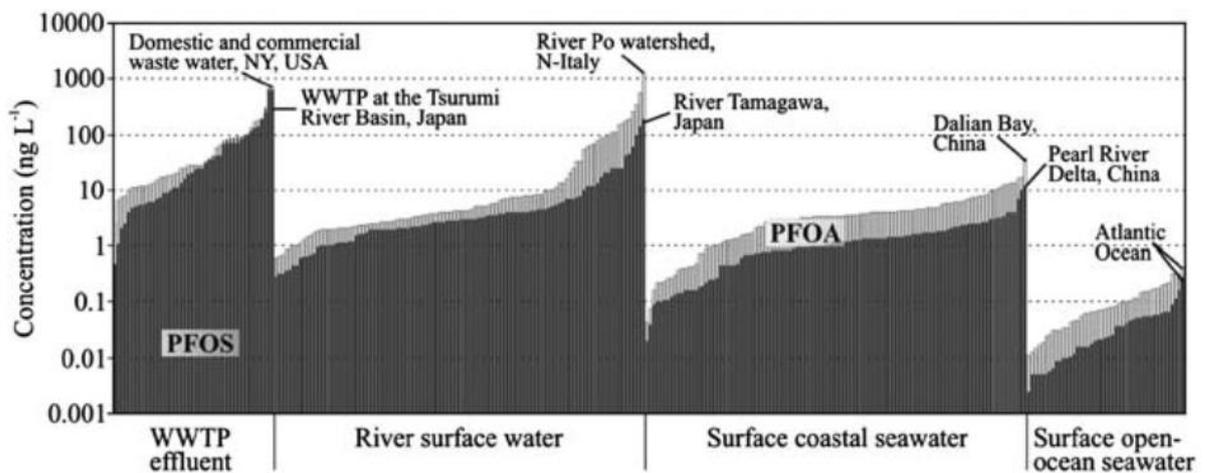


Figure 13 : Concentrations en PFOS (gris foncé) et PFOA (gris clair) dans les effluents de STEU, les rivières, les eaux côtières et les eaux océaniques à travers le monde. Ahrens, 2011.

#### 3.1. Occurrence dans les eaux de surface continentales

Les concentrations en PFAS dans les eaux de surface continentales et notamment les rivières, ont été rapportées dans de nombreuses études. Le Tableau 3 reporte les concentrations en PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFBS, PFHxS et PFOS dans plusieurs rivières européennes principalement.

Globalement, les concentrations totales dans les eaux de rivières varient du ng.L<sup>-1</sup> à quelques centaines de ng.L<sup>-1</sup>. Néanmoins, celles-ci peuvent atteindre plusieurs µg.L<sup>-1</sup> dans des systèmes à faible capacité de dilution et soumis à des sources de contamination majeures. Par exemple, Skutlarek et al. (2006) ont rapporté des concentrations totales en PFAS comprises entre 2,3 et 43 µg.L<sup>-1</sup> dans plusieurs tributaires de la rivière Moehne (région de la Rhur en Allemagne) traversant des sols agricoles sur lesquels des déchets industriels avaient auparavant été épandus. Plusieurs auteurs ont également

rapporté des concentrations élevées ( $> \mu\text{g.L}^{-1}$ ) dans des cours d'eau situés à proximité de zones aéroportuaires (De Solla et al., 2012 ; Ahrens et al., 2015) en conséquence de l'utilisation de mousses anti-incendie type AFFF, ou dans des régions du monde fortement industrialisées et urbanisées (Campo et al., 2015 ; Valsecchi et al., 2015 ; Chen et al., 2017).

De manière générale, les composés majoritaires (mais aussi les plus étudiés) sont le PFOS et le PFOA (Ahrens, 2011). En 2009, une étude sur l'occurrence de micropolluants organiques dans 122 rivières européennes a montré que ces deux PFAS étaient détectés à hauteur de 94 % et 97 % respectivement (Loos et al., 2009). La médiane des concentrations en PFOS ( $6 \text{ ng.L}^{-1}$ ) était plus élevée que celle du PFOA ( $3 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et dépassait la norme de qualité environnementale moyenne annuelle instaurée dans le cadre de la DCE en 2013 ( $\text{NQE}_{\text{MA}} = 0,65 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Des concentrations importantes en PFOA ont été observées dans des cours d'eau majeurs tel que le Pô en Italie ( $200 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $\sim 1500 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ ) ou Le Rhône en France ( $116 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $\sim 1500 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ ). Dans une étude complémentaire, les auteurs avaient estimé que les rivières européennes contribuaient au déversement dans le milieu marin d'au moins 30 tonnes. $\text{an}^{-1}$  de PFOA contre 20 tonnes annuelles pour le PFOS (Pistocchi et Loos, 2009).

L'abondance relative du PFOS par rapport au PFOA est extrêmement variable en fonction des sites d'étude suggérant des origines diverses. Zushi et Masunaga (2011) mettaient en évidence que 84 % de la variance des concentrations en PFOS mesurées dans les eaux du bassin versant de la Baie de Tokyo (Japon) étaient expliqués par le pourcentage de trafic urbain et la densité de population, en accord avec Pistocchi et Loos (2009). Les derniers montraient en revanche que les concentrations en PFOA étaient fortement influencées par les activités industrielles et que la densité de population ne pouvait être une bonne variable explicative qu'en dessous de 0,5 t de PFOA émis par an sur l'ensemble des cours d'eau européens étudiés.

Par ailleurs, la prédominance d'homologues à chaîne plus courte confirmant la transition menée par certains industriels, a été observée dans plusieurs cours d'eau, tel le Gange (Inde), marqué par la prédominance du PFHxA (58 %) et du PFPeA (17 %) (Sharma et al., 2016). Dans la partie aval du Rhin, 60 % et 24 % du profil moléculaire de PFAS étaient expliqués par le PFBA et le PFBS respectivement (Möller et al., 2010). Plus récemment, un perfluoroalkyle éther (HFPO-DA), utilisé comme alternative au PFOA dans les procédés de fabrication du PTFE, a été détecté pour la première fois le long du Rhin et expliquait jusqu'à 77 % du profil de contamination, avec des concentrations atteignant  $86,1 \text{ ng.L}^{-1}$  (Heydebreck et al., 2015).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

**Tableau 3 : Concentrations (ng.L<sup>-1</sup>) en C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> PFCA, PFBS, PFHxS et PFOS dans les eaux de rivières et fleuves (n = nombre d'échantillons)**

Rivières / Fleuves	n	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS	Références
Orge (France)	3		8,9 ± 1,4	11,3 ± 1,0	4,5 ± 0,3	9,4 ± 0,6	1,3 ± 0,1	4,4 ± 0,7	13,6 ± 1,7	17,4 ± 2,2	(Labadie et Chevreuil, 2011a)
Seine (France)	16		2,3-13,7	3,0-16,0	0,5-5,5	1,1-18,0	0,1-1,2	0,6-2,6	3,9-12,0	9,9-39,7	(Labadie et Chevreuil, 2011b)
Loire (France)	1			3,4	0,9	3,4	0,43				(McLachlan et al., 2007)
Gironde (France)	6	<0,2-0,36	0,77-1,3	0,5-1,1	0,4-0,84	0,46-1,12	0,12-0,37	0,17-0,48	0,48-0,60	0,99-1,8	(Munoz et al, 2017)
Glatt (Suisse)	3			<1,2	0,7-2,7	7,0-7,7	<1,2	2,3-7,7	8,9-14	43-60	(Huset et al., 2008)
Elbe (Allemagne)	15		0,9-3,1	1,6-5,0	0,8-2,4	2,8-9,6	0,2-1,1	1,8-3,4	0,7-1,3	0,5-2,9	(Ahrens et al., 2009)
Haut Rhin (Suisse, Allemagne, France)	19	<1,6-27,5	<0,66-27,6	<0,25-13,8	<0,12-2,12	0,61-18,1		0,22-153	<0,51-14,5	0,89-18,6	(Möller et al., 2010)
Rivières d'Europe	122			4	1	12	2			39	(Loos et al., 2009)
Rivières de l'Europe du Nord	40	2,1		2,4	1	2,2	2,9	9,5	9	3,5	(Nguyen et al., 2016)
Llobregat et ses tributaires (Espagne)	14	19,5	0,08-2,5	0,63-25,2	0,63-30,9	0,07-146,0	0,77-52,4	0,41-4,10	14,2-33,2	0,01-27110	(Campo et al., 2015)
Rivières d'Espagne	24	30	3,9	14	12	13	26		16	264	(Llorca et al., 2012)
Rivières d'Allemagne	24	9,2	3,8	5,4	15	2,1	<6,3		1,9	2,1	(Llorca et al., 2012)
Danube et ses tributaires (Autriche)	3			<1,1-9,1	<1,1-3,2	<1,1-19	<1,3			<3,5	(Clara et al., 2009)
Pô (Italie)	1			19	6,6	200	1,46				(McLachlan et al., 2007)
Tributaires de la rivière Pô (Italie)	11	<0,2-52		<0,2-62	<0,2-93	3-303	<0,2-174	<0,2-66	<0,2-5	<0,2-43	(Castiglioni et al., 2015)
Cape Fear (USA)	80			ND-23	ND-329	ND-287	ND-194	ND-9,41	ND-35,1	ND-132	(Nakayama et al., 2007)
Mississippi (USA)	173	ND-458	ND-31,5	ND-53,4	ND-90,2	ND-125	ND-72,9	ND-84,1	ND-169	ND-245	(Nakayama et al., 2010)
Welland (Canada)	10						0,3		8,2	2269,4	(De Solla et al., 2012)
Hanjiang (Chine)	23					ND-81,0	ND-18,9			ND-51,8	(Wang et al., 2013)
Pearl (Chine)	6			<0,13-2,2	<0,13-4,1	0,85-13,0	<0,13-3,1	<0,03-3,4	<0,13-<0,67	0,9-99,0	(So et al., 2007)
Yangtze (Chine)	11			<0,13-5,3	<0,13-9,2	0,85-260	<0,13-10	<0,03-2,1	<0,13-0,40	<0,01-99	(So et al., 2007)
Ganges (Inde)	14	ND	ND-2,97	0,37-4,73	0,34-3,27	0,08-1,18	ND-0,19	ND-10,19	ND-0,3	ND-1,73	(Sharma et al., 2016)
Brisbane (Australie)	3			0,8-1,1	0,37-0,49	1,2-1,4	ND-0,14	0,3-30	2,5-2,9	ND-4,9	(Gallen et al., 2014)

\*ND : Non détecté

En 2012, une étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales du territoire français (métropole et des DOM) a été lancée dans le cadre du plan d'action national MicroPolluants (ONEMA/INERIS, 2013) dont l'objectif est de lutter contre la pollution des milieux aquatiques. Cette étude a permis de cartographier les niveaux et profils en PFAS (n = 22) de 133 rivières et lacs en France métropolitaine (carte Figure 14) (Munoz et al., 2015). Cette cartographie révèle à la fois l'ubiquité des PFAS et la variabilité spatiale des niveaux (<LOD – 725 ng.L<sup>-1</sup>) et profils. Les eaux en zones industrielles et urbaines étaient significativement plus contaminées en L-PFOS (isomère linéaire) que les eaux en zones rurales. La médiane des concentrations pour ce composé était de 0.9 ng.L<sup>-1</sup> soit inférieure à celle rapportée par Loos et al. (2009) à l'échelle européenne. Ces résultats indiquent tout de même que plus de 50 % des masses d'eau échantillonnées présentaient des niveaux en PFOS supérieurs à la NQE (0,65 ng.L<sup>-1</sup>). Pour les autres composés, aucune tendance claire n'était observée ce qui démontre la complexité de l'identification des apports vers le milieu.

En moyenne les PFCA et PFSA dominant de manière équitable le profil de contamination (50 % et 47 % respectivement) avec quelques exceptions. La moitié sud du bassin du Rhône est caractérisée par une forte prédominance des PFCA représentant jusqu'à 95 % du profil, en lien avec la présence d'activités industrielles fluorochimiques (Miège et al., 2012). Les bassins de la Loire et de la Garonne sont davantage marqués par la prédominance des PFSA. Le 6:2 FTSA était majoritaire sur trois sites au bassin versant pourtant peu similaire en termes d'activités et densité de population (le barrage de Saint-Etienne Cantales dans la région Auvergne-Rhône-Alpes ; la Seine au nord-ouest de Paris ; la Rosselle à la frontière de l'Allemagne).

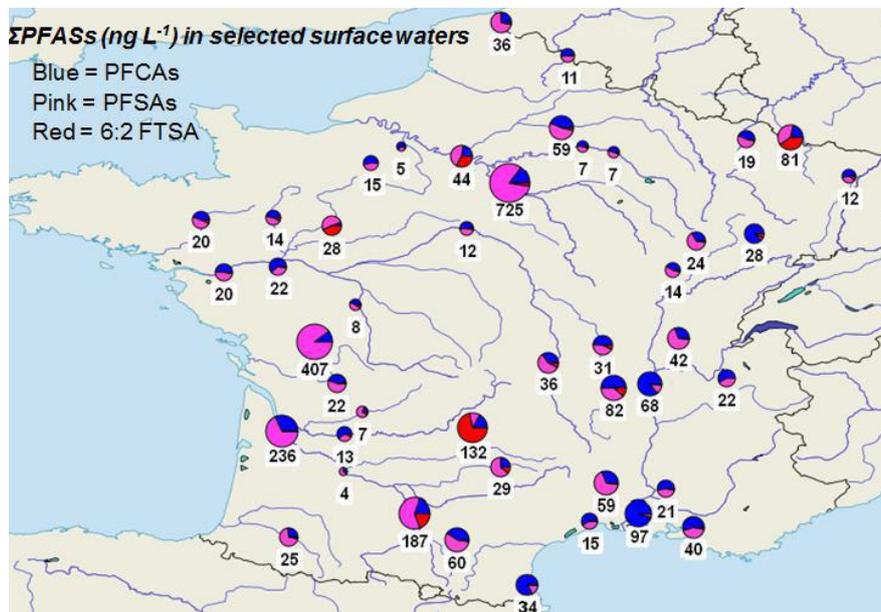


Figure 14 : Cartographie de la contamination par 22 PFAS des eaux de surface (rivières et lacs) en France. Les nombres font référence à la  $\Sigma$ PFAS en ng.L<sup>-1</sup>. Les cercles, dont la taille est proportionnelle à la  $\Sigma$ PFAS, représentent la proportion en PFCA (en bleu), PFSA (en rose) et 6 :2 FTSA (en rouge) par rapport à la concentration totale. Munoz et al. (2015).

### 3.2. Transport et devenir

La dynamique environnementale des PFAS dépend des caractéristiques physico-chimiques du milieu (ex. carbone organique, concentration en matières en suspension, température, salinité, pH...) et de leurs propres propriétés physico-chimiques. Ces dernières sont principalement déterminées par :

- le degré de substitution des atomes H par des atomes F sur la chaîne aliphatique
- la longueur de la chaîne perfluoroalkyle
- le groupement fonctionnel

#### 3.2.1. Transport et facteurs contrôlant leur mobilité

La mobilité des contaminants dans les eaux de surface est principalement contrôlée par leur hydrosolubilité et leur capacité à s'adsorber aux particules. La plupart des PFCA et PFSA étant des acides forts ( $pK_a$  inférieurs ou proches de 0), ils sont essentiellement retrouvés sous leur forme dissociée à pH environnemental ( $pH = 6-8$ ) (Stock et al., 2010). Pour les PFCA, la constante d'acidité diminue linéairement avec la longueur de la chaîne perfluoroalkylée au-delà de 6 atomes de carbone si bien qu'une proportion non négligeable des PFCA à chaîne longue pourrait être sous forme protonée à certains pH environnementaux (Stock et al., 2010). La solubilité des PFCA et PFSA diminue avec la longueur de la chaîne perfluoroalkylée, est plus élevée pour les carboxylates ( $g.L^{-1}$ ) que les sulfonates ( $mg.L^{-1}$ ), et diminue avec la salinité (Ding et Peijnenburg, 2013). Par exemple, celle du PFOA à 25 °C a été estimée à environ 5  $g.L^{-1}$  tandis que celle du PFOS est de  $\approx 0,5 g.L^{-1}$  dans l'eau pure à 24 °C contre 0,02  $g.L^{-1}$  dans l'eau de mer à 22-24 °C (Stock et al., 2010 ; Ding et Peijnenburg, 2013). Par comparaison, les PFAS neutres sont moins solubles dans l'eau. Par exemple, l'hydrosolubilité à 25 °C du 8:2 FTOH et celle du N-EtFOSE ont été estimées à  $\approx 100 ng.L^{-1}$  (Stock et al., 2010). Les FTOH présentent une pression de vapeur élevée et seront volatilisés et dispersés dans l'environnement principalement via le transport atmosphérique (Krafft et Riess, 2015a).

La capacité d'adsorption aux particules peut être déterminée par l'évaluation du coefficient de partage entre la phase dissoute et la phase particulaire et/ou les sédiments ( $K_D$ ). La valeur du  $K_D$  peut être définie en conditions contrôlées ou par des mesures *in situ* grâce au rapport des teneurs dans la phase solide (particules ou sédiments) et des concentrations en phase dissoute. A l'aide d'expériences en conditions contrôlées (dopage de sédiments à des concentrations environnementales), Ahrens et al. (2011) montraient que le PFOA, le PFOS et le FOSA étaient majoritairement présent en phase dissoute, le FOSA présentait un potentiel d'adsorption plus élevé que le PFOS, lui-même plus adsorbé aux particules que le PFOA. De la même manière, Higgins et Luthy (2006) observaient que la capacité d'adsorption du N-EtFOSAA était plus importante que celle du PFDA, elle-même plus importante que celle du PFOS. Dans ces deux études, une relation positive a été observée entre le  $K_D$  des PFAS et la teneur en carbone organique des sédiments. Pour cette raison, le  $K_D$  est parfois normalisé par rapport au contenu en carbone organique de la phase solide ( $f_{OC}$ ) :  $K_{OC} = K_D \times 100 / f_{OC}$ . (Figure 15). La valeur du  $K_{OC}$  (et du  $K_D$ ) augmente avec la longueur de la chaîne perfluoroalkylée et, à longueur de chaîne égale,

les PFSA présentent des valeurs de  $K_{oc}$  ( $K_D$ ) plus élevées que les PFCA (Labadie et Chevreuil, 2011a). A noter tout de même qu'en dessous de 6 atomes de carbone perfluorés, la relation linéaire positive entre la longueur de la chaîne des PFCA et le  $K_D$  n'est plus observée et tend à s'inverser entre les C<sub>3</sub> et C<sub>5</sub> PFCA (Guelfoet Higgins, 2013). Ainsi, les PFCA (C < 8) et PFSA (C < 7) à chaîne courte sont exclusivement retrouvés dans la phase dissoute et peuvent être transportés sur de longues distances, de leur point d'introduction dans les rivières vers les océans qui constituent le réceptacle final. En l'absence de sources ponctuelles majeurs le long du continuum rivière-eaux côtières-océans, l'inversion du rapport PFOA/PFOS (<1 en rivière, >1 dans l'océan) peut être le fait d'une meilleure mobilité du PFOA, celui-ci étant plus soluble et ayant une capacité d'adsorption aux particules plus faible (Ahrens, 2011).

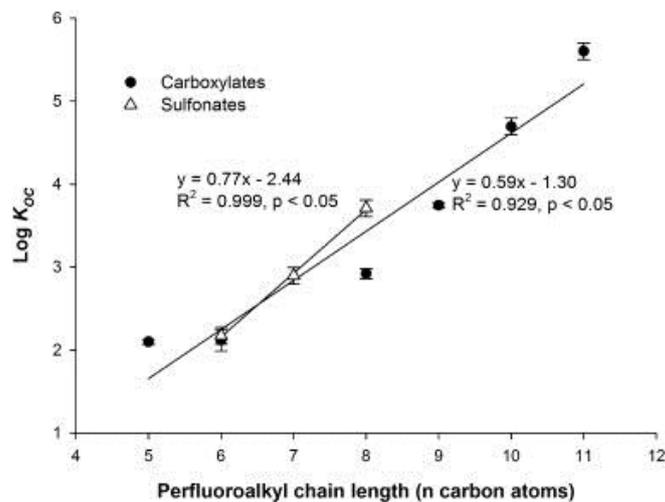
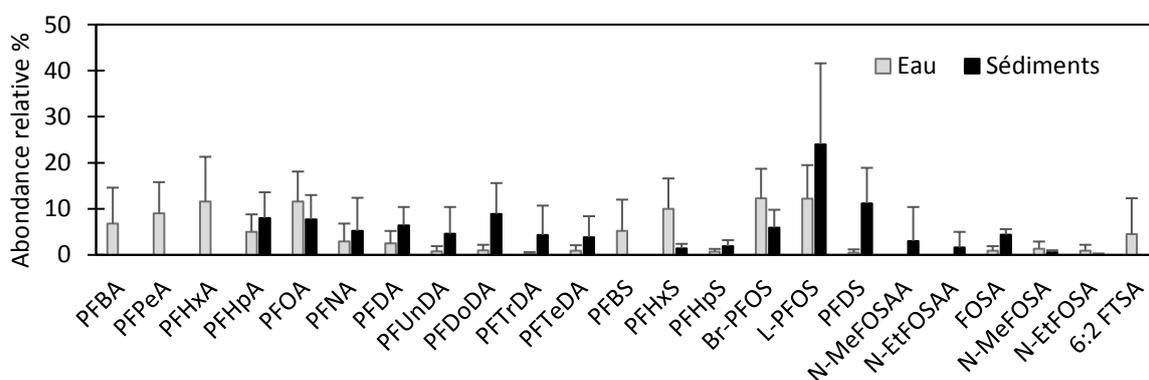


Figure 15 : Relation entre le Log  $K_{oc}$  des PFCA et PFSA et la longueur de la chaîne perfluoroalkylée. (Labadie et Chevreuil, 2011a)

A contrario, leurs homologues à chaîne longue et les composés neutres sont partagés entre la phase dissoute et la phase particulaire voire exclusivement dans la phase particulaire et sont, à terme, piégés dans les sédiments ou le biote (Ahrens et Bundschuh, 2014). Ainsi, les sédiments constituent un réservoir pour les PFAS les plus hydrophobes. La remise en suspension des sédiments peut jouer un rôle dans le transport des PFAS. Néanmoins ces processus sont encore difficilement décrits (Ahrens et Bundschuh, 2014). La présence de PFAS dans ce compartiment a été rapportée dans plusieurs études réalisées à travers le monde, et les concentrations totales dépassent rarement la centaine de  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Ahrens, 2011 ; Bao et al., 2010 ; Boiteux et al., 2017 ; Esparza et al., 2011 ; Hloušková et al., 2014 ; Joyce Dinglasan-Panlilio et al., 2014 ; Labadie et Chevreuil, 2011b ; Munoz et al., 2015 ; Naile et al., 2010 ; Thompson et al., 2011b ; Zhao et al., 2013). Par opposition à la phase dissoute, les PFCA et PFSA à chaîne longue sont prédominants, comme l'illustre la Figure 16 avec les résultats de la campagne nationale réalisée en France (Munoz et al., 2015). Durant cette campagne, certains PFAS tels que le N-MeFOSAA et le N-EtFOSAA étaient détectés uniquement dans les sédiments. Les concentrations et

profils varient en fonction des sites. De par la relation positive entre la  $f_{oc}$  des sédiments et les teneurs en PFAS, le taux de carbone organique s'avérait être un facteur explicatif prépondérant des niveaux sédimentaires. Les concentrations les plus élevées coïncidaient également avec la proximité avec des sources majeures. Il est important de noter qu'un certain nombre de facteurs environnementaux peuvent également jouer sur la capacité d'adsorption des PFAS. Par exemple, une relation linéaire négative a été observée entre le  $K_D$  du PFDS, N-MeFOSAA, PFOS, PFNA et le pH (sur un domaine de pH allant de 5,7 à 7,5), et à l'inverse une relation négative était mise en évidence avec la concentration en  $Ca^{2+}$  (Higgins and Luthy, 2006). Dans le cadre d'une étude sur la variabilité spatio-temporelle des niveaux en PFAS dans l'estuaire de la Gironde, G. Munoz (2015) mettait en évidence un effet de la salinité sur le  $K_D$  avec une relation exponentielle positive sur une gamme de salinité allant de 2 à 28 ‰. A contrario, la valeur  $K_D$  chutait significativement avec les teneurs croissantes en matière en suspension (MES) allant de 0,02 à 0,5 g.L<sup>-1</sup> et restait constante à partir de 1 g de MES par litre.



**Figure 16 : Profils de contamination moyens en PFCA, PFSA et leurs précurseurs dans les échantillons d'eau (n = 333) et sédiments (n = 129) collectés dans le cadre de la campagne nationale réalisée en France en 2012. Les barres d'erreurs représentent l'écart type. (Munoz et al., 2015)**

### 3.2.2. Processus de dégradation

Le devenir et la dispersion des PFAS sont également conditionnés par leur temps de demi-vie dans l'environnement en lien avec leur capacité à résister aux processus de dégradation biotiques (dégradation microbienne, métabolisation) et abiotiques (photolyse, oxydation...). Les composés ioniques perfluoroalkylés (PFCA et PFSA) présentent une résistance accrue à ces divers processus de dégradation (Kissa, 2001). A contrario, les composés perfluoroalkylés neutres et les composés polyfluorés peuvent être dégradés en PFCA et PFSA (Ahrens, 2011).

La présence de PFCA dans l'environnement arctique a permis d'émettre l'hypothèse de l'existence de précurseurs atmosphériques. Suite à cela, plusieurs études ont montré que l'oxydation de PFAS volatils tels que les FTOHs, sous l'action d'oxydants présents dans l'atmosphère ( $OH^{\cdot}$ ,  $Cl^{\cdot}$ ...), conduisait à la formation d'une série d'homologues de PFCA (Ellis et al., 2004 ; Shoeib et al., 2010). Par exemple,

l'oxydation du 8:2 FTOH produit majoritairement du PFNA et du PFOA mais également des PFCA à chaîne plus courte (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>) (Ellis et al., 2004).

Dans les milieux aquatiques, la dégradation de contaminants organiques peut avoir lieu via des processus de photolyse directe ou indirecte, mais celle-ci a été très peu étudiée dans le cas des PFAS. Gauthier et Mabury (2005) ont évalué la photodégradation du 8:2 FTOH dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), dans une eau synthétique représentative du milieu naturel et dans un échantillon d'eau du Lac Ontario. Le mécanisme de photolyse indirecte sous l'action du radical hydroxyle est apparu prépondérant. Les principaux produits de dégradation étaient les 8:2 FTCA et 8:2 FTUCA et le PFOA. Les taux de conversion (1-74 %) et la demi-vie estimés pour le 8:2 FTOH (0.83-163 heures) variaient en fonction des caractéristiques du milieu (c'est-à-dire de la quantité d'oxydant et des teneurs en nitrates et carbone organique). Dans des conditions similaires, la photolyse indirecte du N-EtFOSE, N-EtFOSA, FOSAA et N-EtFOSAA mène à la formation de FOSA qui lui-même peut être dégradé en PFOA (Plumlee et al., 2009) ; le temps de demi-vie de ces précurseurs était inférieur à 7 h. Néanmoins, extrapolé à des concentrations en oxydant proches des conditions environnementales ([OH°] ~10<sup>-8</sup>M), il a été estimé à 4300 jours pour le N-EtFOSAA. Ces composés peuvent donc représenter à long terme des sources en PFCA.

La biodégradation est une autre voie majeure de la transformation de micropolluants dans l'environnement. En 2013, Liu et Mejia Avendaño (2013) ont proposé une synthèse des connaissances sur la dégradation microbiologique des PFAS à partir d'études réalisées avec des cultures microbiennes, dans des boues activées, des sols et des sédiments marins. La biodégradation des FTOH, FTSA, FTCA et PAP entraîne la production de PFCA. Les 8:2 fluorotélomères (ex. 8:2 FTOH, 8:2 FTAC) conduisent à la formation de C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> PFCA tandis que les 6:2 fluorotélomères (ex. 6:2 FTSA, 6:2 FTOH) forment des C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA. Les taux de conversion dépendent des conditions et des produits de dégradation et dépassent rarement les 20 % sur les périodes d'étude (< 90 jours) (Liu et Mejia Avendaño, 2013). La perte d'un ou deux atomes perfluorés suggère une minéralisation partielle de la chaîne perfluoroalkylée (Liu et Mejia Avendaño, 2013). Des demi-vies inférieures à une semaine ont été estimées pour les FTOH et FTAC indiquant une élimination potentiellement rapide dans l'environnement (Dinglasan et al., 2004 ; Liu et Mejia Avendaño, 2013 ; Joyce Dinglasan-Panlilio et al., 2014). Les dérivés sulfonamides perfluoroalcanes (FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-EtFOSE, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA) sont quant à eux susceptibles de se dégrader en PFOS par voie microbiologique tandis que leur oxydation chimique mène majoritairement à la production de PFCA (Boulanger et al., 2005 ; Benskin et al., 2013 ; Murakami et al., 2013).

### **En résumé**

- Les PFAS sont retrouvés de manière ubiquiste dans les systèmes aquatiques. Les profils et niveaux dépendent de l'importance relative de sources directes et indirectes, du comportement et du devenir des PFAS. Les PFCA et PFSA sont persistants, ceux à chaîne courte sont plus mobiles que ceux à chaîne longue et peuvent être transportés sur de longue distance. Certains composés neutres et polyfluoroalkylés piégés dans les sédiments, représentent une source secondaire de PFCA et PFSA sur le long terme, indiquant une problématique de longue durée.

- La présence de substances alternatives aux PFCA et PFSA à chaîne longue, révèle la transition dans laquelle se sont engagés certains industriels. Néanmoins, des auteurs ont tenu à alerter sur le caractère persistant de certaines de ces alternatives (PFCA et PFSA à chaîne courte, polyéthers) (Heydebreck et al., 2015), d'une possible exposition croissante des organismes vivants à celles-ci, et d'un manque de connaissances sur leurs effets toxiques (Wang et al., 2013 ; Wang et al., 2017).

- Cette contamination ubiquiste des eaux de surface révèle plusieurs problématiques dont notamment un risque potentiel de santé pour l'environnement et l'homme. La norme de qualité environnementale déterminée pour le PFOS est fréquemment dépassée dans les eaux de surface continentales. Ces résultats montrent l'importance du suivi des PFAS dans les systèmes aquatiques mais également la nécessité d'identifier et considérer les précurseurs de PFAA dans la liste des composés suivis.

#### 4. Exposition des organismes aquatiques, bioaccumulation, bioamplification

##### 4.1. Présence chez les organismes aquatiques

La recherche des PFAS chez les organismes aquatiques a commencé au début des années 2000 et s'est rapidement étendue. Les données ont été recensées dans plusieurs revues scientifiques (Houde et al., 2006 ; Houde et al., 2011 ; Ahrens et Bundschuh, 2014). Les PFAS ont été très largement détectés dans les organismes aquatiques d'Amérique du Nord, d'Asie, d'Europe et en Arctique (Houde et al., 2006b). De récentes études ont également été menées en Russie, Amérique du Sud, Antarctique, Australie et sur le continent Africain (Houde et al., 2011 ; Thompson et al., 2011 ; Ahrens et al., 2016). Les composés majoritairement retrouvés et également prédominants sont le PFOS suivi des PFCA à chaîne longue (Houde et al., 2011). L'isomère linéaire du PFOS est systématiquement majoritaire par rapport aux isomères ramifiés (Ahrens et Bundschuh, 2014) atteignant par exemple 93% de la somme chez les truites *Salvelinus namaycush* provenant du Lac Ontario (Houde et al., 2008b). Contrairement aux compartiments aqueux, les composés à chaîne courte sont peu détectés (Houde et al., 2011). Certains précurseurs tels que les dérivés perfluoroalkyles sulfonamides (FOSA, N-EtFOSA, FOSAA, N-EtFOSA) et les fluorotélomères (FTCA, FTUCA, FTSA) ont également été détectés dans le biote mais à des niveaux dépassant rarement le  $\text{ng.g}^{-1}$  en poids frais (pf) (Furdui et al., 2007 ; Yoo et al., 2009 ; Peng et al., 2010).

Le Tableau 4 reporte les concentrations en PFOS et C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> PFCA observées chez plusieurs espèces. Globalement, les niveaux de contamination en PFAS sont plus élevés chez les individus collectés dans l'hémisphère nord que l'hémisphère sud (Houde et al., 2011) et sont également plus élevés chez les mammifères marins (100-3000  $\text{ng.g}^{-1}$  pf), suivi des poissons (ng- centaines de  $\text{ng.g}^{-1}$  pf) et des invertébrés (< 100  $\text{ng.g}^{-1}$  pf) (Ahrens et Bundschuh, 2014). Des concentrations hépatiques et plasmatiques en PFOS dépassant le  $\text{mg.kg}^{-1}$  en pf ont par exemple été mesurées chez le vison (30000  $\text{ng.g}^{-1}$ pf) (Houde et al., 2006b), l'ours polaire (3000  $\text{ng.g}^{-1}$ pf) (Giesy et Kannan, 2001) ou le marsouin (Van de Vijver et al., 2007).

Chez les poissons, les concentrations et profils moléculaires sont fortement influencés par la présence de sources majeures (Lau et al., 2007). De manière générale, le PFOS domine le profil avec des concentrations allant du  $\text{ng.g}^{-1}$  à quelques centaines de  $\text{ng.g}^{-1}$  pf. Des teneurs extrêmement élevées dans le plasma et le foie (>  $\mu\text{g.g}^{-1}$  pf) ont été observées chez des individus collectés à proximité de zones aéroportuaires (De Solla et al., 2012 ; Ahrens et al., 2015). En 2013, une norme de qualité environnementale appliquée au biote a été instaurée pour le PFOS (9.1  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  pf) dans le cadre de la DCE. Au regard des teneurs rapportées dans la littérature, cette valeur est régulièrement dépassée bien que cette substance soit aujourd'hui réglementée. Certains auteurs rapportaient une prédominance des PFCA à chaîne longue comme le long du Rhône, en aval de Lyon, où les C<sub>9</sub> et C<sub>11</sub> PFCA représentent plus de 80 % du profil chez 4 espèces étudiées (Miège et al., 2012 ; Babut et al., 2017).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

**Tableau 4 : Gamme des concentrations (en ng.g<sup>-1</sup> pf) en C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> PFCA et PFOS dans les tissus d'invertébrés, poissons et mammifères marins (adapté de Houde et al., 2011 et complété par des données françaises plus récentes). ND = Non détecté**

Organisme	Localisation	Tissu	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFOS	Références
<b>INVERTEBRES</b>									
Huîtres, moules, coques, vers et crâbes	mer d'Ariake, Japon	tissus mous, entier	6,0-82	<1,5-1,6				<0,3-0,41	Nakata et al., 2006
Crâbes, moules, huîtres	Lac Shihwa, Corée du Sud	tissus mous	0,3-0,6	0,4	0,8	1,8	1,6	7,4	Li et al., 2008
Palourdes, moules, huîtres, crâbes	Corée du Sud	tissus mous	ND-1,45	nb-1,27	ND-2,08	ND-4,40	ND-1,58	0,26-233	Naile et al., 2010
Moules, calmars, palourdes	Mer Méditerranée	entier	<1,5-15					<2-3	Nania et al., 2009
Huîtres, larves de trichoptères, moules, crâbes	Catalogne (Espagne)	entier	ND-4,3	ND-7,5				ND-144	Fernandez-Sanjuan et al., 2010
Crevette blanche, bivalves	Georgie (Etats-Unis)	tissus mous	0,9-11	3-16		2-5,1	0,4-0,8	23-33	Senthil Kumar et al., 2009
Moules, huîtres	Côtes françaises	entier			0,04-0,08		ND-0,51	ND-0,9	Munsch et al., 2013
Huîtres, gammarus, crevettes, copépodes, vers...	Gironde (France)	entier	ND-8,2	ND-2,3	ND-1,4	ND-0,59	ND-0,59	ND-27,7	Munoz et al., 2017
<b>POISSONS</b>									
Chevaine européen	Orge (France)	muscle, plasma, foie, branchies, gonades	<0,07-3,1	<0,05-2,2	1,8-222	1,6-163	6,8-556	24-3986	Labadie et Chevreuil 2011
Multipl. espèces	Rhône (France)	muscles	<0,2-0,6*	<0,5-53,2*	1,9-12,3*	<2,0-865,6*	<0,7-40,3*	15,7-308,9*	Miège et al., 2012
Anguille européenne	Loire (France)	muscles						17,9-39	Couderc et al., 2015
Multipl. espèces	Gironde (France)	muscles	ND-2,5	ND-7,9	ND-4,1	ND-4,0	ND-2,8	0,28-23	Munoz et al., 2017
Multipl. espèces	Ohio, Missouri et Mississippi (E-U)	poisson entier							Ye et al., 2008
Dorades, Requin-marteau, Sole	mer d'Ariake, Japon	foie	<3,0-15	<1,5				0,84-65	Nakata et al., 2006
Carpes, Tilapia, Poisson chat	Pekin (Chine)	sang	0,20-0,81	0,37-0,61	3,61-18,4	1,75-11,0		5,7-64,2	Li et al., 2008
Mullet, Alose, Sébaste	Lac Shihwa, Corée	foie, sang	0,65-2,35	0,55-1,65	0,65-6,55	1,3-11	0,55-5,65	19,5-58	Yoo et al., 2009
Esturgeon chinois	Rivière Yangtze (chine)	10 tissus	ND-0,16	ND-0,27	ND-1,1	0,03-3,8	0,03-1,4	0,09-14,6	Peng et al., 2010
Multipl. espèces	mer Baltique/Suède	muscles	<0,10-0,39	<0,08-0,51	<0,08-0,81	<0,08-0,89	<0,08-0,53	0,47-15,2	Berger et al., 2009
Truites, Omble chevalier	Hautes montagnes (France)	Foie		<0,02-7,35	<0,02-17,8	<0,01-30,0	<0,01-10,9	<0,30-19,7	Ahrens et al., 2010
Chevaine, Goujon	Rivière Roter (Allemagne)	muscles	<1,5-5,9					13-80	Becker et al., 2010
Truite des lacs	5 lacs d'Amérique du Nord	entier	1,5-4,4	0,57-2,9	0,72-4,9	0,74-3,5	0,37-0,97	4,8-121	Furdui et al., 2010
Multipl. espèces	Mississippi (Etats-Unis)	entier	0,43-1,03	0,25-3,88	0,56-6,57	0,31-1,72	0,42-1,89	83,1-147	Ye et al., 2008
Multipl. espèces	Géorgie (Etats-Unis)	Foie, muscles	<0,10-2,6	0,10-23		<0,10-8,2	<0,10-1,5	<0,10-319	Senthil Kumar et al., 2009
Mullet, sabre argenté	Sud du Brésil	foie, muscle, reins	ND-3,46	<1,47	<1,19	<3,12	<2,51	ND-28,9	Quinete et al., 2009
<b>MAMMIFERES MARINS</b>									
Eléphant de mer, phoques	Antarctique	sang, muscles, foie	<0,4-0,8	ND-3,3	ND-0,6	ND-0,9	ND-0,4	0,53-9,4	Schiavone et al., 2009
Dauphins, marsouins	Inde/Chine	foie	0,33-1,74	0,69-6,29	0,92-11,3	1,0-38	1,25-2,68	27,9-210	Yeung et al., 2009
Phoque commun	Baie Allemande	9 tissus	0,03-0,75	0,61-15,3	0,29-15,2	0,09-5,26	0,04-1,47	8,91-1017	Ahrens et al., 2009
Phoques	Alaska	foie		0,5-29,6	0,5-6,3	0,5-18,2	0,5-2,2	0,5-22,8	Quakenbush et al., 2008

Des différences interspécifiques ont été mises en évidence : de manière générale, les espèces piscivores apparaissent plus contaminés que les espèces omnivores ou herbivores, suggérant l'importance des traits d'histoires de vie dans les modalités d'exposition et de contamination (Ahrens et Bundschuh, 2014). A noter également que de fortes variabilités interindividuelles ont été rapportées. Ces différences peuvent s'expliquer par l'influence de l'âge et du sexe notamment. Par exemple, Fair et al., (2012) mettaient en évidence une corrélation négative entre l'âge et les teneurs plasmatiques en PFAS chez le grand dauphin *Tursiops truncatus*, en accord avec les résultats observés pour la loutre de mer ou la baleine à tête de melon (Houde et al., 2006a).

Plusieurs études ont évalué l'évolution temporelle des concentrations en PFAS chez des espèces aquatiques. Une diminution des niveaux de contamination en PFOS depuis la dernière décennie a été observée à travers : les teneurs tissulaires mesurées chez la moule (*M. edulis*, *M. galloprovincialis*, *C. gigas*) en provenance de la Seine, les teneurs hépatiques du Béluga *D. leucas* de l'île Hendrickson, du phoque annelé *P. hispida* du Canada Arctique ou encore des teneurs musculaires chez la truite *S. namaycush* de la région des Grands Lacs (Butt et al., 2010 ; Munsch et al., 2013 ; Routti et al., 2016). Quant aux PFCA à chaîne longue, les tendances sont plus variables. Les teneurs plasmatiques chez le phoque *P. hispida* tendent à diminuer depuis 2004 pour les individus de l'archipel Svalbard (Routti et al., 2016), et depuis 2006 pour ceux à l'ouest de l'Arctique (Butt et al., 2007). A contrario, celles-ci restent stables voire augmentent chez les individus de la Baie de San Francisco (Sedlak et al., 2017) et de l'est du Canada (Muir et al., 2013). Les auteurs supposent l'influence de la présence de précurseurs, sources indirectes de PFAA.

#### 4.2. Toxico-cinétique et distribution tissulaire

L'étude de la toxico-cinétique des PFAS permet une meilleure compréhension des niveaux et profils de contamination observés chez les êtres vivants. Les données d'expérimentations animales ont montré que les PFAS pouvaient être absorbés par voie orale, respiratoire et dermique (Lau et al., 2007). Les premières études sur la pharmacocinétique des PFAS ont principalement ciblé le PFOA suite à la mise en évidence de sa présence dans le sang humain. Les taux d'assimilation du PFOA et du PFOS par voie orale sont très élevés, supérieurs à 90 % chez le rat par exemple (Johnson et al., 1984 ; Vanden Heuvel et al., 1992 ; Lau et al., 2007) tandis que l'absorption par inhalation ou la peau serait beaucoup moins efficace (Kudo et Kawashima, 2003). L'importance relative des voies de contamination peut varier en fonction des espèces. Chez les larves de chironomes *C. riparius* exposées à des sédiments contaminés en PFAS, il a été montré que l'absorption du 6:2 FTSA, du PFUnDA et du PFOS pouvait se faire par voie trophique (sédiments) et tégumentaire (l'eau) tandis que les C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> PFCA étaient principalement absorbés par l'alimentation (Bertin et al., 2014). Chez l'amphipode d'eau douce *Gammarus spp.*, la voie trophique représente la principale voie d'exposition pour les PFCA > C<sub>11</sub> tandis que la voie respiratoire peut également entrer en compte pour les chaînes plus courtes (Bertin et al., 2016). Ces résultats peuvent être le fait de comportements et modes de vie différents entre les taxons ainsi que

des différences physiologiques comme indiquées par des cinétiques d'accumulation et d'élimination très différentes.

Les PFAS ont une affinité élevée pour l'albumine sérique et les protéines liées aux acides gras (ex. protéines liant les acides gras du foie L-FABP,  $\beta$ -lipoprotéines) (Luebker et al., 2002 ; Hu et al., 2003). De ce fait, ils sont distribués dans l'organisme par le sang et sont préférentiellement accumulés dans les organes riches en protéines tels que le foie et les reins (Stahl et al., 2011). La distribution tissulaire varie en fonction de l'espèce animale et du composé. Chez la truite argentée *Oncorhynchus Mykiss* et le Chevaine *Leuciscus cephalus*, des teneurs en PFAS rangées dans l'ordre décroissant plasma > foie > branchies > vésicule biliaire > gonades > muscles ont été observées (Martin et al., 2003 ; Labadie et Chevreuil, 2011b). Les concentrations les plus élevées en PFCA et PFSA chez l'ours *Ursus maritimus* étaient mesurées dans le foie suivie du sang > cerveau > muscle (Greaves et al., 2012). Le profil de contamination dans le foie et le sang était dominé par les C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> PFCA. Les C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> PFCA étaient prédominants dans le cerveau et les tissus adipeux, ce qui suggère une distribution des PFAS dépendante de la longueur de la chaîne perfluoroalkyle (Greaves et al., 2012). Dans certaines études, les concentrations totales les plus élevées ont été observées dans les gonades (perche européenne *Perca fluviatilis* du lac Halmjön, Suède) (Ahrens et al., 2015) voire les œufs non fertilisés (esturgeon chinois *Acipensers inensispar*) (Peng et al., 2010) suggérant un transfert direct des parents à la descendance et une possible voie d'élimination chez la femelle.

Les temps de demi-vie chez plusieurs espèces ont été estimés à partir de l'évolution temporelle des concentrations dans les tissus pendant la période de dépuraction suivant une exposition aux PFAS. Les acides perfluoroalkyles ne sont pas métabolisés par les organismes et peuvent être éliminés uniquement via l'excrétion (urines et fèces) (Lau et al., 2007). De manière générale, l'élimination est facilitée par une longueur de chaîne décroissante et à longueur de chaîne égale, les PFCA sont plus rapidement excrétés que les PFSA (Stahl et al., 2011). Martin et al. (2003) ont en effet observé une corrélation positive entre la demi-vie des C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> PFCA (3,9-28 jours) dans les tissus de la truite arc-en-ciel et la longueur la chaîne perfluoroalkyle. De plus, la demi-vie du PFOS (12-14 jours) était équivalente à celle du PFUnDA (13-15 jours), de longueur de chaîne plus élevée. Ceci contribue à expliquer le profil de contamination généralement davantage marqué par le PFOS et les PFCA à chaîne longue. La cinétique d'élimination varie en fonction de l'espèce et tend à augmenter chez les êtres vivants supérieurs. Par exemple, chez l'homme, la demi-vie du PFOS a été estimée à 5 ans (Olsen et Anderson, 1983) contre 90 jours chez le rat (Lau et al., 2007), 7 semaines chez la carpe commune *Cyprinus carpio* (Inoue et al., 2012), 6,5 jours chez la crevette *Metapenaeus macleayi* (Taylor et al., 2017) et seulement quelques heures (< 5 h) pour deux espèces de macrophytes *Echironodus Horemanii* et *Eichhornia crassipes* (Pi et al., 2017). A noter également que des différences ont été observées en fonction du tissu ciblé (Falk et al., 2015) et du genre (mâle et femelle) (Lau et al., 2007).

Les cinétiques d'élimination des perfluoroalkyles neutres et polyfluoroalkyles sont globalement plus rapides du fait de leur métabolisation. Celle-ci a été observée *in vivo* et *in vitro* chez plusieurs espèces. Brandsma et al. (2011) ont exposé la truite arc-en-ciel *Oncorhynchus mykiss* à de la nourriture

contaminée en FOSA d'une part et en 8:2 FTOH et 10:2 FTOH d'autre part. La période de dépuraction leur a permis d'estimer un temps de demi-vie de 6 jours pour le FOSA dans le muscle, avec le PFOS comme principal produit de métabolisation. Les FTOH n'étaient pas détectés contrairement à leurs métabolites (8:2 et 10:2 FTCA et FTUCA) suggérant une rapide métabolisation.

Enfin, l'influence de l'isomérisation sur les constantes d'élimination a également été mise en évidence. Benskin et al. (2009) montraient une cinétique d'élimination plus rapide des isomères ramifiés du PFOS, PFHxS, PFOA, et PFNA chez le rongeur comparée à celles de leur isomère linéaire. Les auteurs mettaient en garde sur l'évaluation des sources à l'aide du rapport des isomères dans le biote puisqu'il est peu probable que celui-ci soit conservé dans des échantillons biologiques.

#### 4.3. Bioconcentration et bioaccumulation

La bioconcentration décrit le processus par lequel une substance chimique est absorbée par un organisme par voie respiratoire ou la peau depuis son milieu ambiant (Arnot et Gobas, 2006). Le facteur de bioconcentration (BCF) est déterminé par le rapport entre la constante cinétique d'accumulation  $K_u$  et la constante cinétique d'élimination  $K_e$  en conditions contrôlées (exposition à un contaminant par l'eau ou les sédiments). De manière complémentaire, la bioaccumulation va considérer également l'exposition par ingestion. Le facteur de bioaccumulation BAF ( $L.kg^{-1}$ ) (ou BSAF en  $kg.kg^{-1}$ ) est déterminé via le rapport de la concentration du contaminant dans l'organisme ( $g.kg^{-1}$ ) et la concentration dans l'eau ( $ng.L^{-1}$ ) (ou les sédiments ( $ng.kg^{-1}$ )) obtenues en conditions contrôlées ou *in situ*. De manière générale, la bioaccumulation des polluants organiques persistants peut également être évaluée à partir du  $\log K_{ow}$ . Néanmoins pour les PFAS, le caractère amphiphile des molécules ne permet pas la mesure de cette grandeur qui n'est donc pas un prédicteur pertinent du caractère bioaccumulable (Wang et al., 2017).

Une synthèse des valeurs de BCF et BAF obtenues chez plusieurs espèces aquatiques a été proposée par Conder et al. (2008) (Figure 17). En cohérence avec les conclusions dressées à partir de données toxico-cinétiques, les valeurs de BCF et de BAF augmentent linéairement avec la longueur de la chaîne perfluoroalkyle et sont plus faibles pour les carboxylates que pour leurs homologues sulfonates. Par exemple, la moyenne géométrique des valeurs du BCF et du BAF pour le PFNA et le PFOS (tous deux constitués de 8 carbones perfluorés) est de 900 et 1800  $L.kg^{-1}$  respectivement. Chez la truite arc-en-ciel *O. mykiss*, Martin et al. (2003) ont observé un pallier au-delà du PFTrDA suggérant un potentiel d'accumulation limité par la taille de la molécule pour les PFCA. En Europe, la valeur seuil (minimale) qui définit une substance comme très bioaccumulable a été fixée à 5000 ( $L.kg^{-1}$ ) pour les deux facteurs (Conder et al., 2008). Pour la plupart des PFCA et PFSA à chaîne longue ( $C_9-C_{14}$  PFCA, PFOS), cette valeur est quasiment atteinte voire dépassée (Figure 17). Leurs valeurs de BCF estimées à partir des concentrations dans le corps entier ( $\approx 1000 - 10\,000$ ) sont comparables à celles rapportées pour des contaminants organiques lipophiles comme les PCB ( $\log Kow = 4-9$ ) classés hautement bioaccumulables. Récemment, Chen et al. (2016) alertaient également sur le caractère fortement bioaccumulable des  $C_6-C_{10}$  perfluoroalkyles phosphiniques (PFPIA) pour lesquels ils ont déterminé des

Log BCF compris entre 2,9 et 10,4 chez le poisson zèbre *Daniorerio* (exposition en conditions contrôlées). Ces valeurs étaient supérieures à celles estimées pour les PFSA (0,66-4,12), PFCA (0,4-6,4) et PFPA (0,48-3,15).

A contrario, les PFAA à chaîne courte ( $n_c < 8$  pour les PFCA et  $< 7$  pour les PFSA) ne sont pas considérés comme bioaccumulables du fait de leur élimination plus rapide, et sont d'ailleurs peu détectés dans les tissus d'organismes. Chez le poisson zèbre *Danio rerio* par exemple, les LogBCF du PFBA, PFHxA, PFBS et PFHxS étaient respectivement de 1,1-1,2, 0,9-1,0, 1,3-1,4 et 2,2-2,4 L.kg<sup>-1</sup> (calculés à partir des concentrations dans le corps entier) (Chen et al., 2016). Pour le PFHxS, ces résultats sont cohérents avec les BAF déterminés *in situ* chez la perche européenne *P. fluviatilis* ( $26 \pm 10$  L.kg<sup>-1</sup>, concentrations dans le corps entier) (Ahrens et al., 2015). Les mêmes conclusions ont été tirées pour le 6:2 FTSA pour lequel un BCF < 40 a été estimé chez la truite arc-en-ciel *O. mykiss* (Hoke et al., 2015).

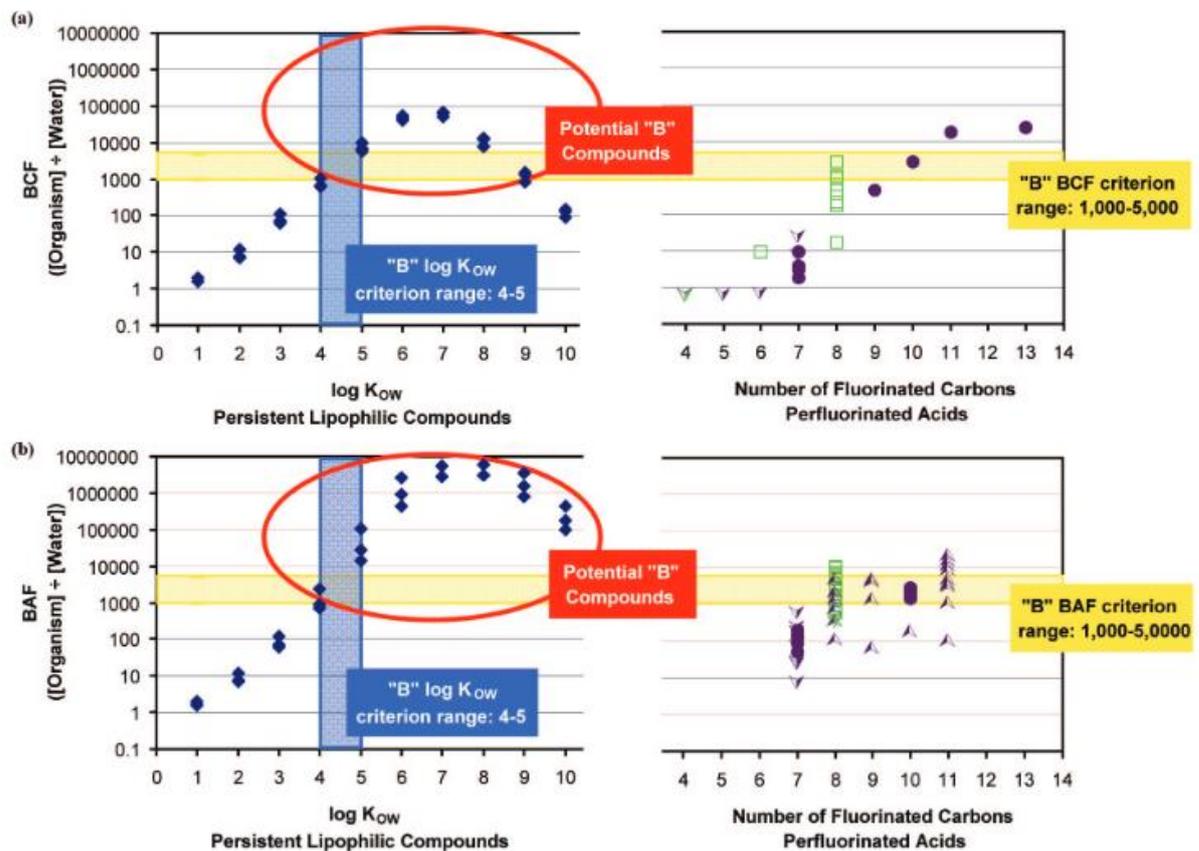


Figure 17 : Relation entre les valeurs de BAF et BCF des PFCA et PFSA en fonction de la longueur de la chaîne perfluoroalkylée (à droite) et comparaison avec la relation entre les valeurs de ces deux facteurs pour les PCB et leur logK<sub>ow</sub> (à gauche). Pour les PFAS, les carrés verts correspondent aux PFSA, les signes violets aux PFCA (ronds = concentrations détectées dans le biote et l'eau, flèches = estimation par rapport aux valeurs détectées dans le biote uniquement). Les valeurs sont évaluées par rapport aux seuils qui déterminent si une substance est bioaccumulable (1000) ou très bioaccumulable (5000) (Conder et al., 2008)

Pour une même substance, la variabilité de ces deux paramètres peut être extrêmement élevée. Les valeurs du BCF et du BAF sont fortement influencées par le choix du tissu analysé en conséquence de la distribution tissulaire hétérogène des PFAS. De manière générale, les BCF ou BAF suivent l'ordre plasma > foie > gonades et branchies > muscles et corps entier (Labadie et Chevreuil, 2011b ; Ahrens et al., 2015 ). Martin et al. (2003) montraient que chez la truite arc-en-ciel le BCF<sub>PFUNDA</sub> était de 2700 L.kg<sup>-1</sup> dans la carcasse après une exposition de 12 jours, contre 4900 L.kg<sup>-1</sup> dans le foie et 11000 L.kg<sup>-1</sup> dans le sang. Ce qui classerait cette substance comme fortement bioaccumulable uniquement si on s'en tient au BCF<sub>sang</sub> (voire BCF<sub>foie</sub>).

Une variabilité inter-spécifique peut également être soulignée du fait de la toxicocinétique, du mode de vie et du régime alimentaire spécifique à chaque espèce (Houde et al., 2006b). Bertin et al. (2014) rapportaient des valeurs de BSAF chez le chironome *C. riparius* (0,004 et 0,042g<sub>oc</sub>.g<sub>pf</sub><sup>-1</sup>) dix fois plus faibles que celles estimées par Higgins et al., (2007) pour l'oligochète *Lumbriculus variegatus* (BSAF = 0,44-0,83 g<sub>oc</sub>.g<sub>pf</sub><sup>-1</sup> ). L'étude de Kannan et al. (2005) illustre clairement l'influence de l'espèce mais également du site. Les BAF<sub>PFOS</sub> étaient de 1200 L.kg<sup>-1</sup> chez l'écrevisse et 3800 L.kg<sup>-1</sup> chez le poisson *Micropterus dolomieu* tous deux collectés dans la rivière Raisin (Canada) contre 920 et 710 L.kg<sup>-1</sup> respectivement dans la rivière Saint Clair (Canada). De telles différences peuvent être expliquées par la variabilité des niveaux en PFAS dans les eaux, la contribution de précurseurs et des ressources nutritionnelles différentes selon les sites.

#### 4.4. Bioamplification

La bioamplification d'une substance est sa capacité à s'accumuler préférentiellement chez un organisme par rapport à ses proies, du fait de son absorption alimentaire plus rapide que son élimination (Gobas et Morrison, 2000), et peut ainsi conduire à des niveaux néfastes pour la santé des organismes supérieurs. Elle peut être évaluée à l'aide de deux facteurs (Gobas et al., 2009):

- le facteur de bioamplification (BMF), défini par le rapport des concentrations entre un prédateur et une proie ;
- le facteur d'amplification trophique (TMF), qui décrit le comportement dans un réseau trophique, et qui est obtenu à partir de la pente de la régression linéaire entre la concentration dans les organismes et leur niveau trophique.

Le potentiel de bioamplification d'un contaminant est considéré dès lors que les valeurs de BMF et TMF sont supérieures à 1.

La bioamplification du PFOS a été soupçonnée suite à l'observation de concentrations extrêmement élevées chez des mammifères marins vivant dans des zones isolées de toute activité anthropique (Giesy et Kannan, 2001). Suite à cela, quelques études, étendues progressivement aux PFCA à chaîne longue, ont été menées dans le but de quantifier ce potentiel d'amplification trophique le long de réseaux marins, lacustres et estuariens (Martin et al., 2004 ; Tomy et al., 2004a ; Houde et al., 2006a ; Vos et al., 2008 ; Tomy et al., 2009 ; Kelly et al., 2009 ; Loi et al., 2011 ; Xu et al., 2014 ; Lescord et al., 2015 ; Munoz et al., 2017a) ; aucune étude à ce sujet n'a été réalisée en rivière.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Des valeurs de TMF presque systématiquement supérieures à 1 ont été rapportées pour le PFOS, les C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub> PFCA et le FOSA (Tableau 5), traduisant leur potentiel de bioamplification trophique. La bioamplification du PFOA a également été observée en milieu marin et estuarien tandis que la valeur du TMF rapportée pour un réseau trophique du Lac Ontario (Canada) n'indiquait pas de bioamplification (0,58) (Martin et al., 2004). L'amplitude des valeurs peut être élevée pour certains composés comme le PFOS (0,9-19,6), le PFDA (0,96-19,8) et le PFOA (0,58-13). En ce qui concerne les valeurs de BMF, ces amplitudes sont encore plus élevées. Par exemple, celles du BMF<sub>PFOS</sub> oscillent entre 0,01 et 302 (Franklin, 2016).

**Tableau 5 : Totalité des valeurs de TMF des C8-C14 PFCA, du PFOS et du FOSA rapportées pour des réseaux trophiques aquatiques. (Tomy et al., 2004<sup>1</sup> ; Martin et al., 2004<sup>5</sup> ; Houde et al., 2006a<sup>4</sup> ; Tomy et al., 2009<sup>2</sup> ; Kelly et al., 2009<sup>3</sup> ; Loi et al., 2011<sup>7</sup> ; Xu et al., 2014<sup>6</sup> ; Munoz et al., 2017<sup>8</sup>)**

Site	Réseau trophique	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDODA	PFTTrDA	PFTeDA	PFOS	FOSA
Est arctique <sup>1</sup>	Zooplancton, bivalves, poisson rouge, oiseaux et mammifères marins	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3,1	NA
Ouest Arctique Canadien <sup>2</sup>	Amphipodes, copépodes, poissons, mammifères marins	2,1 (1,4-3,2)	3,8 (2,9-6,2) 4,8 (1,8-12,6)	6,3 (3,3-12,1) 19,8 (4,8-8,1)	13,7 (5,9-31,2)	ND	ND	ND	6,3 (2,4-16,6) 19,6 (4,2-90,5)	1,9 (1,5-2,3)
Arctique Canadien <sup>3</sup>	Microalgue, bivalves, poissons, oiseaux et mammifères marins	3,3 (2,3-4,6)	7,03 (4,99-9,88)	8,29 (5,68-12,1)	7,98 (6,25-10,2)	4,79 (3,89-5,87)	ND	2,37 (1,84-3,05)	17,4 (11,9-26,0)	5,1 (2,9-8,8)
Port de Charleston (Canada) <sup>4</sup>	Zooplancton, poissons, dauphin	6,3 ± 6,7 13 ± 22	2,4 ± 3,1 4,7 ± 8,4	2,2 ± 2,4 3,4 ± 5,1	2,3 ± 2,5 3,0 ± 3,9	0,6 ± 0,8 0,7 ± 0,8	ND	ND	1,8 ± 1,2 4,9 ± 6,1	5,0 ± 7 5,9 ± 8,8
Baie de Sarasota <sup>4</sup>	Zooplancton, poissons, dauphins	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,3 ± 5,9	ND
Lac Ontario (Canada) <sup>5</sup>	Poissons et mammifères marins	0,58/ 0,37	1,0/ 1,0	3,67/ 1,0	4,71/ 1,0	1,0/ 1,0	2,45/ 1,0	1,0/ 0,43	5,86/ 1,86	0,51
Lac Taihu (China) <sup>6</sup>	Aigrette, poissons, zooplancton, phytoplancton, zoobenthos, crevettes	ND	2,1	3,7	3,1	2,4	ND	ND	2,9	ND
Réserve naturelle de Mai Po Marshes (Chine) <sup>7</sup>	Zooplancton, vers, crevettes, poissons	1,0	1,0	1,50	1,74	1,38	ND	1,12	1,30	ND
Gironde Estuary <sup>8</sup>	Réseau trophique benthique : poissons, gammarès, vers, bivalves	6,0 (5,0-7,3)	3,1 (2,7-3,5)	1,7 (1,6-1,9)	1,8 (1,6-2,0)	1,1 (0,9-1,2)	0,66 (0,5-0,9)	0,33 (0,2-0,5)	2,5 (2,3-2,6) 3,9 (3,3-4,6)	2,3 (2,2-2,4)
Gironde Estuary <sup>8</sup>	Chaîne trophique démersale : poissons, crevettes, zooplancton	1,0 (0,9-1,1)	0,88 (0,8-0,97)	0,96 (0,9-1,0)	0,93 (0,8-1,0)	1,3 (1,1-1,4)	0,96 (0,9-1,0)	1,2 (1,0-1,5)	0,9 (0,9-1,0) 1,5 (1,3-1,6)	1,2 (1,2-1,25)
Gironde Estuary <sup>8</sup>	Réseau complet	2,0 (1,9-2,1)	1,5 (1,4-1,6)	1,2 (1,1-1,2)	1,1 (1,0-1,2)	1,2 (1,2-1,3)	1,1 (0,99-1,2)	0,79 (0,68-0,91)	1,5 (1,5-1,6) 2,2 (2,0-2,3)	1,9 (1,9-2,0)

NA : Non analysé, ND : Non détecté

Cette variabilité peut être attribuée à divers facteurs (Borga et al., 2012) :

- la méthodologie (échantillonnage, méthode de calcul du TMF et des niveaux trophiques...). Les concentrations des contaminants chez les prédateurs supérieurs sont souvent déterminées dans des tissus spécifiques (foie, muscles, plasma) en raison de la taille des animaux. Ainsi, des TMF exprimés à partir des concentrations dans le plasma étaient toujours supérieurs à ceux extrapolés à partir de concentrations dans le corps entier (Houde et al., 2006a).

- les caractéristiques du réseau trophique (longueur du réseau, caractéristiques des espèces incluses, etc). A titre d'exemple, les TMF des C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub> PFCA, du PFHxS, PFOS et du FOSA déterminés pour le réseau benthique de l'estuaire de la Gironde (1,7-6) étaient supérieurs à ceux obtenus pour le réseau pélagique (0,9-1.5) (Munoz et al., 2017a).

- Les conditions et caractéristiques du milieu (variabilité spatiale et temporelle des niveaux de contamination, climat, ressources nutritionnelles du milieu, etc). Le TMF du PFOS variait de 1,8 à 6,3 pour le réseau trophique du grand dauphin au niveau de la Baie de Sarasota (Floride, USA) et du port de Charleston (Canada) respectivement (Houde et al., 2006a). L'influence de l'effluent d'une STEU pourrait être responsable d'un état non stationnaire sur le premier site (exposition des espèces inférieures potentiellement différentes de celles des espèces supérieures). Une autre problématique largement soulevée par Franklin (2016) est la formation de PFCA et PFSA suite à la métabolisation de leurs précurseurs le long du réseau trophique, conduisant à une possible surestimation de la bioamplification. Des auteurs signalaient un rapport PFOS/FOSA croissant du zooplancton au poisson suggérant une possible contribution de la métabolisation du FOSA dans l'accumulation du PFOS (Martin et al., 2004 ; Munoz et al., 2017). Gebbink et al. (2016) mettaient en évidence la présence de précurseurs du PFOS (Pré-PFOS) et de PFCA (Pré-PFCA) dans l'eau, les sédiments et les tissus d'organismes de la mer Baltique. Parmi les échantillons de biote, les concentrations les plus élevées en Pré-PFOS et en diPAP (Pré-PFCA) relatives par rapport à celles de leur(s) produit(s) de dégradation étaient trouvées dans le zooplancton. Néanmoins, les auteurs estimaient un rôle mineur des Pré-PFOS dans l'accumulation du PFOS chez le poisson par comparaison à la voie directe. *A contrario* l'exposition aux pré-PFCA pourrait jouer un rôle majeur dans l'accumulation des PFCA.

### **En résumé**

Les profils et niveaux observés chez les organismes aquatiques dépendent de nombreux paramètres : l'exposition (niveaux de contamination, voies d'exposition), les propriétés des PFAS, les caractéristiques physiologiques des organismes, les pressions anthropiques etc. Conder et al. (2008) proposaient cinq conclusions sur le potentiel de bioaccumulation des PFAS :

- (1) La bioconcentration et la bioaccumulation des acides perfluoroalkylés sont directement reliées à la longueur de la chaîne perfluoroalkylée.
- (2) Les PFSA ont un potentiel de bioaccumulation plus élevé que les PFCA de même longueur de chaîne perfluoroalkylée.

- (3) Les PFCA à 7 et moins d'atomes de carbone fluorés ne sont pas considérés comme bioaccumulables selon les critères réglementaires (BCF : 1000–5000 L kg<sup>-1</sup>).
- (4) Les PFCA à 7 et moins de carbones fluorés ont un faible potentiel de bioamplification le long des chaînes trophiques.
- (5) Des recherches sont nécessaires pour une meilleure caractérisation du potentiel de bioaccumulation des PFCA à chaîne longue et l'utilisation des facteurs d'amplification trophique est fortement suggérée.

Une meilleure compréhension et hiérarchisation des mécanismes régissant l'accumulation des PFAS (ex : voies d'absorption, métabolisation de précurseurs pour les PFAA) semble nécessaire pour mieux comprendre la variabilité des valeurs de BMF et TMF.

## 5. Toxicité

La mise en évidence de l'exposition des hommes aux PFOA (≈1975) et au PFOS (≈1999) a conduit à plusieurs études s'intéressant aux effets toxiques des PFAS. Des effets hépatotoxiques, immunotoxiques et des altérations du développement ont été rapportés chez le rat et le singe (Lau et al., 2007). Certains composés comme le PFOS, le PFOA, le PFNA, le PFDA ou encore le FOSA peuvent induire la prolifération de peroxyosomes dans le foie et donc une accumulation des lipides hépatiques (hépatomégalie). Le mécanisme sous-jacent pourrait être lié soit directement au caractère agoniste des PFAS vis-à-vis des PPAR- $\alpha$  (récepteurs qui activent la prolifération de peroxyosomes), soit de manière indirecte en interférant avec la liaison d'acides gras à des protéines essentielles à leur métabolisation (ex. L-FABP) (Olsen et Anderson, 1983 ; Johnson et al., 1984 ; Renner, 2001). Les C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> PFAA peuvent perturber les communications et échanges intercellulaires et l'homéostasie tissulaire, essentiels à la croissance et au développement (Lau et al., 2007).

Les études abordant la toxicité des PFAS sur les organismes aquatiques sont limitées. Les CL<sub>50</sub><sub>24h, 48h, 96h</sub> du PFOS et du PFOA (concentration létale menant à 50 % de mortalité après 24h, 48h, ou 96h) sont quasi-systématiquement supérieures aux mg.L<sup>-1</sup> aussi bien pour les invertébrés, les poissons ou même les amphibiens (Lau et al., 2007), soient bien supérieures aux niveaux environnementaux. Néanmoins ces données sont exprimées par rapport au niveau de contamination du milieu et ne considèrent pas les teneurs tissulaires. Or, comme précédemment mentionné, ces teneurs peuvent être extrêmement élevées notamment chez les êtres vivants supérieurs.

Les effets chroniques et sub-chroniques ont également été évalués chez plusieurs espèces. Des effets tératogènes et toxiques sur le développement (microcéphalie, malformations squelettiques et de la tête, œdèmes) ont été observés chez des embryons de xénope *Xenopus laevis* suite à une exposition sub-chronique au C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> PFCA à des concentrations comprises entre 10  $\mu$ M et 2mM (Kim et al., 2013). Les auteurs rapportaient une hépatomégalie et des malformations cardiaques aux plus faibles concentrations testées en PFDA et PFUnDA. Chez les poissons téléostéens, l'exposition au PFOS et au

PFOA peut altérer les taux d'hormones stéroïdes circulant dans le sang, induire l'expression de la vitellogénine (protéine principalement exprimée chez les femelles) hépatique chez les mâles matures et conduire à des gonades bisexuelles (Oakes et al., 2005 ; Patino et al., 2003 ; Du et al., 2009).

La toxicité à long-terme (multigénérationnelle) a été peu étudiée du fait de procédures expérimentales coûteuses et lourdes à mettre en œuvre. Ji et al. (2008) ont réalisé des tests d'exposition au PFOS (0,01-1 mg.L<sup>-1</sup>) et PFOA (0,1-10 mg.L<sup>-1</sup>) sur deux générations de téléostéens *Oryzias latipes*. Les performances des F0 (parents) étaient fortement impactées même aux plus faibles concentrations. Les F1 de générations non exposées présentaient une mortalité élevée et des changements histopathologies, mais ces effets étaient accentués pour les F1 des générations exposés. Keiter et al. (2012) montraient également que l'exposition au PFOS (0,6-300 µg.L<sup>-1</sup>) de *Danio rerio*, impactait la croissance des F1 et F2 et les femelles étaient plus sensibles que les mâles (effets observés à partir de 0,6 µg.L<sup>-1</sup>). Chez la même espèce, des dysfonctionnements thyroïdiens chez les adultes exposés au PFNA (0,01-1 mg.L<sup>-1</sup>) et une altération de l'expression des gènes impliqués dans la synthèse d'hormones thyroïdiennes chez la descendance ont été observés (Liu et al., 2011).

Une exposition aux PFAS, notamment aux stades précoces, pourrait donc entraîner des effets sévères sur différentes fonctions cellulaires. Néanmoins, la plupart des études sont réalisées à des doses non représentatives des concentrations environnementales. Des recherches complémentaires sont nécessaires pour évaluer le risque réel.

## **6. Techniques d'analyse**

L'ensemble des résultats et conclusions énoncés précédemment n'ont pu être obtenus qu'avec l'évolution des techniques analytiques permettant aujourd'hui la détection de composés présents à l'état d'ultra-traces dans l'environnement. Dans la perspective d'une surveillance environnementale accrue et d'une meilleure compréhension de l'origine et du devenir des PFAS dans le milieu, la représentativité temporelle et spatiale de l'échantillonnage, l'harmonisation des techniques de préparations des échantillons et d'analyse ou encore l'élargissement des listes des substances à rechercher sont des points clés.

Cette partie présente très brièvement les procédures d'analyse des PFAS dans les compartiments environnementaux et deux méthodes récemment développées pouvant répondre à certaines des problématiques précédemment citées : l'échantillonnage passif avec le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) et l'analyse indirecte des précurseurs de PFAA par oxydation au persulfate (méthode TOP pour Total Oxidisable Precursors).

### 6.1. Techniques d'analyse courantes

L'analyse ultra-trace des PFAS dans les compartiments environnementaux a fait l'objet de plusieurs revues (de Voogt et Saez, 2006 ; Jahnke et Berger, 2009 ; Valsecchi et al., 2013) et ne sera détaillée que brièvement dans ce paragraphe.

De manière générale, l'échantillonnage des matrices aqueuses et des sédiments est réalisé via la collecte d'échantillons ponctuels c'est-à-dire prélevés à un moment précis, ou bien par échantillonnage moyen sur une période donnée (dans le cas des eaux notamment) par le biais d'un préleveur automatique (lorsque le déploiement sur site d'un tel dispositif est possible). Cette méthodologie nécessite la multiplication des campagnes de prélèvement lorsqu'on veut répondre à une bonne représentativité temporelle.

Dans certains cas, les eaux sont filtrées avant extraction. Cette étape peut entraîner des biais notamment dans l'évaluation de la répartition dissous-particulaire des PFAS les plus hydrophobes. En effet, Chandramouli et al. (2015) montraient que les taux d'adsorption des C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> PFCA, du PFHxS, PFOS, 6:2 et 8:2 diPAP, ou encore d'une série d'homologues d'acides perfluoroalkyles phosphiniques (PFPiA) peuvent être particulièrement élevés sur les filtres en PTFE (taux d'adsorption > 50 %) et nylon (taux d'adsorption = 10 – 75 %). Les phénomènes d'adsorption sont réduits par l'utilisation de filtres en fibre de verre ou polyéthersulfone (PES) notamment pour les PFAA à chaîne longue (taux d'adsorption < 15 %) et restent tout de même élevés pour les diPAP et PFPiA (25 – 40 %). Pour les mêmes raisons, les contenants en polypropylène sont favorisés contrairement aux bouteilles en verre.

La méthode d'extraction des eaux la plus courante consiste à faire percoler l'échantillon à travers une résine. Dans le cas des PFAS anioniques les rendements sont nettement améliorés, notamment pour les composés à chaîne courte, en utilisant une phase échangeuse d'anions faibles (ex : X-AW), par comparaison à une phase inverse de type C18 ou une phase HLB (Hydrophyle et Lipophile) (Taniyasu et al., 2005). Dans ce cas l'élution est réalisée avec un faible volume de MeOH (2-8 mL) supplémenté d'une base ajoutée en faible proportion (ex : 0,1 % hydroxyde d'ammonium). L'extraction des PFAS cationiques peut être réalisée en parallèle en utilisant des cartouches de type résine échangeuse de cations faibles (D'Agostino et Mabury, 2014).

L'extraction des matrices solides (sédiments, tissus d'organismes) se base sur le transfert des PFAS vers un solvant organique par dissolution. En amont, les matrices sont généralement lyophilisées, broyées et/ou tamisées. Les techniques d'extraction emploient des solvants ou mélanges de solvants comme le MeOH, MeOH-eau 80:20 (v/v) ou encore le méthyl ter-butyl éther (MTBE), supplémentés ou non d'une faible quantité de base forte (ex : NaOH ou KOH) ou d'un agent de complexation (ex : tétrabutyle d'ammonium) ; elles peuvent, dans certains cas, être assistées par ultra-sons, agitation mécanique voire micro-ondes (Kannan et al., 2001 ; Giesy et Kannan, 2001 ; Taniyasu et al., 2005 ; Labadie et Chevreuil, 2011a ; Bertin et al., 2014 ; Munoz et al., 2016). Les extraits sont ensuite purifiés sur cartouche de type C18 ou graphite voire extraits sur phase échangeuse d'anions couplée à du graphite. Ces méthodes ont permis d'abaisser les prises d'essai (0,2-1 g) et les limites de détection de l'ordre de

la dizaine de  $\text{pg.g}^{-1}$  (ou  $\text{pg.mL}^{-1}$  dans le plasma) au  $\text{ng.g}^{-1}$  (ou  $\text{ng.mL}^{-1}$ ). Récemment, l'analyse de polymères à chaînes latérales dans les sédiments à base de fluorotélomères a nécessité l'emploi de solvant plus hydrophobes tels que le dichlorométhane (Chu and Letcher, 2017).

L'analyse ciblée des PFAS se fait de manière générale par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) avec une source d'ionisation électro spray (ESI) en mode négatif (pour les PFAS anioniques et neutres). Dans ce cas les colonnes analytiques les plus utilisées sont de type C-18 (groupement octadécylsiloxanes) et les phases mobiles correspondent à des mélanges eau-MeOH ou eau-ACN en présence d'un sel d'acétate d'ammonium à 1-20 mM ( $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ ) (Villagrasa et López, 2006). Cependant, l'analyse de composés les plus volatils tels que les fluorotélomères d'alcools et leurs intermédiaires réactionnels acides (FTCA, FTUCA) est couramment réalisée par chromatographie gazeuse (GC) couplée à la spectrométrie de masse (Mahmoud et al., 2009 ; Dauchy et al., 2017). A noter également que de nombreux PFAS ont pu être identifiés depuis quelques années via l'utilisation de la spectrométrie haute résolution (Place et Field, 2012 ; D'Agostino et Mabury, 2014 ; Strynar et al., 2015). Enfin, des méthodes d'extraction en ligne avec la LC-MS/MS ont également été développées pour l'analyse des PFAS dans les eaux ou le plasma permettant de réduire les prises d'essai, réduire le temps de préparation et limiter les problèmes de contamination (Enevoldsen et Juhler, 2010 ; Llorca et al., 2012 ; Munoz et al., 2017b).

## 6.2. L'échantillonneur passif POCIS

### 6.2.1. Généralités

L'échantillonnage passif peut être défini au sens large par un flux spontané de molécules d'un milieu échantillonné vers une phase réceptrice, facilité par une différence de potentiel chimique entre les deux compartiments. L'échantillonneur peut être exposé plusieurs jours à quelques semaines permettant (1) d'extraire les composés d'une matrice complexe, (2) l'accumulation des composés chimiques et donc un abaissement des limites de détection, (3) d'intégrer la contamination sur la période d'exposition et d'améliorer la représentativité temporelle.

L'utilisation d'échantillonneurs passifs pour l'analyse des micropolluants organiques dans l'eau a été proposée pour la première fois en 1987 (Vrana et al., 2005). Depuis, différents outils ont vu le jour comme notamment le Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) développé par Alvarès en 1999 pour les composés organiques polaires ( $\text{Log } K_{ow} < 4$ ) (Vrana et al., 2005).

### 6.2.2. Description et fonctionnement du POCIS

Le POCIS se compose de deux membranes circulaires polymériques et poreuses, renfermant une phase réceptrice, le tout maintenu par deux anneaux en acier inoxydable (Figure 18).

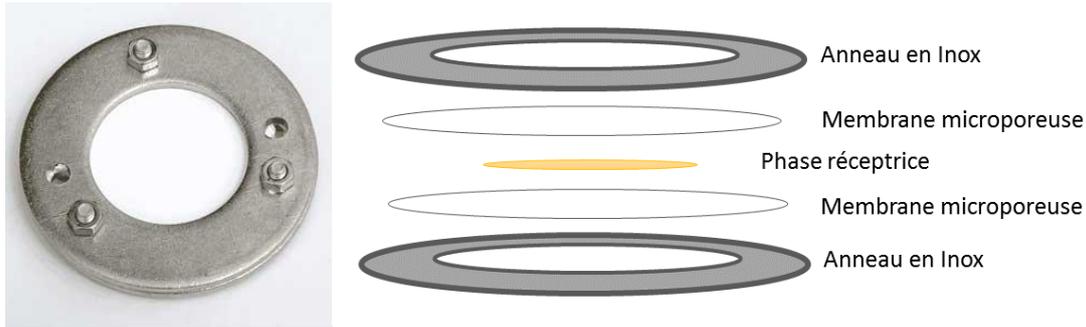


Figure 18 : Photo et schéma d'une vue éclatée du POCIS

La configuration la plus courante, appelée « Pharmaceutiques » ou « POCIS standard », utilise 200 mg de phase HLB (co-polymère de divinylbenzène apolaire et N-vinylpyrrolidone polaire) maintenus par 2 membranes en polyéthersulfone (PES) de 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre de pores (Alvarez et al., 2005).

La configuration la plus ancienne, appelée « Pesticides », renferme quant à elle un mélange de 3 adsorbants : 80% d'Isolute ENV+ (copolymère de styrène/divinylbenzène) et 20% d'Amborsorb 1500 carbon (charbon actif) dispersé sur S-X3 Bio Beads (copolymère d'exclusion stérique) (Alvarez et al., 2005).

En 2012, une équipe propose une nouvelle configuration spécifiquement développée pour les PFAS (Kaserzon et al., 2012). Celle-ci se compose de deux membranes PES (47 mm de diamètre, 0,45  $\mu\text{m}$  de taille de pores, 140  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) renfermant 600 mg de phase échangeuse d'anions (StrataX-AW), classiquement utilisée pour l'extraction des PFAS dans les eaux. Sa surface est bien inférieure à celles des deux précédentes (16  $\text{cm}^2$  vs 41  $\text{cm}^2$ ).

En fonctionnement normal, la cinétique d'accumulation des composés au sein de la phase réceptrice suit le principe de diffusion des lois de Fick (Alvarez et al., 2004). On peut observer deux phases (Figure 19) :

- **Phase 1** : la quantité accumulée dans la phase réceptrice augmente proportionnellement avec le temps d'exposition. Sur cette période de linéarité, il est possible de remonter à la **concentration moyennée sur la période d'exposition** (TWA concentration : Time Weighted Average concentration). L'échantillonneur fonctionne en **régime « intégratif »**.

- **Phase 2 (régime d'équilibre)** : les concentrations dans la phase atteignent un équilibre avec celles du milieu, ce qui permet de remonter à la concentration dans le milieu au moment du retrait de l'échantillonneur.

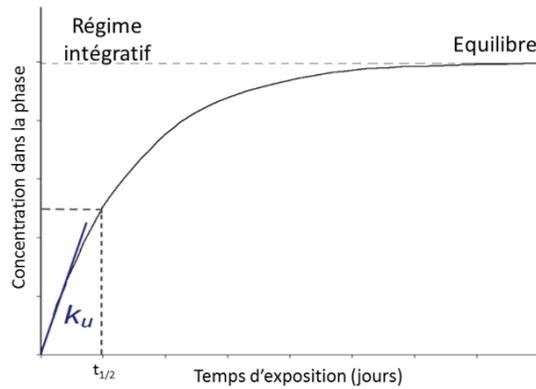


Figure 19 : Cinétique d'accumulation dans le POCIS

L'accumulation dans le POCIS peut être décrite par une équation du premier ordre (Alvarez et al., 2004) :

$$C_{phase}(t) = C_{eau} \times \frac{k_u}{k_e} \times (1 - e^{-k_e t})$$

$C_{phase}$  : concentration du contaminant dans la phase réceptrice à un temps donné ( $\text{ng.g}^{-1}$ )

$C_{eau}$  : concentration du contaminant dans l'eau ( $\text{ng.L}^{-1}$ )

$k_u$  : constante d'accumulation ( $\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ )

$k_e$  : constante d'élimination ( $\text{L.j}^{-1}$ )

$t$  : temps (j)

A l'équilibre (phase 2), les phénomènes d'élimination compensent les phénomènes d'accumulation ce qui simplifie l'équation précédente par :

$$\frac{k_u}{k_e} = \frac{C_{phase}}{C_{eau}} = K_{sw}$$

$K_{sw}$  : coefficient de partage entre la phase et l'eau ( $\text{L.g}^{-1}$ )

En régime intégratif, les phénomènes d'accumulation sont bien supérieurs aux phénomènes d'élimination qui peuvent ainsi être négligés :

$$C_{phase}(t) = C_{eau} \times k_u \times t$$

Ainsi, la concentration dans la phase est linéairement proportionnelle à la durée d'exposition sur la période définie par le  $t_{1/2}$  (durée d'exposition pour laquelle la concentration dans la phase atteint la moitié de la concentration à l'équilibre) :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_e}$$

On peut alors définir le taux d'échantillonnage  $R_s$  ( $L \cdot j^{-1}$ ) comme le volume d'eau dans lequel le contaminant est quantitativement extrait par l'échantillonneur par unité de temps ; le  $R_s$  est directement corrélé à la constante d'accumulation (pente de la droite) :

$$R_s = k_u \times m$$

$m$  : masse de la phase réceptrice (g)

Le taux d'échantillonnage est dépendant du composé considéré. Il permet de remonter à la concentration moyenne du contaminant dans l'eau, nommée  $TWA_c$  (Time Weighted Average concentration), sur la période d'exposition du POCIS, lorsque celle-ci est inférieure au  $t_{1/2}$  :

$$TWA_c = \frac{M_{phase}}{R_s \times t}$$

$M_{phase}$  : masse du composé dans la phase (ng)

La détermination du taux d'échantillonnage nécessite la calibration de l'outil, via l'exposition de l'échantillonneur, en conditions contrôlées, sur différentes périodes de temps afin de tracer la courbe  $C_{phase} = f(t)$ . Le  $R_s$  peut être influencé par différents paramètres directement liés à la configuration et aux conditions du milieu.

### 6.2.3. Influence de la configuration

La comparaison du POCIS « PFAS » et du POCIS « Pharm » *in situ*, a permis de mettre en évidence une meilleure rétention des PFAS à chaîne courte (PFPeA, PFHxA) avec la phase échangeuse d'anions X-AW, une cinétique d'accumulation plus rapide et des taux d'échantillonnage plus élevés qu'avec le POCIS « Pharm » (Kaserzon et al., 2012) mais, en conséquence, des périodes d'échantillonnage plus restreintes (< 7 jours contre 15 jours). L'accélération de la cinétique d'accumulation a pu être attribuée à une taille de pores plus importante et une surface de contact plus restreinte avec leur outil comparé au POCIS standard. Les deux plus anciennes configurations ont également été exposées simultanément dans un effluent de STEU (Fedorova et al., 2013). Les deux outils ont permis de détecter 10 composés contre seulement 5 par échantillonnage ponctuel et les taux d'échantillonnage avec le POCIS-Pest étaient plus élevés qu'avec le POCIS « Pharm ». De plus, lors de ses travaux de thèse dans l'équipe LPTC de l'UMR 5805 EPOC, Wund (2013) a montré que la nature des membranes pouvait également influencer le taux d'échantillonnage du PFOS et du PFOA et mettait en évidence un retard de l'accumulation du PFOS dans la phase avec les membranes PES, non observé avec les membranes

Nylon. La cinétique d'accumulation n'étant plus linéaire au départ, la quantification de la TWA du composé est altérée.

#### 6.2.4. Influence des paramètres environnementaux

Les facteurs environnementaux peuvent affecter les taux d'échantillonnage pour un même composé. Ainsi, plusieurs études montrent que l'augmentation de la vitesse du courant à travers le POCIS entraîne une augmentation des taux d'échantillonnage par diminution de l'épaisseur de la couche limite, facilitant ainsi la diffusion des composés vers la phase (Charlestra et al., 2012 ; Bailly et al., 2013). Une élévation de la température de l'eau peut entraîner une augmentation du  $R_s$  (Togola et Budzinski, 2007). Ce paramètre est en effet connu pour influencer les phénomènes de diffusion (lois de diffusion de Fick et la loi d'Arrhenius). Li et al. (2011) montrent que pour des composés pharmaceutiques acides, l'augmentation du pH diminue le  $R_s$  et à l'inverse pour les composés basiques les deux varient ensemble. Cette observation pourrait donc suggérer que la forme protonée des molécules est mieux retenue par la phase Oasis HLB utilisée dans cette étude. Cependant, Zhang et al. (2008) n'observent aucun effet. Togola et Budzinski (2007) montrent un effet de la salinité sur les taux d'échantillonnage de composés basiques mais pas pour des composés acides. Enfin d'autres paramètres sont à prendre en compte : les teneurs en matière organique (Li et al., 2011 ; Charlestra et al., 2012), le développement de biofilm à la surface des membranes (Alvarez et al., 2004), ou encore le type de matrice échantillonnée (Li et al., 2011).

#### 6.2.5. L'approche PRC pour améliorer les performances in situ

Les cinétiques d'accumulation des contaminants dans la phase sont fortement impactées par les conditions du milieu. Or, les taux d'échantillonnage sont déterminés en conditions contrôlées au laboratoire, souvent peu représentatives des conditions *in situ*. Une correction du  $R_s$  peut être effectuée par l'utilisation de composés de référence et de performance (PRC) afin d'améliorer l'estimation de la TWA<sub>c</sub> (Alvarez et al., 2007). Ces derniers sont ajoutés dans la phase avant le déploiement des POCIS et ne doivent pas être présents dans le milieu. C'est pourquoi, il s'agit généralement de composés marqués par des isotopes stables (deutérium ou  $^{13}\text{C}$ ). Leur dissipation doit être suffisante (20-80 %) et doit suivre la même loi cinétique que l'adsorption des analytes (échanges isotopes).

La constante d'élimination  $k_{ePRC}$  et les concentrations en PRC dans la phase à  $t_0$  ( $C_{PRC0}$  en  $\text{ng.g}^{-1}$ ) et à l'instant  $t$  ( $C_{PRCt}$  en  $\text{ng.g}^{-1}$ ) sont reliées par l'équation suivante :

$$k_{ePRC} = \frac{\ln\left(\frac{C_{PRC0}}{C_{PRCt}}\right)}{t}$$

La constante  $k_e$  est déterminée aussi bien en conditions contrôlées qu'*in situ*. Le rapport des deux  $k_e$  permet de corriger le taux d'échantillonnage des composés lors d'application de l'outil *in situ* :

$$R_{sinsitu} = R_{slabo} \times \left( \frac{k_{einsitu}}{k_{elabo}} \right)$$

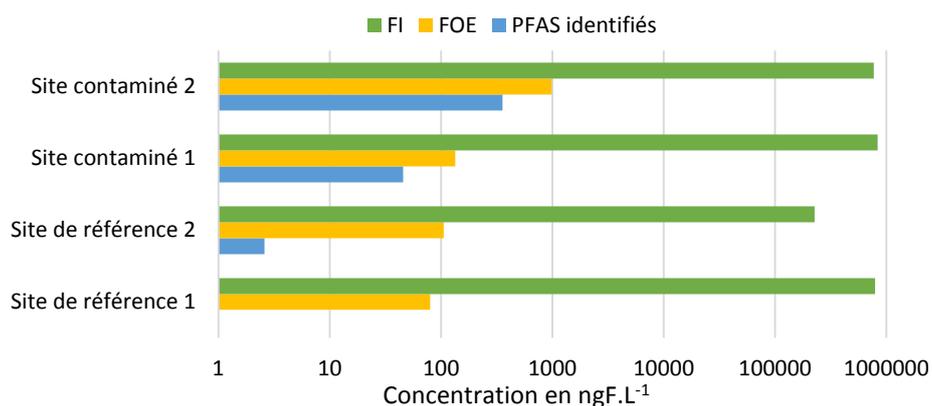
Kaserzon et al. (2014) ont évalué les performances de l'utilisation de 4 PRC (atrazine-d<sub>5</sub>, l'isoproturon-d<sub>6</sub>, metolachlor-d<sub>6</sub>) avec la configuration « PFAS ». Les résultats obtenus n'étaient pas satisfaisants : faible dissipation pour l'isoproturon-d<sub>6</sub> et le metolachlor-d<sub>6</sub> ou encore pertes de masses en atrazine-d<sub>5</sub> non corrélées au débit. Ces résultats indiquaient que le comportement au sein du POCIS « PFAS » n'était pas similaire à celui des PFAS, c'est pourquoi la correction du taux d'échantillonnage ne serait pas satisfaisante.

### 6.3. L'analyse des précurseurs par oxydation au persulfate : méthode TOP

Une des problématiques majeures associée à la caractérisation de la contamination en PFAS demeure la représentativité des molécules analysées par rapport à la totalité des PFAS émis dans l'environnement. Il existerait plusieurs milliers de substances apparentées aux PFAS et seulement quelques dizaines sont analysées en raison du manque de connaissances des structures, de la disponibilité des étalons analytiques et de la nécessité de développer des méthodes analytiques propres à chacune des classes et adaptées à l'analyse environnementale (Eriksson et al., 2017a).

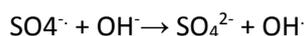
En alternative à l'analyse ciblée, des méthodes plus largement spécifique aux molécules fluorées ont été développées pour évaluer par exemple la représentativité des PFAS analysés par rapport au fluor total (comprenant le fluor inorganique et organique) ou au fluor organique extractible (Miyake et al., 2007). Le fluor total peut être analysé à l'aide de méthodes de combustion, d'électrodes sélectives d'ions ou de chromatographie ionique. La distinction entre le fluor organique et le fluor inorganique relève de la préparation de l'échantillon en utilisant une procédure de fractionnement. Jusqu'au début des années 2000, les techniques par chromatographie ionique conventionnelle n'étaient pas suffisamment sensibles pour la quantification du fluor total dans la plupart des échantillons environnementaux (ppm, ppb). Miyake et al. (2007) proposent alors une méthode utilisant un couplage CIC (pour Combustion Ionic Chromatography) pour analyser le fluor total (FT), inorganique (FI) et organique extractible (FOE) à des niveaux inférieurs au  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dans des échantillons d'eau de mer (Miyake et al., 2007). Le FT et le FI étaient analysés sur échantillon brut, le premier en CIC et le deuxième en chromatographie ionique. Afin de séparer la fraction organique, les eaux ont été extraites sur phase solide (Waters X-AW) et l'extrait a été subdivisé en deux aliquotes, la première étant analysée en CIC pour le FOE et la seconde en LC-MS/MS pour déterminer le niveau de PFAS analysés en routine. Cette approche a permis de montrer que dans leur 4 échantillons d'eaux côtières (dont 2 impactés par des activités industrielles), le fluor inorganique est largement majoritaire (> 99,8 %), et

surtout que seulement 1 à 36 % du fluor organique s'explique par la présence de PFAS analysés en routine (Figure 20). Il est à noter que la méthode d'extraction employée dans cette procédure ne garantit pas la récupération de toute la fraction organique, c'est pourquoi le terme de « fraction organique extractible » est employé. L'extraction sur phase échangeuse d'anions avec une élution à l'eau (solvant polaire) telle qu'elle a été développée dans cette étude ne permettait pas la récupération totale de certains PFAS analysés par LC-MS/MS. Les rendements d'extraction des PFCA à chaîne longue et de composés neutres tels que le N-EtFOSA étaient d'environ 80 %.



**Figure 20 : Concentration en fluor inorganique (IF), fluor organique extractible (FOE) et la somme de 23 PFAS analysés en routine (PFAS identifiés) dans des échantillons d'eaux côtières du Japon (deux sites de référence et 2 sites impactés par des activités industrielles). Adapté de Miyake et al, 2007**

En 2012, Houtz et al. (2012) propose une méthode plus spécifique pour la quantification des concentrations en précurseurs de PFAA (pré-PFAA) non identifiés dans des eaux de ruissellement urbain (Houtz et Sedlak, 2012). Leur approche, appelée méthode TOP, consiste à convertir, par oxydation avec le radical hydroxyle (OH<sup>·</sup>), tous les pré-PFAA présents dans les échantillons en acides carboxyliques perfluoroalkylés (PFCA) (classiquement analysés). Pour ce faire, l'échantillon est supplémenté de persulfate de potassium (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). En condition basique (pH = 12) et avec apport d'énergie thermique, la thermolyse du persulfate génère des radicaux :

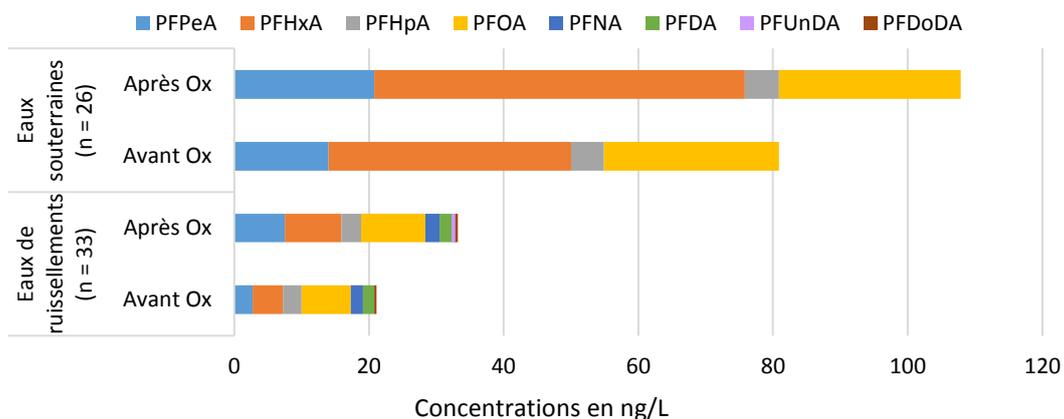


Les conditions optimales d'oxydation ont été déterminées pour quelques pré-PFAA (N-EtFOSAA, N-MeFOSAA, FOSA, 6:2 et 8:2 FTSA et 6:2 et 8:2 diPAP) à 60 mM de persulfate et 150 mM de NaOH. Les profils d'oxydation étaient variables en fonction du pré-PFAA : l'oxydation des dérivées sulfonamides (N-EtFOSAA, N-MeFOSAA et FOSA) génère la formation d'un seul PFCA de même longueur de chaîne perfluoroalkylée (PFOA) ; l'oxydation des n:2 fluorotélomères conduit à une série de PFCA comprenant n, n-1, n-2 (etc) atomes de carbone perfluorés. Bien qu'on perde une partie de l'information sur la

structure, cette méthode donne une idée de la longueur de la chaîne perfluoroalkylée des pré-PFAA. La concentration molaire totale en précurseurs est déterminée à l'aide de la concentration en PFCA après oxydation et avant oxydation ce qui implique de doubler l'analyse de l'échantillon.

Bien que d'autres techniques aient été proposées pour évaluer l'oxydation de précurseurs de PFAS (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, réaction de Fenton), cette approche est simple, efficace (conversion totale), ne requiert pas d'équipement spécifique et a un impact minimal sur l'analyse qui suit. En effet, l'échantillon n'est pas détruit (bien que modifié) après la procédure d'oxydation, ce qui permet d'appliquer le protocole d'extraction spécifique au PFAS. Par rapport à l'analyse du fluor total ou du fluor organique total, elle apporte des informations supplémentaires comme sur le type de structures possibles (longueur de chaîne) et donne une estimation des quantités en PFCA potentiellement émises indirectement.

Ainsi, les auteurs ont montré qu'après oxydation, les concentrations totales en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> PFCA augmentaient de 2,8 à 56 ng.L<sup>-1</sup> dans les eaux de ruissellements urbains ce qui correspondait à une augmentation médiane de 69 % par rapport aux concentrations initiales (Figure 21). Pour le PFOA par exemple, l'augmentation médiane de 2,3 ng.L<sup>-1</sup> ne pouvait être expliquée qu'à hauteur de 23 % par les précurseurs identifiés en LC-MS/MS (ex. FOSA ou N-MeFOSAA).



**Figure 21 : concentrations médianes des PFCA dans des eaux souterraines et eaux de ruissellement urbain avant et après oxydation (n = nombre d'échantillons). Adapté de Houtz et al., 2012 et 2013.**

Cette approche semble donc prometteuse dans le cas d'étude sur les sources et la caractérisation de la contamination environnementale en PFAS. A ce jour, elle a été appliquée sur des sols et eaux souterraines contaminées suite au déversement de mousses anti-incendie type AFFF (Houtz et al., 2013), à des effluents de STEU et eaux de rivière. Chacune de ces études révélait l'importance de la contribution des substances non identifiées (Ye et al., 2014 ; Houtz et al., 2016 ; Dauchy et al., 2017). Par exemple, 33 à 63 % de la quantité totale en PFAS en sortie des STEU de la Baie de San Francisco seraient un mélange de précurseurs de PFAA non analysés en routine (Houtz et al., 2016). La présence

## *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

de pré-PFAA inconnus dans des eaux de rivière suggère une exposition des organismes à ces substances (Ye et al., 2014). Or à ce jour, la méthode n'a pas été appliquée à des échantillons de biote.





# OBJECTIFS

L'objectif global de cette thèse était d'étudier l'écodynamique des PFAS dans les systèmes aquatiques continentaux lotiques depuis leur origine en milieu urbain, leurs rejets vers les rivières, jusqu'à l'exposition des organismes.

L'évaluation de la présence de contaminants au niveau ultra-traces tels que les PFAS, de leurs origines et leur devenir dans l'environnement implique l'utilisation de techniques d'analyse sensibles pour de nombreuses matrices plus ou moins complexes. Sur cet aspect, ces travaux de thèse ont pu bénéficier de bases solides grâce aux travaux menés par l'équipe LPTC de l'UMR EPOC depuis 2011. Au cours de son doctorat, Gabriel Munoz (Munoz, 2015) est venu compléter les efforts menés par l'optimisation de méthodes d'extraction et d'analyse des PFAS dans des matrices biologiques. Néanmoins, les résultats d'occurrence dans les eaux de surface en France montraient, à travers des fréquences de détection souvent inférieures à 70 %, le besoin de techniques plus sensibles pour ce type de matrice (Munoz et al., 2015). De plus, l'état de l'art révèle la nécessité d'élargir la liste des PFAS étudiés à des composés moins persistants pour mieux comprendre l'origine des acides perfluoroalkylés (PFAA) et les transferts d'un compartiment à un autre voire au sein des chaînes tropiques. Pour cela, il a été question de développer des techniques innovantes. L'utilisation d'échantillonneurs passifs a été préconisée dans les textes de la DCE puisque cette méthode peut permettre d'abaisser les limites de détection et d'améliorer la représentativité temporelle de l'échantillonnage (EU, 2013). C'est pourquoi, le premier objectif de cette thèse était de **développer et d'optimiser l'échantillonneur passif POCIS** pour l'analyse des PFAS dans les eaux de surface continentales. Ces développements sont venus compléter les travaux initiés par P. Wund (2013) et Kaserzon et al. (2012 ; 2013 ; 2014), et se sont particulièrement attachés à **comparer le comportement des PFAS pour plusieurs configurations du POCIS**, dans le but de **sélectionner progressivement un outil quantitatif** en tentant notamment **d'allonger la période de linéarité et d'élargir l'application à un plus grand nombre de PFAS**. Outre l'optimisation d'une configuration optimale pour les PFAS, ces travaux ont également permis de calibrer la configuration « POCIS-standard » dans le but **d'acquérir des taux d'échantillonnage et d'élargir son domaine d'utilisation aux PFAS**. La question de la **contribution des précurseurs** à la contamination environnementale en PFAS est une des problématiques abordées dans cette thèse et à **deux niveaux** : de leur contribution aux apports et rejets urbains à leur implication dans l'évaluation de la bioamplification des PFAA. Pour y aborder ces questions, **la méthode d'oxydation des précurseurs totaux (TOP) a été optimisée et appliquée à de nouvelles matrices** : eaux usées brutes, boues de station d'épuration des eaux usées (STEU) et tissus biologiques.

L'originalité des travaux menés dans le cadre du projet REGARD a été de **caractériser les rejets urbains de la métropole de Bordeaux au plus proche de la source** via l'échantillonnage des eaux usées et de ruissellement au sein même du réseau d'assainissement. Cette approche diffère de celle plus

classiquement employée consistant à relier les niveaux et profils de contamination en stations d'épuration aux activités du bassin de collecte de celles-ci, sans considérer les potentiels biais liés à l'acheminement des eaux en réseau d'assainissement (ex. dégradation ou apports non identifiés). La caractérisation des niveaux et flux en entrée et en sortie des quatre principales STEU de l'agglomération bordelaise a ensuite été réalisée pour **quantifier les apports globaux** en provenance du réseau d'assainissement et **les rejets vers le milieu naturel**. Un second aspect innovant a consisté à appliquer la méthode TOP pour **évaluer la contribution de précurseurs non identifiés aux apports de PFAS** à l'échelle de l'agglomération. Enfin, il était question de **hiérarchiser les impacts d'un effluent de STEU et d'un exutoire pluvial** sur une rivière périurbaine de taille modérée. Ces résultats permettront d'apporter des éléments de connaissance nécessaires pour répondre à l'objectif final du projet REGARD qui sera de présenter des solutions pour réduire les rejets en micropolluants sur l'agglomération bordelaise et ce à plusieurs niveaux : des usages jusqu'aux traitements des eaux usées et pluviales.

La dernière partie du projet de thèse consistait à **étudier le transfert trophique des PFAS en milieu lotique** à travers deux études présentées en chapitre V, l'une réalisée sur le bassin Rhône-Méditerranée et intégrée à l'action ONEMA-38 et l'autre réalisée sur l'Orge (bassin Seine-Normandie) intégrée au programme PIREN-Seine. Jusqu'à présent les études sur la bioamplification des PFAS s'étaient exclusivement intéressées aux systèmes marins, lacustres et plus récemment estuariens avec les travaux de Munoz et al. (2017). C'est pourquoi, il s'agissait à travers ces deux études de **renseigner la bioamplification des PFAS** dans ces systèmes directement soumis aux pressions anthropiques, d'évaluer la **variabilité spatiale des facteurs d'amplification trophique (TMF)** en multipliant l'effort d'échantillonnage sur plusieurs sites (Publication n°4), **d'élargir l'étude à des PFAS qualifiés d'émergents** (i.e. fluorotéломères sulfonates et phosphonates) et enfin d'évaluer l'**implication des précurseurs identifiés et non identifiés dans la bioamplification des PFAA** (Publication n°5). Cette dernière question n'a été que peu abordée dans la littérature et nécessite d'être davantage creusée pour mieux comprendre les résultats observés en ce qui concerne la bioaccumulation/bioamplification des PFAS. La variabilité spatiale des TMF et ses facteurs de contrôle est une problématique abordée dans la littérature mais qui n'a néanmoins fait l'objet spécifique d'aucune étude. La finalité du projet ONEMA consistait à évaluer l'applicabilité des TMF comme outils de prédiction du dépassement des NQE dans une approche graduée. Dans la continuité des travaux de Munoz et al. (2017), une attention particulière a été adressée au traitement des données notamment pour le calcul des TMFs (application d'outils statistiques pour l'intégration des données censurées et la prise en considération des biais d'échantillonnage).





# CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

<b>1. Choix des molécules étudiées .....</b>	<b>92</b>
<b>2. Solvants, produits chimiques et matériels.....</b>	<b>95</b>
<b>3. Sites d'échantillonnage et modèles biologiques.....</b>	<b>97</b>
3.1. Bordeaux Métropole .....	97
3.1.1. Localisation.....	97
3.1.2. Le système d'assainissement .....	98
3.1.3. Les stations d'épuration des eaux usées (STEU) .....	101
3.1.4. L'exutoire pluvial du collecteur de la Rocade Nord .....	102
3.1.5. La Jalle d'Eysines .....	103
3.2. Le bassin hydrographique Rhône-Méditerranée .....	105
3.3. L'Orge .....	106
<b>4. Prélèvement et conservation des échantillons .....</b>	<b>108</b>
4.1. Multiples voies d'introduction .....	108
4.2. Les stations de traitement des eaux usées (STEU).....	113
4.2.1. Boues de STEU.....	113
4.2.2. Sédiments.....	113
4.2.3. Organismes.....	114
<b>5. Etude d'un échantillonneur passif : le POCIS .....</b>	<b>115</b>
5.1. Expérimentations en laboratoire.....	116
5.1.1. Dispositif expérimental .....	116
5.1.2. Sélection préliminaire de configurations .....	118
5.1.3. Calibration .....	119
5.2. Expérimentations in situ.....	120
5.2.1. Calibration en milieu naturel .....	120
5.2.2. Validation .....	121
<b>6. Protocoles d'extraction .....</b>	<b>122</b>
6.1. Extraction de la phase dissoute.....	122
6.2. Extraction des matrices solides .....	123
6.3. Extraction des matrices aqueuses brutes (non filtrées).....	124
6.4. Préparation et extraction des POCIS .....	125
6.4.1. Montage des POCIS et conservation.....	125
6.4.2. Mise en cartouche et extraction de la phase.....	126
6.4.3. Extraction des membranes .....	126
<b>7. Oxydation des précurseurs .....</b>	<b>127</b>

7.1. Principe de la méthode TOP (Total Oxidizable Precursors).....	127
7.1.1. L'oxydation .....	127
7.1.2. Estimation de la concentration totale en précurseurs) .....	128
7.2. Tests sur de l'eau ultra-pure .....	128
7.2.1. Protocole .....	128
7.2.2. Vérification des performances d'oxydation.....	128
7.2.3. Taux de conversion .....	129
7.2.4. Vérification de la stabilité des produits de dégradation.....	130
7.3. Optimisation et validation sur matrices réelles .....	131
7.3.1. Eaux brutes.....	131
7.3.2. Matrices solides .....	132
<b>8. Méthode d'analyse et de quantification .....</b>	<b>134</b>
8.1. Analyse par LC-MS/MS .....	134
8.2. Méthode de quantification .....	138
<b>9. Contrôles qualité .....</b>	<b>139</b>
9.1. Contrôles d'analyse .....	140
9.1.1. Blancs instrumentaux.....	140
9.1.2. Limites de détection et de quantification instrumentales.....	140
9.1.3. Linéarité et coefficient de réponse relatif.....	140
9.2. Contrôles des procédures.....	142
9.2.1. Blancs de procédure.....	142
9.2.2. Rendements .....	143
9.2.3. Fidélité.....	144
9.2.4. Matrice de référence certifiée .....	146
9.2.5. Limites de détection et quantification.....	146

## *Chapitre II : Matériels et Méthodes*

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents PFAS étudiés, les sites d'échantillonnage et l'ensemble des étapes allant de la collecte des échantillons à la quantification des données. Le travail d'échantillonnage a été effectué avec le soutien de nombreux acteurs, tous énumérés dans le manuscrit, et parfois en amont du démarrage du projet de thèse. C'est pourquoi, les résultats de tests de conservation sont également présentés dans cette partie. De plus, les démarches méthodologiques employées pour le développement ou l'optimisation de l'échantillonneur passif POCIS et de la méthode d'oxydation des précurseurs (méthode TOP) sont également détaillées. Enfin, la description des méthodes analytiques est accompagnée des contrôles qualité réalisés pour évaluer la fiabilité des résultats générés.

## 1. Choix des molécules étudiées

Parmi la multitude de substances que regroupe la famille des PFAS, il était évident d'intégrer les composés les plus emblématiques à la liste des molécules étudiées : les acides perfluoroalkylés carboxyliques (PFCA) et sulfoniques (PFSA). Les premières études sur les PFAS étaient principalement focalisées sur le PFOA et le PFOS montrant leur caractère ubiquiste dans tous les compartiments environnementaux. Leurs homologues de longueur de chaîne plus importante ont ensuite été identifiés comme substances bioaccumulables. En conséquence, les PFCA et PFSA à chaîne courte (i.e.  $n_c < 7$  pour les PFCA et  $< 6$  pour les PFSA) ont été proposés comme alternatives et sont de plus en plus fréquemment détectés dans les effluents urbains et les eaux de surface. Ainsi, onze PFCA comportant 4 à 14 atomes de carbone et cinq PFSA comprenant 4, 6, 7, 8 et 10 atomes de carbone ont été sélectionnés. Ces composés étaient déjà analysés au laboratoire.

Plusieurs représentants de sous-classes constituant des précurseurs de PFAA ont été ajoutés à cette liste. Six précurseurs du PFOS, déjà analysés au laboratoire, ont été choisis parmi les plus fréquemment étudiés dans la littérature : le perfluorooctane sulfonamide (FOSA) et le perfluorooctane sulfonamide acétique (FOSAA), ainsi que leurs dérivés N-alkylés (N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSAA et N-EtFOSAA). La liste a été complétée avec quatre n:2 fluorotélomères sulfonates : le 4:2 FTSA, le 6:2 FTSA, le 8:2 FTSA et le 10:2 FTSA. Ces composés sont utilisés depuis les années 1970 mais ne sont étudiés que depuis récemment (Field et Seow, 2017), représentant ainsi une classe de contaminants d'intérêt émergent. Une autre classe a particulièrement attiré l'attention depuis une dizaine d'année, celles des fluorotélomères phosphonates. Utilisés dans les emballages directement en contact avec la nourriture, certains ont été détectés dans le sang chez l'homme ou les boues de stations d'épuration des eaux usées et sont susceptibles de produire des PFCA (D'Eon et al., 2009 ; Lee et al., 2010). Parmi les plus étudiés, le bis (6:2 fluorotélomère) phosphonate (6:2 diPAP) et son homologue 8:2 diPAP ont été sélectionnés.

Enfin au cours de cette thèse, deux perfluoropolyéthers, utilisés comme alternatives au PFOA et PFNA dans la production de fluoropolymères ont été ajoutés dans le but de documenter leur présence en réseau d'assainissement et dans l'environnement. Il s'agissait de l'HFPO-DA (nom commercial GenX) et de l'ADONA retrouvés récemment dans des rivières impactées par des rejets d'industrie de fluoropolymères (Z. Wang et al., 2013). La liste complète des composés étudiés, leur acronyme, leur structure, les références des solutions utilisées et les chapitres de résultats dans lesquels ils ont été analysés sont renseignés dans les Tableau 6 et Tableau 7.

Tableau 6 : Liste des acides perfluoroalkylés (PFAA) étudiés

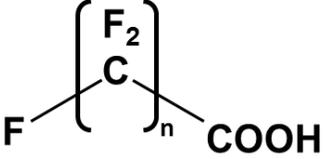
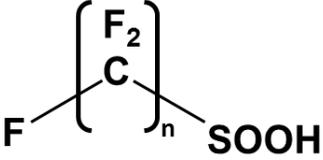
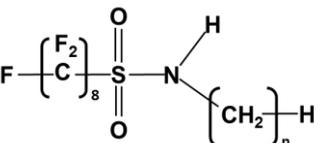
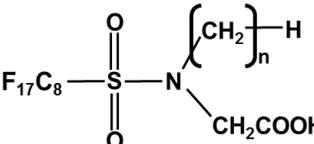
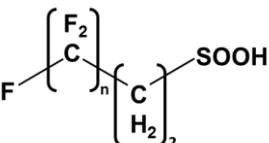
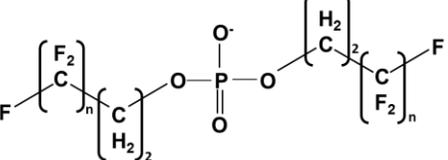
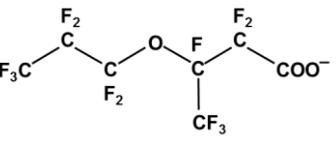
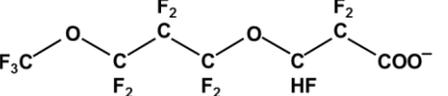
Famille/Structure	n	Acronyme	Nom complet	Numéro CAS	Solution/Fournisseur	Chapitres	
<p>Acidesperfluoroalkyléscarboxiliques(PFCA)</p> 	3	<b>PFBA</b>	Acide perfluorobutanoïque	375-22-4	PFC-MXA	III, IV, V	
	4	<b>PFPeA</b>	Acide perfluoropentanoïque	2706-90-3	C = 2,5 µg.mL <sup>-1</sup> (MeOH)	III, IV, V	
	5	<b>PFHxA</b>	Acide perfluorohexanoïque	307-24-4	Wellington Laboratories	III, IV, V	
	6	<b>PFHpA</b>	Acide perfluoroheptanoïque	375-85-9		III, IV, V	
	7	<b>PFOA</b>	Acide perfluorooctanoïque	335-67-1		III, IV, V	
	8	<b>PFNA</b>	Acide perfluorononanoïque	375-95-1		III, IV, V	
	9	<b>PFDA</b>	Acide perfluorodécanoïque	335-76-2		III, IV, V	
	10	<b>PFUnDA</b>	Acide perfluoroundécanoïque	2058-94-8		III, IV, V	
	11	<b>PFDoDA</b>	Acide perfluorododécanoïque	307-55-1		III, IV, V	
	12	<b>PFTTrDA</b>	Acide perfluorotridecanoïque	72629-94-B		III, IV, V	
	13	<b>PFTeDA</b>	Acide perfluorotétradécanoïque	376-06-7		III, IV, V	
	<p>Acidesperfluoroalkylésulfoniques(PFSA)</p> 	4	<b>PFBS</b>	Acide perfluorobutane sulfonique	375-73-5	PFS-MSXA	III, IV, V
		6	<b>PFHxS</b>	Acide perfluorohexane sulfonique	355-46-4	Pureté isotopique	III, IV, V
7		<b>PFHpS</b>	Acide perfluoroheptane sulfonique	375-92-8	C = 2.4 µg.L <sup>-1</sup> (MeOH)	III, IV, V	
8		<b>PFOS</b>	Acide perfluorooctane sulfonique	1763-23-1	Wellington Laboratories	III, IV, V	
10		<b>PFDS</b>	Acide perfluorodécane sulfonique	355-77-3		III, IV, V	

Tableau 7 : Liste des précurseurs et alternatives aux PFAA étudiés

Famille/Structure	n	Acronyme	Nom complet	Numéro CAS	Solution/fournisseur	Chapitres
<b>Perfluorooctane sulfonamide et dérivés</b>						
	0	<b>FOSA</b>	Perfluorooctane sulfonamide	754-91-6		III, IV, V
	1	<b>N-MeFOSA</b>	N-méthyle perfluorooctane sulfonamide	31506-32-8	Solutions individuelles C = 50 µg.mL <sup>-1</sup> (MeOH) Wellington Laboratories	III, IV, V
	2	<b>N-EtFOSA</b>	N-éthyle perfluorooctane sulfonamide	4151-50-2		III, IV, V
<b>Perfluorooctane sulfonamide acétique et dérivés</b>						
	0	<b>FOSAA</b>	Perfluorooctane sulfonamido acide acétique	2806-24-8		IV, V
	1	<b>N-MeFOSAA</b>	N-méthyle perfluorooctane sulfonamido acide acétique	2355-31-9	Solutions individuelles C = 50 µg.mL <sup>-1</sup> (MeOH) Wellington Laboratories	III, IV, V
	2	<b>N-EtFOSAA</b>	N-éthyle perfluorooctane sulfonamido acide acétique	2991-50-6		III, IV, V
<b>Fluorotélomères sulfoniques</b>						
	4	<b>4:2 FTSA</b>	4 :2 fluorotélomère sulfonate	414911-30-1		III, IV, V
	6	<b>6:2 FTSA</b>	6 :2 fluorotélomère sulfonate	425670-75-3	Solutions individuelles C = 50 µg.mL <sup>-1</sup> (MeOH) Wellington Laboratories	III, IV, V
	8	<b>8:2 FTSA</b>	8 :2 fluorotélomère sulfonate	481071-78-7		III, IV, V
	10	<b>10:2 FTSA</b>	10 :2 fluorotélomère sulfonate	120226-60-0		IV, V
<b>Bis (n:2 fluorotélomère) phosphate</b>						
	6	<b>6:2 diPAP</b>	Bis (6 :2 fluorotélomère) phosphate	57677-95-9	Solutions individuelles C = 50 µg.mL <sup>-1</sup> (MeOH) Wellington Laboratories	IV, V
	8	<b>8:2 diPAP</b>	Bis (8 :2 fluorotélomère) phosphate	678-41-1		IV, V
<b>Perfluoroalkyl éthers</b>						
		<b>HFPO-DA</b>	2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propanoate	62037-80-3	Solution individuelle C = 50 µg.mL <sup>-1</sup> (MeOH) Wellington Laboratories	IV, V
		<b>ADONA</b>	dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate	958445-44-8	Solution individuelle C = 50 µg.mL <sup>-1</sup> (MeOH) Wellington Laboratories	IV, V

Une solution de stockage était réalisée, et refaite tous les 10 mois environ, avec les solutions mères de natifs à une concentration finale pour l'ensemble des composés d'environ 1 ng.mg<sup>-1</sup> (solvant des solutions mères : le méthanol (MeOH)). Une dilution par 25 de cette solution, dans le MeOH, (i.e. concentration finale à 0.04 ng.mg<sup>-1</sup>) a été réalisée et refaite plus fréquemment (tous les 2–3 mois) et a été utilisée comme solution de travail. De la même façon, une solution de stockage contenant les 15 étalons internes(EI) (listés dans le Tableau 8) à une concentration chacun d'environ 4 ng.mg<sup>-1</sup> a été réalisée avec les solutions individuelles d'EI, puis diluée par 20 dans le MeOH (concentration de la solution de travail = 0.2 ng.mg<sup>-1</sup>). Ces solutions ont été conservées à -20°C et un suivi gravimétrique a été réalisé à chaque utilisation pour vérifier leur stabilité. A noter que la pureté des solutions mères d'étalon interne est supérieure à 98 % et la pureté isotopique supérieure à 99 % par <sup>13</sup>C.

Tableau 8 : Etalons internes

Etalon interne	Fournisseur	Concentration (ng.µL <sup>-1</sup> )
[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFBA	Wellington Laboratories	50
[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA	Wellington Laboratories	50
[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHpA	Wellington Laboratories	50
[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFOA	Wellington Laboratories	50
[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDA	Wellington Laboratories	50
[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFUnDA	Wellington Laboratories	50
[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDoDA	Wellington Laboratories	50
[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFTeDA	Wellington Laboratories	50
[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxS	Wellington Laboratories	47,3
[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFOS	Wellington Laboratories	47,8
[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA	Wellington Laboratories	47,5
[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ] FOSA	Wellington Laboratories	50
D <sub>3</sub> -N-MeFOSA	Wellington Laboratories	50
D <sub>3</sub> -N-MeFOSAA	Wellington Laboratories	50
bis[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 diPAP	Wellington Laboratories	50

## 2. Solvants, produits chimiques et matériel

La liste des solvants et des produits chimiques utilisés au cours de ces travaux est fournie dans le Tableau 9 (une partie du matériel est également fournie en annexes des publications). Une attention particulière, instaurée de manière générale dans l'équipe LPTC de l'UMR EPOC, est portée sur la qualité des produits chimiques et solvants afin qu'ils soient adaptés le plus possible à l'analyse ultra-trace. Dès que possible, l'emploi de matériel en verre et en PTFE a été évité pour limiter les risques d'adsorption et de relargages de PFAS. Le flaconnage pour l'échantillonnage était systématiquement en

polypropylène haute densité (VWR, Fontenay-sous-bois, France), de même que les flacons contenant l'extrait final. A noter également qu'une procédure rigoureuse du nettoyage du matériel est instaurée (ex. verrerie en verre rincée en salle de manipulation, nettoyée à l'eau et à l'acide à l'aide d'un lave-vaisselle dans une salle dédiée à la verrerie propre et pyrolyse à 600 °C toute la nuit). Enfin, pour éviter les contaminations croisées, les salles de manipulation sont dédiées à un niveau de contamination (traces/ultra-traces ou contaminées).

**Tableau 9 : Liste des solvants, réactifs et du matériel**

Catégorie	Désignation	Qualité	Marque et/ou fournisseur
<b>Solvants/réactifs</b>	Méthanol (MeOH)	JT Baker Ultra gradient HPLC gradient	Atlantic Labo, Bruges, France
	Acétonitrile (ACN)	JT Baker Ultra gradient HPLC gradient	Atlantic Labo, Bruges, France
	Dichlorométhane (DCM)	Acros organic, for residue and pesticides analysis	Fisher Scientific, Illrich, France
	Eau ultra-pure EDS-Pack	-	Produite en laboratoire à l'aide d'un système Millipore Elix 10 équipé d'un polisseur EDS Pack
	Eau minérale Vittel	-	France Boissons, Reuil-Malmaison, France
	Acétate d'ammonium	For HPLC (≥ 99 %)	Fluka, Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France
	Hydroxyde d'ammonium (NH <sub>4</sub> OH)	28,0-30,0 % NH <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France
	Hydroxyde de sodium (NaOH)	ACS ISO (≥ 99 %)	Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France
	Persulfate de potassium	Analysis quality (≥ 99 %)	Scharlau, Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France
	Acide chlorhydrique (HCl)	JT Baker, Instra analyzed (36,5-38 %)	Atlantic Labo, Bruges, France
<b>Gaz</b>	Azote	4.5 (> 99,995 %)	Linde Gas, Saint Priest, France
<b>Matériel divers</b>	Cartouches Strata X-AW (200 mg, 6cc)		Phenomenex (Le Pecq, France)
	Cartouches graphites ENVI-Carb (200 mg, 6cc)		Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France
	Filtres en fibre de verre Whatman GF/F (0,7 µm de taille des pores, 37 mm de diamètre)		VWR International (Fontenay-sous-bois, France)
	Filtres en fibre de verre Whatman GF/A (1,6 µm de taille des pores, 37 mm de diamètre)		VWR International (Fontenay-sous-bois, France)
	Frittés en polypropylène		Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France

### 3. Sites d'échantillonnage et modèles biologiques

Les études réalisées au cours de ces travaux de thèse ont permis de caractériser la contamination en PFAS de systèmes appartenant à différents bassins hydrographiques de France métropolitaine : les bassins Adour-Garonne (**Chapitre IV**), Rhône-Méditerranée-Corse (**Chapitre V**) et Seine-Normandie (**Chapitre V**). La Figure 22 permet de relocaliser les différents sites et de préciser l'objectif des études associées. La suite de cette section vise à décrire ces sites.

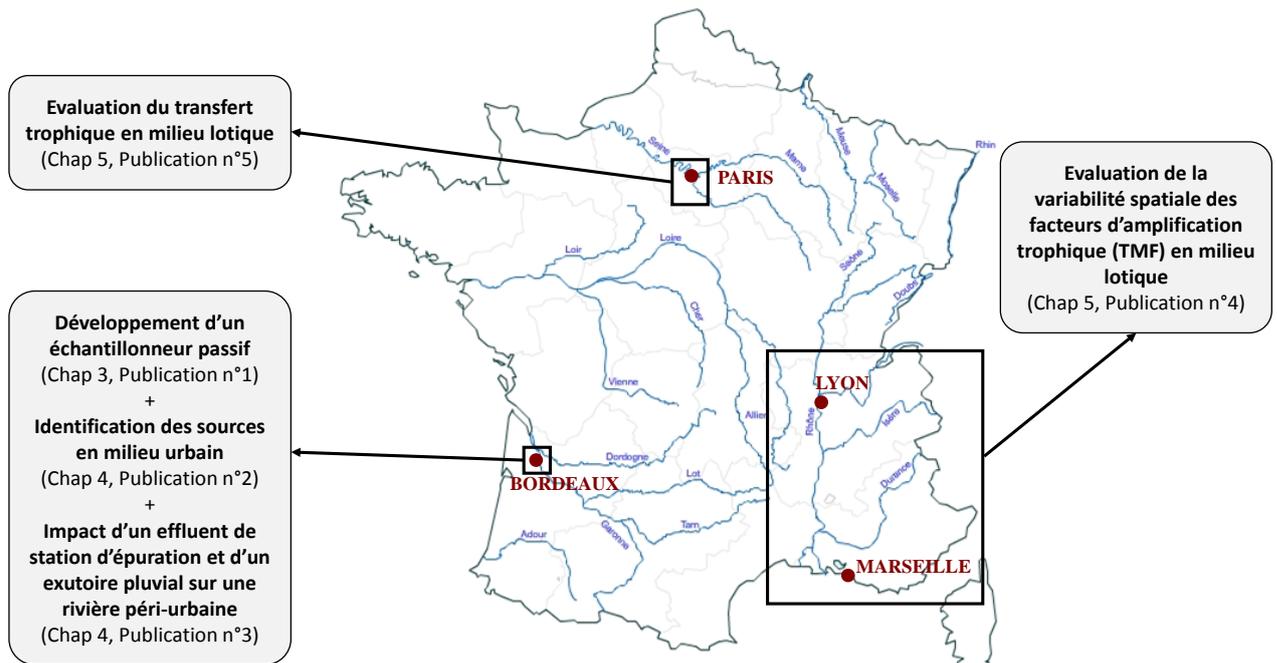


Figure 22 : Localisation des sites d'études sur l'ensemble de la France métropolitaine

#### 3.1. Bordeaux Métropole

##### 3.1.1. Localisation

La Métropole de Bordeaux compte actuellement environ 750 000 habitants répartis sur 28 communes et une superficie de 57 000 hectares, ce qui la classe 5<sup>ème</sup> métropole de France en termes de densité de population et 7<sup>ème</sup> en termes de superficie. Elle est localisée dans le sud-ouest de la France (Figure 22) au sein d'un hydrosystème complexe et fragile. Elle est notamment traversée du nord au sud par la Garonne et borde au nord-est la Dordogne, les deux fleuves qui constituent à leur confluence le plus grand estuaire macrotidal d'Europe, la Gironde. Elle est également traversée par plusieurs cours d'eau de taille modérée, qui constituent eux-mêmes des affluents de la Garonne, tels que la Jalle de

Blanquefort au nord ou l'Eau Bourde au sud. Certains de ces hydrosystèmes, comme par exemple la réserve naturelle des Marais de Bruges localisée le long de la Jalle, abritent une grande diversité écologique. Néanmoins, ces milieux sont fortement soumis aux pressions qu'une telle densité urbaine peut entraîner, à commencer par les rejets de micropolluants.

Dans un contexte de croissance urbaine majeure et dans un souci de préoccupation de préservation du milieu naturel, plusieurs programmes de recherche visant à caractériser les apports en micropolluants à l'échelle de la métropole ont été menés depuis 2011, pour *in fine* apporter des solutions en termes de réduction des rejets : ETIAGE (Etude Intégrée de l'effet des Apports amont et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne, 2010-2014), Plan MicroPolluants CUB (Phase 1, 2013-2016), RESEAU (Etude de la contamination chimique des REsources en EAU en lien avec la pression urbaine) et enfin REGARD (REduction et Gestion des micropolluAnts sur le territoiRe borDelais). Ces travaux de thèse sont interconnectés au projet REGARD qui a débuté en 2015 comme projet lauréat de l'appel à projets national « lutter contre les micropolluants dans les eaux urbaines » lancé en 2013 par l'ONEMA (Officie National de l'Eau et des Milieux Aquatiques), l'agence de l'eau et le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et de l'Energie en partenariat avec le Ministère de la santé. Ce programme pluridisciplinaire est porté par Bordeaux Métropole (coordinateur administratif), Suez le Lyre (coordinateur scientifique) avec la participation des équipes de recherches de l'Université de Bordeaux et de Bordeaux Montaigne (UMR 5805 EPOC, UMR 5185 ADESS (Aménagement, Développement, Santé et Sociétés), EA 4139), l'IRSTEA (Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture), l'INERIS (Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des risqueS), le CIRSEE (Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement) et CAP Sciences. REGARD a pour but d'apporter des solutions en termes de réduction des rejets de micropolluants aux différents acteurs locaux en se basant sur les connaissances acquises tout au long du projet et en venant compléter des programmes précédents. Ainsi, ces travaux de thèse ont pu bénéficier d'une banque d'échantillons considérable, collectés dans le cadre de ce projet et des précédents qu'il est venu compléter.

### 3.1.2. Le système d'assainissement

Les eaux usées et pluviales de l'agglomération sont collectées via un réseau de 3 860 km de long dont 45 % correspondent à du réseau d'eaux usées strictes, 34 % à du réseau d'eaux pluviales strictes et 21 % à du réseau unitaire (principalement localisé au niveau du vieux Bordeaux, i.e. au centre de la métropole). L'agglomération compte 6 stations d'épurations de traitement des eaux usées (STEU) d'une capacité épurative totale de 980 000 équivalents habitants (EH) et 101 exutoires d'eaux pluviales strictes. L'ensemble de ces infrastructures peuvent contribuer à des apports en micropolluants vers le milieu naturel.

Dans le cadre du projet REGARD, l'identification des sources en PFAS sur l'agglomération a été réalisée via la caractérisation d'échantillons d'eaux usées et pluviales collectés au plus proche de la

source, c'est-à-dire au sein même du réseau d'assainissement. Plusieurs secteurs du réseau ont été étudiés afin de cibler les sources domestiques et industrielles en PFAS (localisation des sites sur la métropole : Figure 23). Deux campagnes d'échantillonnage d'eaux usées domestiques strictes ont été réalisées en juin et décembre 2015 en ciblant des canalisations du réseau séparatif localisées au niveau de huit quartiers résidentiels (16 échantillons au total). Ces secteurs étaient situés en tête de réseau pour limiter l'influence de l'acheminement des eaux dans la canalisation (processus d'adsorption, dégradation...) et des apports supplémentaires non identifiés. Les huit quartiers présentaient des caractéristiques différentes en termes de nombre de ménages, type d'habitat, niveau de vie, localisation et ancienneté, ceci dans le but d'être le plus représentatif possible de l'ensemble des usages domestiques sur l'agglomération (sites référencés « D » dans le Tableau 10).

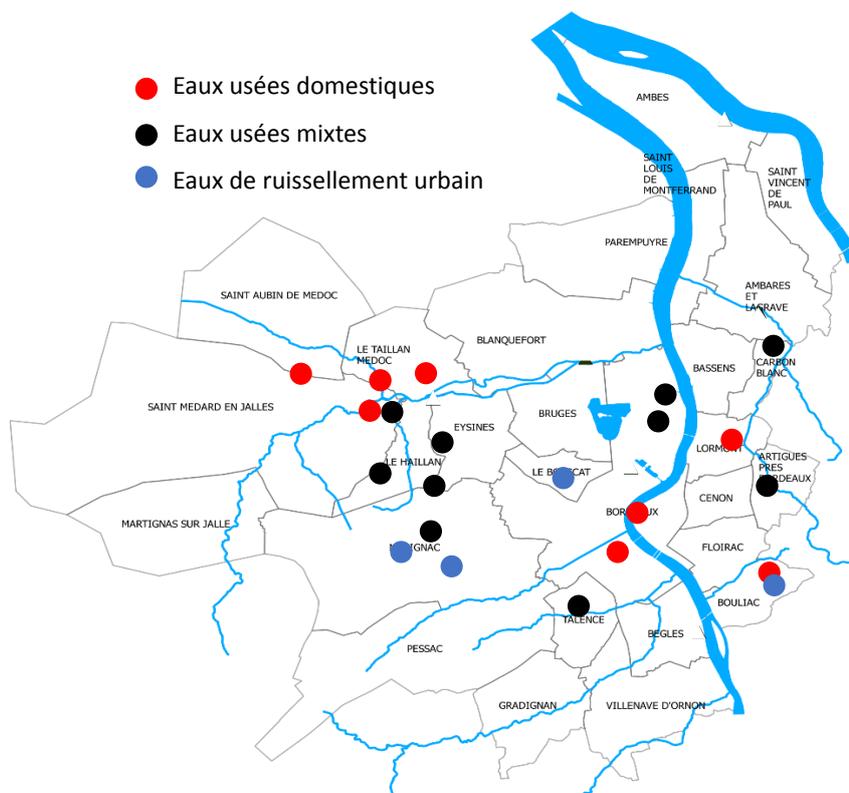


Figure 23 : Localisation des sites de prélèvement en réseau d'assainissement

De plus, des échantillons d'eaux usées ( $n = 10$ ) ont été collectés entre juin 2013 et octobre 2015 au niveau de 10 zones industrielles et commerciales (référéncés « M »). Ces eaux n'ont pas été collectées en tête de réseau et constituent donc un mélange d'eaux usées domestiques et de rejets industriels (eaux usées mixtes). Les 10 zones présentaient des différences notamment en termes de dimension du bassin versant et longueur de réseau amont (Tableau 10). Enfin, 4 échantillons d'eaux pluviales ont été collectés en réseau séparatif au cours d'un évènement pluvieux ayant lieu le 6 février 2016 afin d'évaluer les apports en PFAS via les eaux de ruissellements. Les sites de prélèvement ont

été sélectionnés en fonction des caractéristiques du bassin versant afin de représenter différents usages : un quartier résidentiel (RR1), le parking d'une zone commerciale (RR2), un cimetière (RR3) et l'aéroport de Bordeaux-Mérignac (RR4).

**Tableau 10 : Descriptif des sites d'échantillonnage en réseau d'assainissement (D = eaux usées domestique, M = eaux usées mixtes, RR = eaux pluviales)**

Sites	Milieu récepteur/ STEU de rattachement	Coordonnées géographiques		Diamètres du collecteur (mm)	Longueur du réseau amont (m)	Type de réseau	Caractéristiques
		X (Nord)	Y (Ouest)				
D1	Clos de Hilde	44°49'21.5"	0°33'51.4"	200	150	Séparatif	habitat semi-collectif en centre-ville, quartier récent
D2	Clos de Hilde	44°49'21.5"	0°29'43.5"	200	712	Séparatif	maisons individuelles en périphérie, ancien quartier
D3	Sabarège	44°52'34.9"	0°31'09.8"	200	476	Séparatif	habitat collectif en centre-ville, ancien quartier
D4	Cantinolle	44°53'27.6"	0°41'42.2"	200	70	Séparatif	habitat collectif en périphérie, ancien quartier
D5	Cantinolle	44°54'14.9"	0°40'10.2"	200	560	Séparatif	maisons de ville en centre-ville, ancien quartier
D6	Cantinolle	44°54'02.0"	0°41'51.7"	200	727	Séparatif	maisons individuelles en centre-ville, ancien quartier
D7	Cantinolle	44°55'44.9"	0°45'19.8"	200	3430	Séparatif	maisons individuelles en périphérie, ancien quartier
D8	Louis Fargue	44°50'15.1"	0°34'10.8"	300	150	Unitaire	maisons de ville en centre-ville, ancien quartier
M1	Sabarège	44°51'27.3"	0°29'43.1"	300	4199	Séparatif	SB = 63 ha, ZI = 0.5 km <sup>2</sup> , tissu industriel = 81 %, nb d'entreprises = 88
M2	Cantinolle	44°52'27.1"	0°39'37.8"	600	32451	Séparatif	SB = 505 ha, ZI = 1,1 km <sup>2</sup> , tissu industriel = 68 %, nb d'entreprises = 825
M3	Lille-Blanquefort	44°53'44.5"	0°33'56.1"	300	6293	Séparatif	SB = 118 ha, ZI = 0.9 km <sup>2</sup> , tissu industriel = 56 %, nb d'entreprises = 16
M4	Louis Fargue	44°53'05.9"	0°33'00.4"	250	4394	Séparatif	SB = 82 ha, ZI = 0.7 km <sup>2</sup> , tissu industriel = 91 %, nb d'entreprises = 133 (zone portuaire)
M5	Cantinolle	44°51'52.7"	0°41'28.2"	250 & 300	3687	Séparatif	SB = 108 ha, ZI = 1.1 km <sup>2</sup> , tissu industriel = 71 %, nb d'entreprises = 86
M6	Cantinolle	44°50'58.9"	0°40'13.1"	200, 300 & 500	26460	Séparatif	SB = 431 ha, ZI = 4.6 km <sup>2</sup> , tissu industriel = 80 %, nb d'entreprises = 86 %
M7	Clos de Hilde	44°48'28.9"	0°35'37.8"	Non disponible	542	Séparatif	informations non disponibles
M8	Sabarège	44°54'45.2"	0°29'18.6"	250	2095	Séparatif	informations non disponibles
M9	Cantinolle	44°53'10.9"	0°41'18.6"	250	28615	Séparatif	informations non disponibles
RR1	La Jacquotte	44°49'22.5"	0°29'41.8"	300	618	Séparatif	Quartier pavillonnaire
RR2	STEU Louis Fargue	44°49'40.6"	0°39'30.0"	1200	4052	Séparatif	Parking d'un centre commercial
RR3	La Garonne	44°48'11.8"	0°32'28.2"	200	1409	Séparatif	Cimetière
RR4	La Jalle d'Eysines	44°49'58.4"	0°41'06.6"	Bassin de rétention			Aéroport

\*SB = Surface du bassin de collecte, ZI = Surface de la zone industrielle

3.1.3. Les stations d'épuration des eaux usées (STEU)

Parmi les six STEU que compte l'agglomération, 4 ont été sélectionnées parmi les plus importantes en termes de débit et les plus étudiées dans le cadre des projets précédant REGARD, afin d'évaluer les apports et rejets globaux en PFAS sur la métropole : Louis Fargue à Bordeaux, Clos de Hilde à Bègles, Cantinolle à Eysines et Lille-Blanquefort à Blanquefort. Leur localisation est indiquée Figure 24. Leur capacité épurative, leurs filières de traitement des eaux usées et des boues, les débits moyens en entrée et sortie pour l'année 2015 ainsi que le type d'établissements raccordés sont détaillés dans le Tableau 11 (données parvenues via le site [adour-garonne.eaufrance.fr](http://adour-garonne.eaufrance.fr)). Ces quatre STEU contribuent à environ 90 % des rejets d'eaux usées de l'agglomération. Les effluents des deux plus importantes en termes de débit, Louis Fargue et Clos de Hilde, se jettent dans la Garonne. Les effluents traités des deux autres stations sont rejetés vers la Jalle d'Eysines.

Des échantillons composites en entrée et sortie des STEU de Louis Fargue, Clos de Hilde et Cantinolle ont été collectés lors de 2 campagnes de 3 jours consécutifs entre mars et décembre 2015. Pour la station de Lille-Blanquefort, une campagne de 2 jours consécutifs a été réalisée en septembre 2015. De plus, des échantillons de boues secondaires ( $n = 2$  pour les trois premières et  $n = 1$  pour la dernière) ont été collectés pour apporter une information supplémentaire sur le devenir des PFAS en STEU. Les détails des méthodes de prélèvement sont fournis dans le paragraphe suivant.

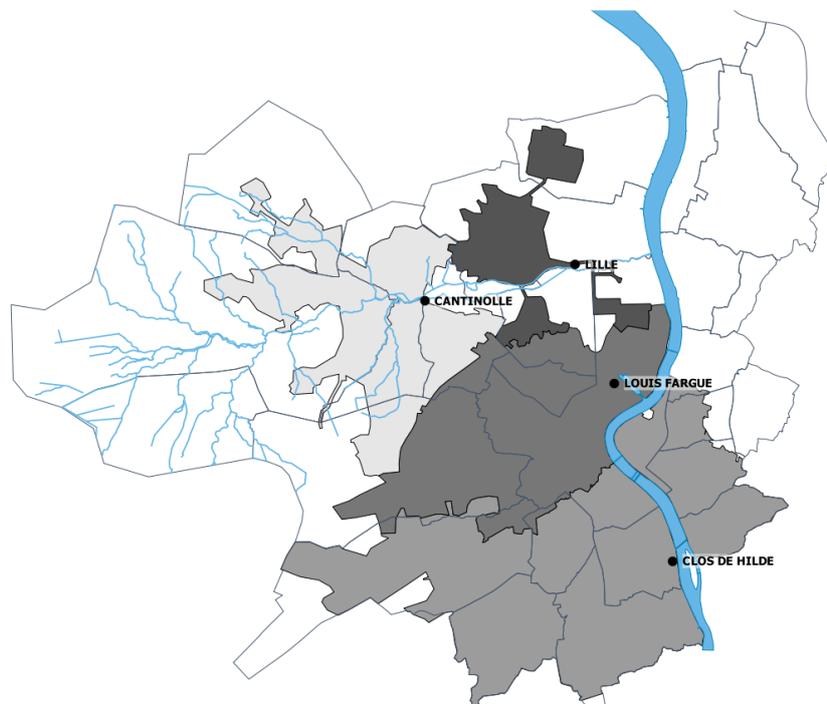


Figure 24 : Bassins de collecte et localisation des quatre STEU étudiées (cartographie acquise à partir des données du LYonnaise centre de REcherche)

**Tableau 11 : Caractéristiques des quatre STEU étudiées. Les valeurs indiquées pour les paramètres chimiques correspondent à la moyenne annuelle de l’effluent d’entrée (pour la première) et celle de l’effluent en sortie (pour la deuxième).**

STEU	Louis Fargue	Clos de Hilde	Cantinolle	Lille-blancuefort
Localisation	Bordeaux	Bègles	Eysines	Blanquefort
Capacité épurative (équivalents habitants)	477 000	410 000	85 000	40 000
Filières de traitement des eaux	décantation lamellaire - biofiltration	décantation lamellaire - biofiltration	décantation lamellaire - biofiltration	Boues activées à aération étendue
Filières de traitement des boues	digestion centrifugation séchage thermique	digestion centrifugation séchage	digestion centrifugation	centrifugation
Débit moyen en entrée en 2015 (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	94 591	61 750	12 195	6 657
Débit moyen en sortie en 2015 (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	94 055	63 288	12 389	6 998
Production des boues (t.an <sup>-1</sup> )	≈4 000	≈2 800	≈800	≈600
Demande Biochimique en Oxygène (mg.L <sup>-1</sup> )	168 / 15	216 / 13	302 / 9	289 / 3
Demande Chimique en Oxygène (mg.L <sup>-1</sup> )	405 / 61	528 / 59	735 / 52	683 / 20
Matière en suspension (mg.L <sup>-1</sup> )	209 / 15	294 / 11	348 / 9	268 / 2
Azote global (mg.L <sup>-1</sup> )	48 / 38	56 / 48	81 / 61	65 / 5
Azote total Kjeldahl (mg.L <sup>-1</sup> )	47 / 31	55 / 40	81 / 16	64 / 3
Phosphore total (mg.L <sup>-1</sup> )	45 / 3	7 / 1	9 / 1	8 / 1
Types d'établissements raccordés	secteur de la défense, blanchisseries, centres hospitaliers, universités	centres hospitaliers, universités, industries de l'agroalimentaire, l'aéronautique, galvanisation	aéroport, industries de l'aéronautique et spatiale, de la défense, des traitements de surface	distilleries, industries agroalimentaires, cosmétiques
Milieu récepteur (débit m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	La Garonne (537*)	La Garonne (537*)	La Jalle (0.5-20)	La Jalle (0.5-20)

\*débit moyen

#### 3.1.4. L'exutoire pluvial du collecteur de la Rocade Nord

L'exutoire pluvial de la rocade Nord a été ciblé comme potentiel vecteur majeur de contamination en PFAS pour le milieu naturel. Parmi les 10 plus gros exutoires, il est celui qui présente la plus grande surface de bassin versant (1 167 ha) et le plus long réseau de collecte (84 km). Outre des eaux de ruissellement urbain, il reçoit également celles de la portion Nord du périphérique (105 km de voirie au total) et de l'aéroport de Bordeaux-Mérignac. Or, plusieurs auteurs ont déjà signalé des apports conséquents en PFAS pour ces deux types de zones (Zushi et Masunaga, 2011 ; Ahrens et al., 2015 ; De Solla et al., 2012). Ces eaux sont finalement rejetées directement dans la Jalle d'Eysines en amont de la réserve naturelle de Bruges (Figure 25).

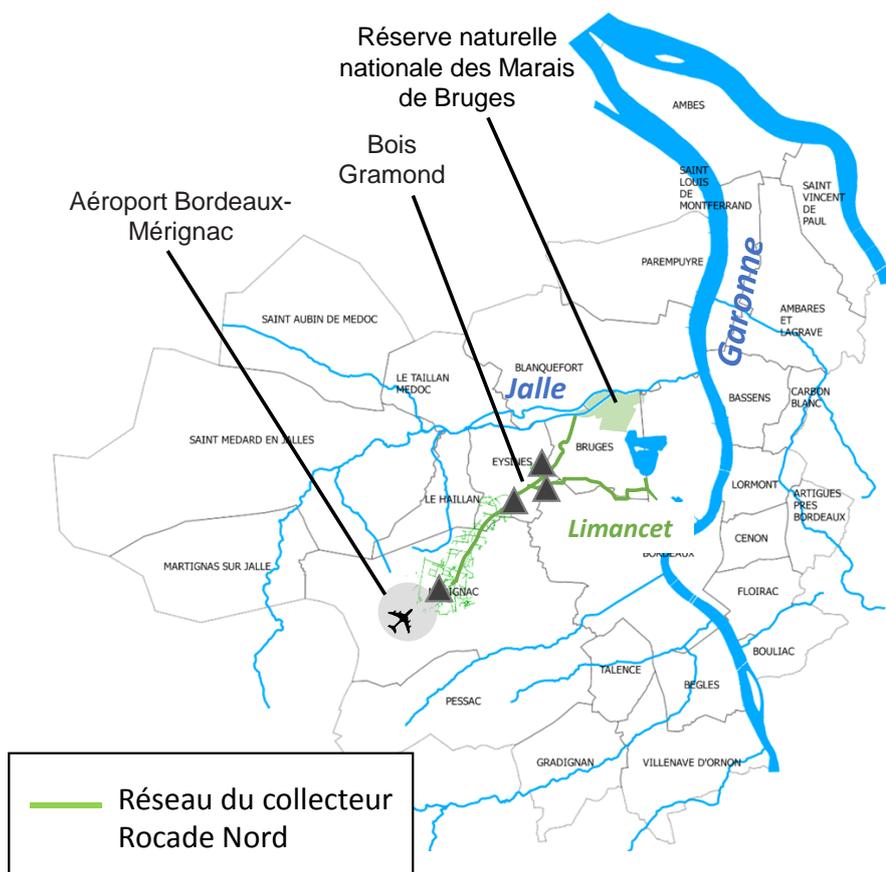


Figure 25 : Sites de prélèvement sur le réseau du collecteur Rociade Nord

Les niveaux et profils en PFAS du rejet de l'exutoire ont été caractérisés à la suite de 7 campagnes de prélèvement. Celles-ci étaient réalisées à la sortie du site de Bois Gramond, section du collecteur où l'ensemble des eaux de ruissellements urbains, de l'aéroport et de la partie Nord du périphérique sont collectées (localisation : Figure 25). Parmi les sept campagnes, quatre ont été réalisées au cours d'évènements pluvieux (P1 : 03/02/16, P2 : 08/02/16, P3 : 22/05/16, P4 : 07/11/16) et 3 par temps sec (04/02/15, 18/12/15 et 13/12/15), car de l'eau s'écoule en continu de l'exutoire même par temps sec. Ces eaux proviennent d'un petit cours d'eau canalisé (Le Limancet), voire de mauvais raccordements du réseau d'eaux usées. Afin d'évaluer la contribution des eaux de ruissellement en provenance de la portion rocade Nord/Aéroport et celle du Limancet, les deux entrées du Bois Gramond ont été échantillonnées en même temps que la sortie à P2 (08/02/16).

### 3.1.5. La Jalle d'Eysines

La Jalle d'Eysines, appelée également Jalle de Blanquefort, est une rivière péri-urbaine localisée au nord-ouest de l'agglomération bordelaise. Elle prend sa source sur la commune de Saint-Jean d'Ilac, se jette 31,8 km plus loin dans la Garonne et draine un bassin versant de 347 km<sup>2</sup>. La partie amont du bassin est principalement forestière tandis que la partie aval est à la fois urbanisée et agricole (activités

maraisières). La Jalle a été classée parmi les masses d'eau devant atteindre d'ici 2021 le bon potentiel écologique et le bon état chimique et global tels qu'ils sont définis par la DCE. En 2010, l'évaluation du SDAGE concluait sur un mauvais état pour ces deux critères. Elle constitue donc un bon exemple de rivière de taille modeste pouvant subir les pressions d'une agglomération de plusieurs centaines de milliers d'habitants.

En termes d'apports de micropolluants, elle reçoit les effluents de deux STEU : Cantinolle et Lille-Blanquefort (décrites au §2.1.3). L'effluent de la première peut contribuer jusqu'à un tiers du débit du cours d'eau en période d'étiage ( $\approx 0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). De nombreux exutoires d'eaux pluviales ont également été répertoriés le long de la Jalle, dont l'exutoire de la Rocade Nord, localisé quelques mètres en amont de la réserve naturelle des Marais à Bruges (Figure 26).

Dans le cadre des projets MicroPolluants et REGARD, 3 campagnes d'échantillonnage des eaux ont été réalisées par temps sec entre 2015 et 2016 sur un continuum de 8 km permettant d'encadrer les sites de rejet des effluents de la STEU de Cantinolle et de l'exutoire de la rocade nord (carte Figure 26). La collecte d'échantillons en amont et aval de l'exutoire de la rocade Nord a été répétée au cours de deux événements pluvieux (07/02/2016 et 05/11/2016). L'objectif était d'évaluer l'impact de ces deux rejets urbains sur les niveaux et profils de contamination en PFAS des eaux de la Jalle par temps sec et temps de pluie. Enfin, l'évolution des concentrations en PFAS en aval de l'exutoire de la rocade Nord a pu être suivie sur une période de 15 jours (21/01/15 au 04/02/15) au cours de laquelle un événement pluvieux conséquent s'est produit (41 mm entre le 29/01/15 et le 01/02/15). Ce suivi a été réalisé en même temps que la calibration *in situ* des échantillonneurs passifs POCIS (description §5.2.1). Le site présentait comme avantages l'accessibilité, la praticité et la sécurité (site localisé sur la partie surveillée de la réserve de Bruges).

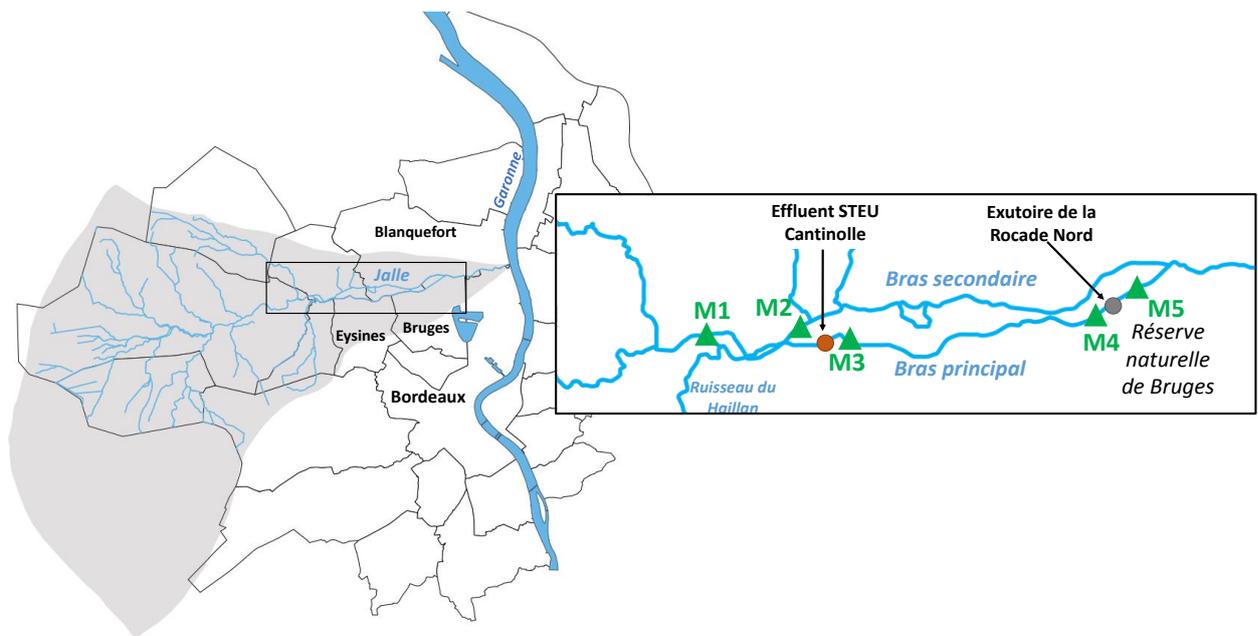


Figure 26 : Localisation de la Jalle et des sites de prélèvement en milieu naturel (la surface grisée correspond au bassin versant de la Jalle).

### 3.2. Le bassin hydrographique Rhône-Méditerranée

Le bassin hydrographique du Rhône correspond à toute la partie sud-est de la France. Cette région est soumise à de fortes pressions anthropiques en raison des apports associés à des zones urbaines denses (dont l'agglomération de Lyon) et de la présence de nombreux sites industriels, notamment dans le secteur de la chimie. Des études antérieures sur l'occurrence des PFAS ont mis en évidence des niveaux élevés chez plusieurs espèces de poissons du Rhône et particulièrement pour ceux collectés en aval d'un site industriel fluorochimique à proximité de Lyon (Miège et al., 2012). L'étude d'occurrence des micropolluants dans les eaux de surface et sédiments de France métropolitaine révélait également la présence de PFAS dans plusieurs affluents du Rhône (Munoz et al., 2015).

Dans le cadre du projet ONEMA-38, la contamination en PFAS de cinq réseaux trophiques lotiques du bassin du Rhône a été caractérisée. Ainsi, l'échantillonnage de plusieurs espèces d'invertébrés (56 échantillons) et poissons (51 échantillons) a été réalisé sur 5 sites sélectionnés sur la base des critères suivants : données d'occurrence précédemment acquises, accessibilité, insertion dans le réseau de contrôle de surveillance (RCS) ou le réseau de contrôle opérationnel (RCO) du bassin hydrographique Rhône-Méditerranée. Les 5 sites sont localisés sur le bassin du Rhône au niveau de l'île du Beurre (site 1), sur la Bourbre à La Verpillière (site 2) et à Tignieux-Jamézieux (site 5), sur le Furan à Andrézieux-Bouthéon (site 3, situé sur le bassin de la Loire à la limite du bassin du Rhône) et sur la Luynes à Aix-en-Provence (site 4) (Figure 27).

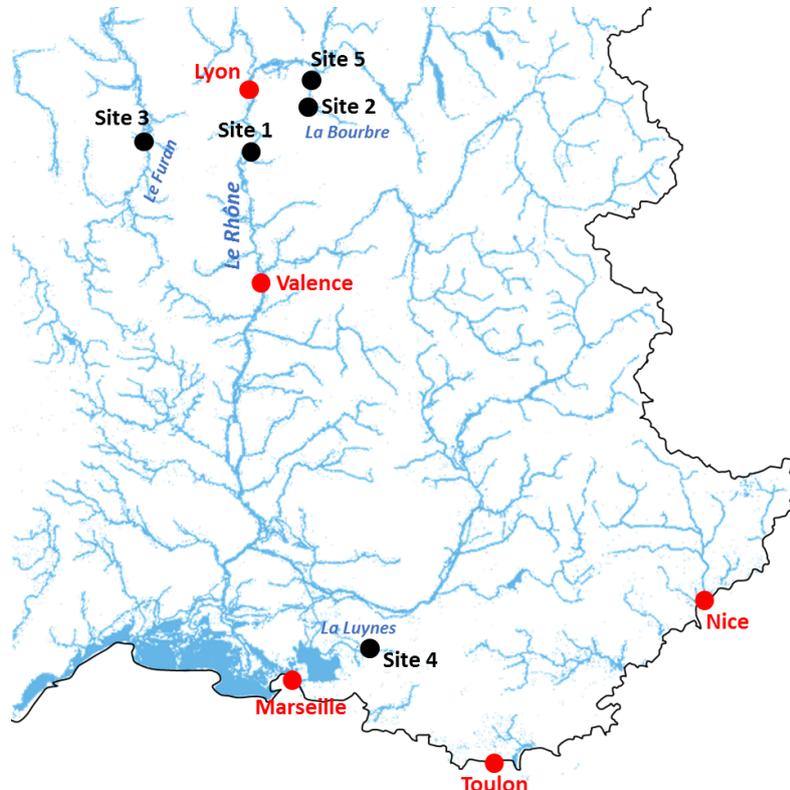


Figure 27 : Sites d'échantillonnage sur le bassin Rhône-Méditerranée

La collecte des organismes a été effectuée par le Laboratoire d'Ecotoxicologie de l'IRSTEA à Lyon en juin, juillet et octobre 2013 sur les sites 1 et 2, et aux mois de juin et octobre 2014 sur les sites 3, 4 et 5. Deux espèces de poissons benthopélagiques omnivores, préconisées pour la surveillance chimique<sup>6</sup>, étaient ciblées : le barbeau fluviatile *Barbus barbus* et le chevaine commun *Squalius cephalus*. Dans le cas des invertébrés, des pools d'individus du même genre (20 taxons) ont été formés en raison de faibles biomasses et incluaient des insectes, des crustacés, des gastéropodes, des bivalves et des vers. Le listing des échantillons par site est fourni dans le Tableau 12.

**Tableau 12 : Effectifs des échantillons collectés sur le bassin Rhône-Méditerranée**

Genre	Espèce	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
Poissons	<i>B. barbus</i>	9	4			8
	<i>S. cephalus</i>		5	7	10	8
Insectes	<i>Anisoptera</i>		2	1	2	
	<i>Chironomidae</i>	1		1	1	
	<i>Dytiscidae</i>	1				
	<i>Heteroptera</i>			1		1
	<i>Sialidae</i>	1	1			
	<i>Simuliidae</i>					1
	<i>Trichoptera</i>				1	1
	<i>Zygoptera</i>	3	2	1	2	1
	<i>Hydropsychidae</i>			1	1	
	<i>Asellus</i>			1		
Crustacés	Crevette	2				
	<i>Dikerogammarus</i>	1				
	<i>Gammarus gammarus</i>	2	2		2	2
	<i>Baetidae</i>				1	1
Gastéropodes	<i>Physa</i>			1		
	<i>Potamo antipodarum</i>	1		1		
Bivalves	<i>Corbicula fluminea</i>	2				
Vers	<i>Oligochaeta</i>	3	2	1	1	1
	Planaire					1
	Sangsue		1			

### 3.3. L'Orge

L'Orge est un affluent de la Seine localisé en Ile-de-France. Cette rivière de 54,1 km de longueur prend sa source à Saint-Martin de Bréthencourt dans le département des Yvelines et se jette dans la Seine en deux bras, l'un à Viry-Châtillon et l'autre à Athis-Mons (dans l'Essonne). La partie aval de son bassin versant (952 km<sup>2</sup>) est fortement urbanisée (370 000 habitants). En conséquence, elle est soumise à de nombreuses pressions anthropiques se traduisant notamment par des apports en micropolluants via les rejets urbains d'eaux usées et d'eaux de ruissellement (Labadie et Chevreuil, 2011 ; Mouchel et al., 2009). Or, sa capacité de dilution est limitée par un faible débit (moyenne mensuelle = 2-6 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>).

<sup>6</sup><http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/la-mesure-des-contaminants-dans-le-biote-avantages-et-inconvenients-pour-la-surveilla>

Une campagne d'échantillonnage a été réalisée les 21 et 22/09/16 sur l'Orge dans le cadre de l'étude sur le transfert trophique de micropolluants en systèmes lotiques urbains. Cette étude est intégrée à la phase 7 (2015-2020) du programme PIREN Seine (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'eau et l'environnement du bassin de la Seine porté par l'université de Pierre et Marie Curie et le Centre Nationale de la Recherche Scientifique). Le site sélectionné était localisé dans la partie aval de l'Orge au niveau de la commune de Viry-Châtillon (48°40'23"N ; 2°21'30"E), quelques kilomètres en amont de la confluence avec la Seine (Figure 28). Dans une étude antérieure, des niveaux élevés, notamment en PFOS, avaient été mis en évidence dans des échantillons d'eau, de sédiments et de tissus de poissons (*S. cephalus*) collectés sur ce site (phase 6 du programme PIREN-Seine) (Labadie and Chevreuil, 2011a). De plus, son accessibilité et les faibles largeur de lit et hauteur d'eau ont permis de faciliter la collecte des échantillons biologiques représentant différents maillons trophiques.



Figure 28 : Bassin de l'Orge et site d'échantillonnage à Viry-Châtillon

Un total de 61 échantillons a été collecté comprenant de l'eau (n = 2), des sédiments de surface (n = 3), de la litière (feuilles mortes submergées et en décomposition) (n = 2), du biofilm périphtyrique (communauté de bactéries, algues, champignons) (n = 4), des macrophytes (n = 2), 5 espèces d'invertébrés (n = 9) et 9 espèces de poissons (n = 39). Des pools d'individus appartenant au même genre ont été constitués en raison de faibles biomasses pour les taxons d'invertébrés. Notons par ailleurs une faible densité de population des espèces d'invertébrés sur ce site. Une synthèse des

échantillons biotiques est fournie dans le Tableau 13. Ce travail de collecte a été réalisé avec le soutien de membres de l'UMR 7619 METIS (Paris) dans le cadre d'une collaboration au sein du programme PIREN-Seine.

**Tableau 13 : Effectifs des échantillons d'organismes collectés sur l'Orge**

Groupe	Genre	Espèce	Effectif	Régime alimentaire
<b>Macrophyte</b>	Fausse renoncule		2	
<b>Invertébrés</b>	Gammarès		3	Détritivores
	Sangsues		1	Filtreurs
	Limnées		3	Filtreurs
	Corbicules		1	Brouteurs
	Notonectes		1	Hématophages
<b>Poissons</b>	Barbeau fluviatile	<i>Barbus babus</i>	1	Omnivore
	Chabot commun	<i>Cottus gobio</i>	4	Prédateur
	Chevaine commun	<i>Leuciscus cephalus</i>	1	Omnivore
	Gardon	<i>Rutilus rutilus</i>	6	Prédateur
	Goujon commun	<i>Gobio gobio</i>	6	Omnivore
	Perche commune	<i>Perca fluviatilis</i>	4	Prédateur
	Perche soleil	<i>Lepomis gibbosus</i>	6	Omnivore
	Poisson chat	<i>Ictalurus melas</i>	5	Omnivore
	Tanche	<i>Tinca tinca</i>	5	Omnivore

#### **4. Prélèvement et conservation des échantillons**

##### **4.1. Matrices aqueuses**

La méthode d'échantillonnage des matrices aqueuses a été adaptée en fonction des objectifs, des moyens possibles sur les sites et de la représentativité temporelle souhaitée. Le Tableau 14 résume les différentes méthodologies employées en fonction de la matrice et/ou de l'étude. En réseau d'assainissement, en STEU, au niveau du collecteur rocade ainsi que pour les eaux naturelles de la Jalle d'Eysines, des préleveurs automatiques (marque ISCO) étaient déployés sur les sites afin d'obtenir des échantillons moyennés sur une période donnée : 24h par temps sec et durée de l'évènement en temps de pluie. Ces prélèvements étaient soit asservis au temps (prélèvement à intervalle régulier sur une durée déterminée), soit asservis au débit (fréquence de prélèvement proportionnelle à la hauteur d'eau). Il est à noter que, dans le cas de la Jalle d'Eysines, la crépine placée à l'extrémité du tuyau de prélèvement était plongée à la mi-hauteur du cours d'eau. Ces prélèvements étaient accompagnés par une mesure du débit pour pouvoir estimer les flux en PFAS.

Tableau 14 : Méthodologie d'échantillonnage des matrices aqueuses

Milieu	Matrice ou étude	Méthodologie d'échantillonnage
Réseau d'assainissement	Eaux usées domestiques	Moyen-24h, asservi au temps
	Eaux usées mixtes	Moyen-24h, asservi au débit
	Eaux pluviales	Durée de la pluie, asservi au débit
Stations d'épuration	Entrée/Sortie	Moyen-24h, asservi au débit
Exutoire du collecteur rocade	Par temps sec	Moyen-24h asservi au débit
	Par temps de pluie	Durée de la pluie, asservi au débit Echantillonnage ponctuel haute fréquence
Milieu naturel	Jalle d'Eysines par temps sec	Moyen-24h, asservi au temps
	Jalle d'Eysines par temps de pluie	Durée de la pluie, asservi au temps
	Jalle d'Eysine, suivi sur 15 jours	Moyen-24h, asservi au temps
	Orge par temps sec	Ponctuel

Dans le cas de l'exutoire pluvial, un prélèvement haute-fréquence d'échantillons ponctuels a également été réalisé au cours d'un évènement pluvieux. Ce prélèvement avait pour objectif d'évaluer l'arrivée du pic de contamination par rapport au pic hydrographique pour *in fine* caractériser la représentativité de l'échantillonnage asservi au débit employé sur ce site. La Figure 29 indique le pas de temps entre chaque prélèvement et resitue les heures d'échantillonnage par rapport au débit d'eau mesuré au cours du temps. 15 échantillons ont été collectés sur une durée totale de 4h, à intervalles de temps réduits (5-13 min) sur la première heure couvrant le pic hydrographique puis à intervalles de temps de plus en plus longs jusqu'à la fin (19-58 min).

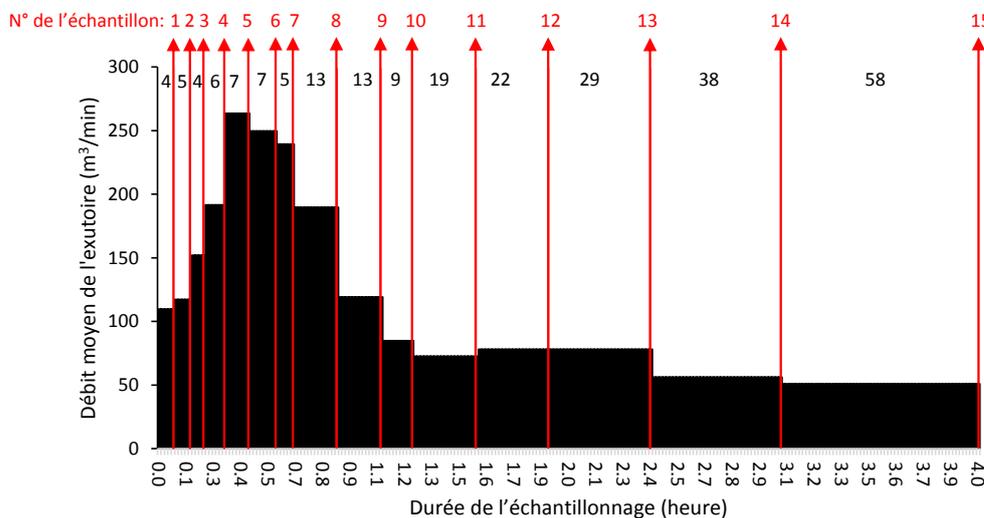


Figure 29 : Echantillonnage haute fréquence réalisé à la sortie du site de Bois Gramond (collecteur rocade) au cours d'un évènement pluvieux. Les numéros et flèches en rouge resituent les prélèvements par rapport à la durée de l'échantillonnage (démarrage au début de la pluie). Les numéros en noir indiquent l'intervalle de temps écoulé entre chaque prélèvement.

Les échantillons étaient ensuite directement transférés dans des bouteilles en HDPE (remplies à ras bord pour limiter l'espace de tête) et transportés dans des glacières maintenues à 5-10 °C jusqu'à leur arrivée au laboratoire. La quasi-totalité des prélèvements réalisés sur la métropole de Bordeaux ont

été réalisés par les équipes du LyRE (centre R&D de la Lyonnaise des Eaux à Bordeaux) et leurs partenaires. La Figure 30 illustre le type de canalisation dans lequel les échantillons d'eaux usées et pluviales ont été collectés.



**Figure 30 : Photos illustrant le prélèvement en réseau d'assainissement (à gauche une canalisation d'eaux usées et à droite une canalisation d'eaux pluviales). M.J. Capdeville (2015, rapport non publié)**

Dans le cas de l'étude sur l'Orge, le prélèvement était ponctuel et a été réalisé directement à l'aide de bouteilles en HDPE de 1L (position en sens inverse de l'écoulement, hauteur d'eau à la limite des cuissardes). La représentativité temporelle n'était pas recherchée, l'effort d'échantillonnage a été principalement fourni pour la collecte des organismes et il s'agit ici de déterminer l'ordre de grandeur de la contamination de la colonne d'eau par les PFAS. Le prélèvement étant réalisé à proximité de Paris, les bouteilles ont été placées au congélateur durant la nuit et transportées dans des glacières (5-10 °C) jusqu'à Bordeaux.

A l'arrivée au laboratoire, les échantillons étaient directement filtrés, puis conservés à -20 °C jusqu'à l'analyse. La filtration a été réalisée à l'aide d'unités Nalgene (polypropylène) sur filtres en fibre de verre GF/F (0,7 µm). Labadie et Chevreuril (2011) et Chandramouli et al. (2015) ont mis en évidence des taux d'adsorption moins élevés des PFAA, FTSA et PAP sur ce type de matériau comparé au PTFE, Nylon ou PolyEther Sulfone (PES). Les filtres étaient au préalable calcinés au pyrolyseur (450 °C, 6h), numérotés et pesés. Après filtration, ils étaient lyophilisés et à nouveau pesés afin de caractériser les concentrations en MES (mg.L<sup>-1</sup>), scellés individuellement dans des pochettes en plastique puis conservés à -20 °C pour l'analyse des PFAS.

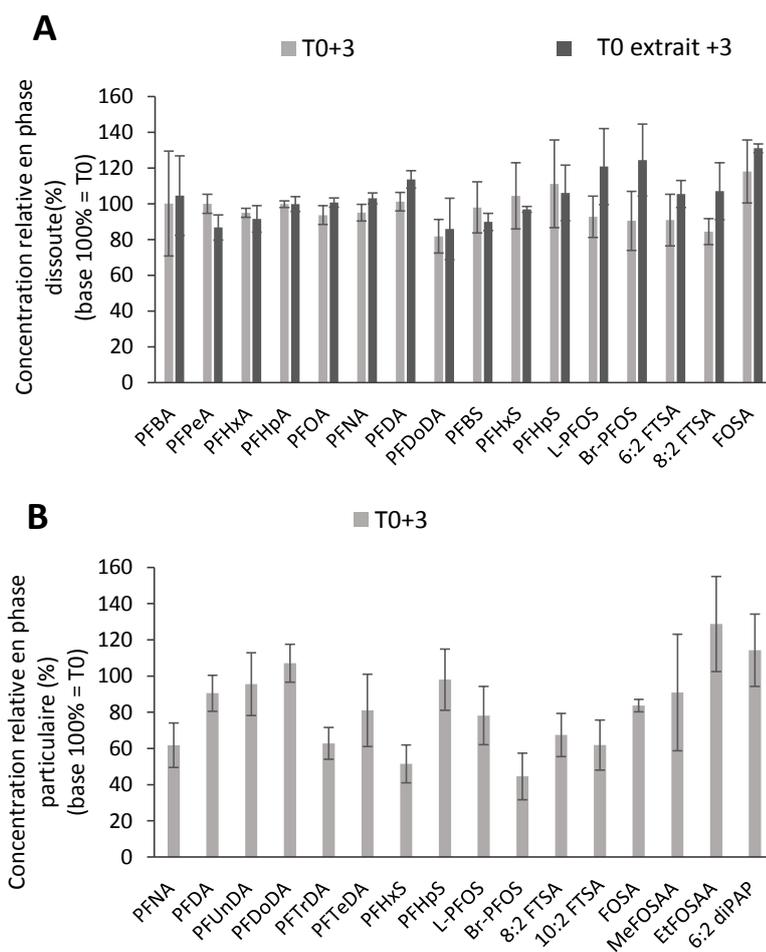
Dans certains cas, les échantillons n'ont pas pu être filtrés à leur arrivée au laboratoire pour plusieurs raisons : nombre conséquent d'échantillons, arrivée tardive au laboratoire ou matrices chargées en MES nécessitant de nombreuses heures de filtration. Dans ce cas, les échantillons étaient placés directement au congélateur et filtrés quelques jours plus tard. A titre d'exemple, la teneur en MES des eaux usées domestiques pouvait atteindre 8 g.L<sup>-1</sup>. Pour accélérer la procédure de filtration, un premier passage était réalisé sur filtre GF/A (1,6 µm) avant filtration sur GF/F (0,7 µm).

Un test de comparaison entre matrices filtrées à l'arrivée de l'échantillon (T0) et matrices filtrées après 3 semaines de congélation (T0 + 3) a été réalisé sur une entrée de STEU (teneur en MES  $\approx 650 \text{ mg.L}^{-1}$ ) afin d'évaluer l'effet de la congélation sur la répartition des PFAS entre les phases dissoute et particulaire. De plus, l'échantillon filtré à T0 a été extrait directement et à nouveau extrait après 3 semaines de congélation (T0 extrait +3) pour évaluer la stabilité générale des PFAS dans la phase dissoute. Les particules obtenues à T0 et T0+3 ont également été analysées. Ces tests ont été réalisés en triplicatas, les concentrations moyennes en phase dissoute et particulaire pour chacune des conditions sont fournies dans le Tableau 15, l'effet de la congélation est illustré Figure 31.

**Tableau 15 : Test de conservation/filtration sur une entrée de STEU. Concentrations moyennes ( $\pm$  écart type) en phase dissoute (exprimées en  $\text{ng.L}^{-1}$ ) et particulaire (exprimées en  $\text{ng.g}^{-1}$  et  $\text{ng.L}^{-1}$ ) (n = 3) des composés quantifiés. NQ = Non quantifié**

	Phase dissoute ( $\text{ng.L}^{-1}$ )			Phase particulaire ( $\text{ng.g}^{-1}$ )		Phase particulaire ( $\text{ng.L}^{-1}$ )	
	T0	T0+3	T0 extrait +3	T0	T0+3	T0	T0+3
PFBA	4.6 $\pm$ 0.4	4.6 $\pm$ 1.3	4.8 $\pm$ 1.0	NQ	NQ	NQ	NQ
PFPeA	4.5 $\pm$ 0.2	4.5 $\pm$ 0.2	3.9 $\pm$ 0.3	NQ	NQ	NQ	NQ
PFHxA	6.9 $\pm$ 0.5	6.5 $\pm$ 0.2	6.3 $\pm$ 0.5	NQ	NQ	NQ	NQ
PFHpA	2.9 $\pm$ 0.1	2.9 $\pm$ 0.1	2.9 $\pm$ 0.1	NQ	NQ	NQ	NQ
PFOA	10.9 $\pm$ 0.4	10.2 $\pm$ 0.6	10.9 $\pm$ 0.3	NQ	NQ	NQ	NQ
PFNA	1.4 $\pm$ 0.2	1.3 $\pm$ 0.1	1.5 $\pm$ 0.0	0.5 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0
PFDA	2.0 $\pm$ 0.1	2.1 $\pm$ 0.1	2.3 $\pm$ 0.1	2.3 $\pm$ 0.2	2.0 $\pm$ 0.2	1.4 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.1
PFUnDA	NQ	NQ	NQ	0.9 $\pm$ 0.1	0.9 $\pm$ 0.2	0.6 $\pm$ 0.0	0.5 $\pm$ 0.1
PFDoDA	0.3 $\pm$ 0.0	0.3 $\pm$ 0.0	0.3 $\pm$ 0.1	3.2 $\pm$ 0.4	3.4 $\pm$ 0.3	2.0 $\pm$ 0.2	2.1 $\pm$ 0.2
PFTTrDA	NQ	NQ	NQ	0.7 $\pm$ 0.1	0.5 $\pm$ 0.1	0.5 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.0
PFTeDA	NQ	NQ	NQ	1.8 $\pm$ 0.1	1.4 $\pm$ 0.4	1.1 $\pm$ 0.1	0.9 $\pm$ 0.2
PFBS	2.3 $\pm$ 0.4	2.3 $\pm$ 0.3	2.1 $\pm$ 0.1	NQ	NQ	NQ	NQ
PFHxS	8.8 $\pm$ 1.0	9.2 $\pm$ 1.6	8.6 $\pm$ 0.1	0.5 $\pm$ 0.0	0.3 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0
PFHpS	1.7 $\pm$ 0.1	1.8 $\pm$ 0.4	1.8 $\pm$ 0.3	0.4 $\pm$ 0.1	0.4 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.0
L-PFOS	19.1 $\pm$ 1.2	17.8 $\pm$ 2.2	23.1 $\pm$ 4.1	15.9 $\pm$ 0.4	12.4 $\pm$ 2.6	9.8 $\pm$ 0.2	7.7 $\pm$ 1.5
Br-PFOS	22.2 $\pm$ 1.3	20.0 $\pm$ 3.7	27.6 $\pm$ 4.5	10.2 $\pm$ 2.1	4.5 $\pm$ 1.3	6.3 $\pm$ 1.2	2.8 $\pm$ 0.8
6:2 FTSA	4.0 $\pm$ 0.1	3.7 $\pm$ 0.6	4.3 $\pm$ 0.3	NQ	NQ	NQ	NQ
8:2 FTSA	0.3 $\pm$ 0.0	0.3 $\pm$ 0.0	0.3 $\pm$ 0.1	0.4 $\pm$ 0.0	0.3 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0
10:2 FTSA	NQ	NQ	NQ	0.2 $\pm$ 0.0	0.1 $\pm$ 0.0	0.1 $\pm$ 0.0	0.1 $\pm$ 0.0
FOSA	0.2 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.0	0.1 $\pm$ 0.0	0.1 $\pm$ 0.0
N-MeFOSAA	NQ	NQ	NQ	0.2 $\pm$ 0.0	0.1 $\pm$ 0.1	0.1 $\pm$ 0.0	0.1 $\pm$ 0.0
N-EtFOSAA	NQ	NQ	NQ	0.3 $\pm$ 0.0	0.4 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0
6:2 diPAP	NQ	NQ	NQ	9.2 $\pm$ 1.6	10.5 $\pm$ 1.8	5.7 $\pm$ 0.9	6.5 $\pm$ 1.1

Pour les 16 PFAS quantifiés en phase dissoute, les concentrations moyennes relatives dans les T0+3 et T0 extrait+3 par rapport aux T0 sont toutes comprises entre 82 et 130 %. Les différences avec les T0 peuvent en partie être attribuées à la variabilité analytique ( $\approx 15 \%$ ). L'effet congélation sur la fraction particulaire est plus prononcé, avec des concentrations relatives du T0+3 par rapport au T0 de 45-107 %. Une diminution de presque un facteur 2 des teneurs particulaires en PFNA, PFTTrDA, PFHxS, L-PFOS, Br-PFOS, 8:2 FTSA et 10:2 FTSA est observée lorsque la filtration est réalisée après congélation. Cette diminution est compensée par une augmentation des concentrations en phase dissoute, bien que peu visible sur le graphique A. La stabilité des concentrations totales (dissous + particulaire) semble donc indiquer un effet sur la répartition entre les phases dissoutes et particulaires plutôt que sur la stabilité intrinsèque des analytes.



**Figure 31 : Test de conservation/filtration sur une entrée de STEU filtrée. La figure A indique les concentrations moyennes (n = 3) relatives dans le dissous par rapport au T0 pour l'échantillon filtré après trois semaines de congélation (T0+3), et pour l'échantillon filtré directement et extrait après 3 semaines de congélation (T0 extrait +3). La figure B indique les teneurs moyennes dans les particules obtenues après 3 semaines de congélation par rapport à celles obtenues à T0. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types.**

Des matrices non filtrées ont été extraites dans le cadre de l'application de la méthode TOP (oxydation). C'est pourquoi des tests de conservation sur matrice brute (entrée de STEU) ont également été réalisés sur 3 et 8 semaines (en triplicat) (Figure 32). Dans la majorité des cas, les concentrations relatives restent entre  $\pm 20\%$  de la valeur nominale (T0), à l'exception du PFDoDA, 8:2 FTSA, N-MeFOSAA et le 6:2 diPAP après 8 semaines de congélation et du N-EtFOSAA dès 3 semaines. Pour ces composés une variabilité plus importante a été observée entre les réplicats (20-30 %), certainement en lien avec des concentrations proches de la limite de quantification.

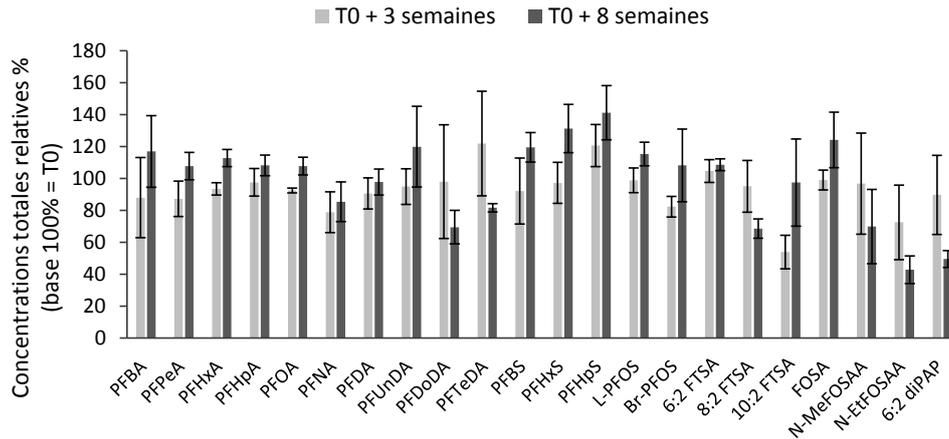


Figure 32 : Tests de conservation sur une entrée de STEU brute. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type entre les 3 réplicats.

## 4.2. Matrices solides

### 4.2.1. Boues de STEU

Les échantillons de boues sont des échantillons composites d'un prélèvement moyen sur 2h. Les boues liquides étaient prélevées à l'aide d'un seau toutes les 30 minutes pendant 2h. Les 5 prélèvements étaient homogénéisés dans une bombonne en verre à l'aide d'une tige métallique et l'échantillon final était distribué dans des flacons. Les boues solides étaient collectées à l'aide d'une tige de prélèvement toutes les 30 min pendant 2h, le tout était homogénéisé selon la méthode des quartiers (division de l'échantillon par 4 et conservation de 2 quarts et répétition). Les échantillons résultant étaient distribués dans des barquettes en aluminium. Une fois arrivés au laboratoire, ils étaient congelés à -20 °C, lyophilisés et conservés dans des bouteilles en verre ambré jusqu'à l'analyse.

### 4.2.2. Sédiments

Dans le cadre de l'étude du transfert trophique dans l'Orge, trois échantillons de sédiments de surface composites ont été prélevés sur une section d'environ 100 m, à proximité des berges à l'aide d'une louche en acier inoxydable et directement transférés dans des barquettes en aluminium. Les barquettes ont été transportées dans une glacière à 5–8 °C puis placées au congélateur dès leur arrivée au laboratoire à Paris. Ainsi, les échantillons ont été transportés congelés de Paris à Bordeaux puis replacés au congélateur (-20°C) avant d'être lyophilisés et conservés dans des pots en verre ambré à température ambiante.

4.2.3. Organismes

Dans les deux études ONEMA-38 et PirenSeine, les poissons ont été capturés par pêche électrique. Ce travail a été réalisé par les équipes de l'IRSTEA de Lyon dans le cas du projet ONEMA-38 et par des membres de l'équipe METIS sur l'Orge (Figure 33). Les espèces étaient identifiées sur le terrain. Les organismes conservés étaient ensuite euthanasiés, transférés dans des pochettes plastiques dans le cas d'ONEMA-38 et dans des barquettes en aluminium dans le cas de l'Orge puis transportés dans des glacières (5-10 °C). Au laboratoire, les individus ont été pesés et mesurés. Plusieurs stratégies ont été ensuite menées dans le cas du programme sur le bassin du Rhône. En effet, les organismes collectés lors des deux premières campagnes (site 1 et 2) ont été disséqués et seuls les filets et les foies ont été conservés pour l'analyse des PFAS (seuls les filets ont été traités dans le cas de ce projet de thèse). Lors des trois dernières campagnes (site 3, 4 et 5), certains organismes ont été conservés entiers, tandis que d'autres ont été disséqués dans le but d'évaluer la distribution tissulaire des PFAS. Ainsi, pour ces poissons, les filets puis le foie étaient séparés du reste de l'organisme (carcasse, viscères, tête...) et chaque fraction était conservée pour l'analyse des PFAS. Enfin sur l'Orge, les poissons ont été conservés entiers. Dans tous les cas, les échantillons étaient congelés quelques heures après le prélèvement puis lyophilisés. Les teneurs tissulaires en eau ont été quantifiées par la mesure de la masse avant et après lyophilisation.



Figure 33 : Collecte de poissons par pêche électrique (Orge, septembre 2016)

Dans les deux études, la collecte des invertébrés a été réalisée à l'aide d'un filet surber en grattant les sédiments de surface. Les organismes étaient triés sur site et à nouveau triés au laboratoire (contenant

et transport identique aux poissons). Afin d'obtenir des échantillons de masses suffisantes pour l'ensemble des filières analytiques, des pools d'individus de même genre ou d'espèce, ont été constitués puis conservés à -20 °C.

Après lyophilisation, les échantillons étaient broyés et conservés à température ambiante dans des flacons en polypropylène (ONEMA-38) ou en verre (Piren-Seine). Dans le cas de l'étude sur l'Orge, la préparation des échantillons a été réalisée dans l'équipe LPTC de l'UMR EPOC. Les poissons ont été broyés après découpe à l'aide d'un broyeur IKA et les invertébrés avec un mortier ou un broyeur à billes selon la texture des tissus (Figure 34). Dans tous les cas, le dispositif était nettoyé à l'eau puis essuyé à l'aide de papier absorbant imbibé d'éthanol entre chaque échantillon.



Figure 34 : Systèmes de broyage des échantillons de biote utilisés au LPTC. A : broyeur IKA, B : tubes du broyeur à billes, C : mortier.

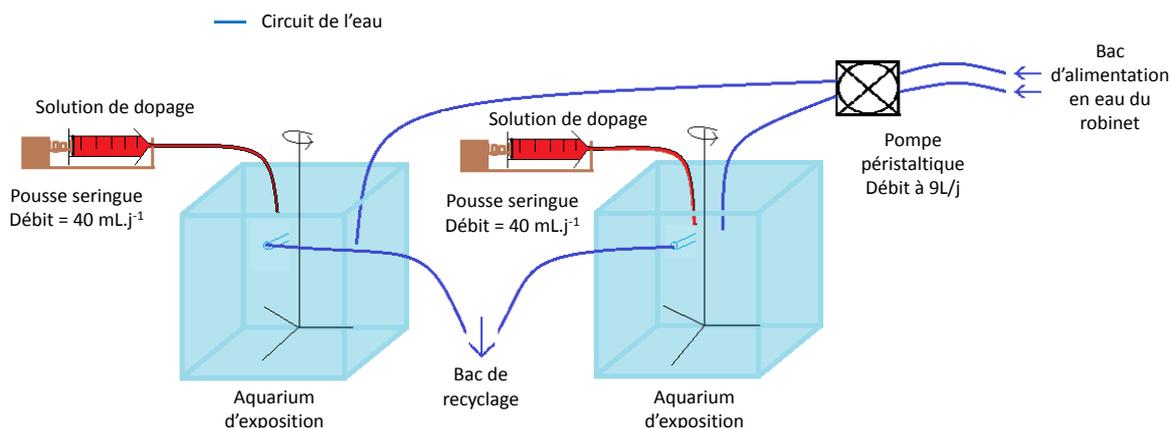
## 5. Etude d'un échantillonneur passif : le POCIS

Dans ces travaux de thèse, deux expériences ont été menées en laboratoire afin de sélectionner et calibrer plusieurs configurations du POCIS. La plus pertinente (i.e. celle permettant la quantification du

plus grand nombre de PFAS) a ensuite été calibrée et validée en milieu naturel afin d'obtenir des taux d'échantillonnage *in situ*.

## 5.1. Expérimentations en laboratoire

### 5.1.1. Dispositif expérimental



**Figure 35 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'exposition des POCIS en laboratoire**

Le dispositif utilisé au laboratoire (Figure 35), est un système de flux continu à renouvellement d'eau qui permet d'éviter les problèmes d'instabilité des concentrations. De manière générale, cette instabilité peut se traduire par une chute significative des concentrations résultant de phénomènes d'adsorption ou de volatilisation. Deux à quatre aquariums de 27 L pouvant accueillir chacun 9 POCIS (bacs d'exposition) sont simultanément alimentés en continu:

- en eau du robinet en provenance de deux aquariums d'alimentation, puisée à l'aide d'une pompe péristaltique multicanaux (débit réglé à 9L.j<sup>-1</sup>).
- en contaminants via une solution apportée à l'aide de pousse-seringues. La concentration visée dans le bac d'exposition était d'environ 500 ng.L<sup>-1</sup>. L'inconvénient de ce dispositif est qu'il nécessite la consommation d'importantes quantités de PFAS puisque l'eau est renouvelée à hauteur d'un tiers par jour. C'est pourquoi, les deux expériences en laboratoire ont été réalisées sur un nombre réduit de PFAS (n = 11) : les C<sub>4-12</sub> PFCA, le PFHxS et le PFOS. Ces composés étaient disponibles sous leur forme pure : cristaux ou liquide (Tableau 16). Une solution mère avec les 11 PFAS à une concentration d'environ 8 mg.L<sup>-1</sup> a été réalisée dans le MeOH et était conservée à -20 °C durant toute la durée de l'expérience. A noter que les cristaux de PFOS correspondaient à un mélange de l'isomère linéaire et

d'isomères ramifiés. Un volume de cette solution était dilué chaque jour dans l'eau ultra-pure et introduit dans les seringues servant à alimenter les aquariums d'exposition.

**Tableau 16 : Référence des solutions/cristaux de PFAS utilisés pour le dopage des aquariums**

Composé	Formule brute	Numéro CAS	Fournisseur	Etat	Pureté %
PFBA	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	375-22-4	Aldrich	Liquide	99
PFPeA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	2706-90-3	Aldrich	Liquide	97
PFHxA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	307-24-4	Aldrich	Liquide	97
PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	375-85-9	Aldrich	Cristaux	99
PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	335-67-1	Aldrich	Cristaux	96
PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	375-95-1	Aldrich	Cristaux	97
PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	335-76-2	Aldrich	Cristaux	98
PFUnDA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	2058-94-8	Aldrich	Cristaux	95
PFDoDA	C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	307-55-1	Aldrich	Cristaux	95
PFHxS	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> KO <sub>3</sub> S	3871-99-6	Aldrich	Cristaux	98
PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> KO <sub>3</sub> S	2795-39-3	Aldrich	Cristaux	98

L'eau des aquariums d'exposition est homogénéisée à l'aide d'un système de pales à moteur effectuant une rotation de 20 tours/min (Figure 36). La vitesse linéaire de l'eau par rapport au POCIS (se trouvant en position stable dans l'aquarium) a été modélisée dans le cadre des travaux de thèse de Perrine Wund (P. Wund, 2013) et a été estimée à 1.2 cm.s<sup>-1</sup>. L'eau contaminée est évacuée par un système de surverse vers deux bacs de recyclage dans lesquels elle est traitée par charbon actif avant d'être rejetée vers le réseau d'eaux usées.



**Figure 36 : Dispositif expérimental d'exposition des POCIS**

5.1.2. Sélection préliminaire de configurations

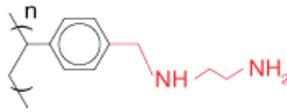
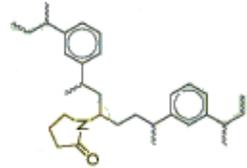
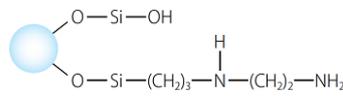
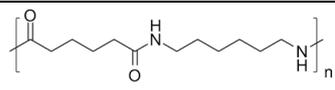
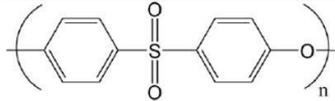
Une première étape dans le développement de l'échantillonneur passif POCIS a consisté à réaliser une pré-sélection de configurations parmi six choisies au préalable afin d'optimiser les performances de l'outil. Deux paramètres ont été évalués sur une période de 7 jours d'exposition:

- la capacité de trois phases réceptrices à retenir les 11 PFAS sélectionnés : Strata X-AW (échangeuse d'anions), Oasis HLB (hydrophile et lipophile) et PSA Bondelut (échangeuse d'anions). Les caractéristiques de ces trois phases sont renseignées dans le Tableau 17. Bien que la première ait récemment été proposée comme phase réceptrice pour l'échantillonnage des PFAS, sa capacité à les retenir n'a jamais été directement comparée à celle de la phase HLB utilisée dans la configuration standard (nommée Pharm). La phase Strata X-AW a également été comparée à une seconde matrice échangeuse d'anions, PSA Bondelut. Ces deux phases présentent une fonction amine primaire et une fonction amine secondaire. Néanmoins, le support sur lequel ces groupements sont greffés est de nature différente : polymère pour la Strata X-AW et silice pour la PSA Bondelut. Ainsi, cette expérience permet de dissocier le rôle des interactions ioniques de celui des interactions hydrophobes.

- l'influence potentielle de la nature des membranes sur les quantités retenues dans la phase réceptrice. Des membranes en Nylon et en Polyethersulfone (PES) ont été sélectionnées, toutes deux de 90 mm de diamètre et avec une taille de pores de 0,1  $\mu\text{m}$ . Lors de ses travaux de thèse, P. Wund (2013) montrait que les taux d'échantillonnage obtenus pour le PFOS et le PFOA avec des membranes en polyéthersulfone (PES) étaient plus élevés que ceux obtenus avec des membranes en Nylon. Cependant, l'accumulation du PFOS avec les membranes PES n'était pas toujours linéaire ce qui peut compromettre l'aspect quantitatif de l'outil.

Chacune des phases a été associée à chacun des deux types de membranes. Les six configurations comprenaient 0,2 g de phase réceptrice et présentaient une surface d'exposition de 23  $\text{cm}^2$ . Après une exposition de 7 jours (en triplicata), les quantités en PFAS accumulées dans la phase et les membranes ont été caractérisées. Un échantillon ponctuel d'eau (50 mL) était collecté quotidiennement pour déterminer la concentration moyenne des PFAS dans l'eau sur toute la période d'exposition.

**Tableau 17 : Caractéristiques des phases réceptrices et membranes utilisées pour la pré-sélection de configurations du POCIS**

Produit	Fournisseur	Structure	Caractéristiques
Phase Strata X-AW (Weak Anion Exchange)	Phenomenex		Surface d'échange : 822 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> Diamètre des pores : 30 µm Porosité : 82 Å Type d'interaction : ioniques (échangeurs d'anions faibles) et hydrophobes
Phase Oasis HLB (Hydrophilic Lipophilic balanced)	Waters		Surface d'échange : 810 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> Diamètre des pores : 60 µm Porosité : 80 Å Type d'interaction : hydrophobes
Phase Bondelut PSA	Agilent		Surface d'échange : 472 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> Diamètre des pores : 54 µm Porosité : 75 Å Type d'interaction : ioniques (échangeurs d'anions faibles)
Membranes Nylon	Advantec		Diamètre : 90 mm Taille des pores = 0,1 µm Epaisseur : 65 µm
Membranes PES	Pall Corporation		Diamètre : 90 mm Taille des pores = 0,1 µm Epaisseur : 132 µm

### 5.1.3. Calibration

Parmi les six précédentes configurations, quatre ont ensuite été calibrées en conditions contrôlées afin de déterminer les cinétiques d'accumulation, les taux d'échantillonnage, et de pouvoir affiner la sélection d'un seul outil si possible. Les configurations avec phase PSA ont été éliminées à ce stade (cf. chapitre III). Quatre aquariums d'exposition accueillait chacun une configuration (9 POCIS/aquarium). Des triplicatas étaient retirés et remplacés tout au long des 15 jours d'expérience afin de déterminer les teneurs en PFAS accumulées après ½, 1, 2, 3, 5, 8, 10 et 15 jours. Les jours d'alternance des POCIS sont indiqués sur la Figure 37. Un échantillon ponctuel d'eau (50 mL dans un flacon en polypropylène) était prélevé tous les jours dans chacun des bacs d'exposition pour caractériser la concentration en PFAS. 0,5 mL étaient directement transférés dans des flacons en polypropylène de 0,9 mL et dopés avec les étalons internes (50 pg chacun) avant d'être conservés à -20 °C jusqu'à l'analyse. La température et le pH ont également été suivis quotidiennement.

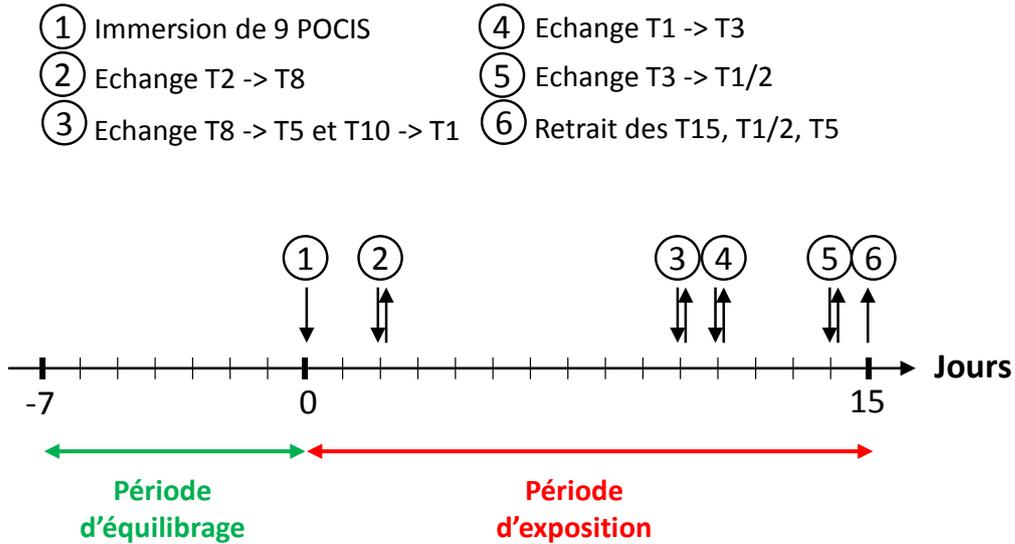


Figure 37 : Planning d'immersion et retrait des POCIS pour chacun des 4 aquariums lors de la calibration en conditions contrôlées.

## 5.2. Expérimentations *in situ*

### 5.2.1. Calibration en milieu naturel

De nombreux paramètres environnementaux peuvent modifier et influencer les cinétiques d'accumulation des contaminants pour une même configuration du POCIS (Li et al., 2011). C'est pourquoi, une calibration a été réalisée en milieu naturel. Celle-ci permettait également d'élargir la liste de composés étudiés à 25 PFAS. Le site était localisé sur la Jalle de Blanquefort, en aval de l'exutoire pluvial de la rocade Nord, pour des raisons de proximité avec le laboratoire, d'accessibilité et de sécurité (même site que pour l'étude sur la Jalle de Blanquefort). Bien qu'au départ la calibration fût programmée sur 15 jours (22/01/15 au 04/02/15), seuls les 8 premiers jours ont pu être pris en compte. En effet, du fait d'un évènement pluvieux majeur au huitième jour, les conditions du milieu (débits, turbidité et niveaux de contamination) ont été fortement modifiées.

Deux configurations étaient exposées en triplicata durant 1, 3 et 5 jours dans des cages en acier comprenant chacune 3 échantillonneurs passifs : la configuration sélectionnée en laboratoire et constituée de la phase Strata X-AW et des membranes en Nylon et la configuration Standard Pharm (i.e. phase Oasis HLB + membranes PES). La concentration des PFAS dans l'eau était suivie par la collecte quotidienne d'un échantillon moyen-24h (60 mL toutes les heures) obtenu à l'aide d'un préleveur automatique (ISCO Avalanche) réfrigéré à environ 4 °C (Figure 38). Le pH et la température de l'eau ont été mesurés suite à un échantillonnage ponctuel à l'aide de sonde multi-paramètres. La vitesse du courant était mesurée tous les jours à l'aide d'un courantomètre électromagnétique : 3

mesures réalisées du pont (Figure 38) sur la largeur de la rivière, sonde positionnée à hauteur des cages renfermant les échantillonneurs.



Figure 38 : Position du préleveur automatique et des cages renfermant les POCIS lors de la calibration *in situ*.

### 5.2.2. Validation

Dans le but de valider les deux configurations précédentes, celles-ci ont été exposées en triplicata durant 7 jours sur un autre site de la Jalle d'Eysines localisé environ 4 km en amont du site précédent (Moulin blanc à Eysines, Figure 39). Cette validation consistait à comparer les concentrations moyennes dans l'eau estimées à partir des POCIS et celles mesurées via la collecte d'échantillons ponctuels (à T0, T2, T5 et T7). La température, le pH et la vitesse du courant étaient mesurés les jours durant lesquels les prélèvements d'eau étaient effectués.



Figure 39 : Photographies du site de la validation *in situ* et des cages POCIS immergées

## 6. Protocoles d'extraction

### 6.1. Extraction de la phase dissoute

Lors des analyses ciblées sur matrice aqueuse, la phase dissoute a été extraite séparément de la phase particulaire pour une raison principale : éviter le colmatage des cartouches SPE. La prise d'essai (volume d'échantillon extrait) était de 150 mL dans le cas des eaux en provenance du milieu naturel et 100 mL pour les eaux du réseau d'assainissement (comprenant les entrées et sorties de STEU). Après décongélation et ajout des étalons internes à une concentration finale d'environ 3-5 ng.L<sup>-1</sup> (15-20 mg d'une solution à 0.2 ng.g<sup>-1</sup>), les eaux étaient extraites sur une phase solide échangeuse d'anions Strata X-AW (Phenomenex).

Les cartouches X-AW (200 mg, 6cc) étaient disposées sur la cuve SPE. Du coton de verre préalablement nettoyé au MeOH (sonication) était introduit en petite quantité pour prévenir les problèmes de colmatage. Les cartouches étaient ensuite rincées deux fois avec 4 mL de MeOH contenant 0.2 % d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 30 % (NH<sub>4</sub>OH). Cette étape permet d'éliminer les traces de PFAS potentiellement présentes dans la phase avant utilisation. L'apport d'ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>) perturbe en effet l'interaction ionique en neutralisant les groupements amine (NH<sub>2</sub>). Les cartouches étaient ensuite conditionnées avec 5 mL d'eau ultra-pure (produite au laboratoire à l'aide d'un système Millipore Elix 10 équipé d'un polisseur EDS Pack) et à nouveau remplies avec 5 mL d'eau ultra-pure. Le transfert des échantillons sur les cartouches est réalisé à l'aide de réservoirs de 75 mL en polypropylène connectés directement aux cartouches. La percolation était maintenue à un débit d'environ 10 mL.min<sup>-1</sup> en régulant la pression de la cuve sous vide. Celle-ci terminée, les cartouches étaient séchées sous vide durant 1h. Les flacons de récupération étaient ensuite placés dans la cuve sous les cartouches. L'élution était réalisée par deux ajouts de 4 mL de MeOH + 0.2 % de NH<sub>4</sub>OH à 30 % à un débit de percolation lent (goutte à goutte). Une étape de purification a été ajoutée dans le cas des eaux du réseau et de STEU en connectant une cartouche graphite ENVI-Carb (200 mg, 6cc) au préalablement rincée avec 5 mL de MeOH, sous la cartouche X-AW avant l'élution (Figure 40). Cette étape permet d'éliminer une partie des impuretés et de réduire ainsi les effets matriciels observés sur ces matrices complexes chargées en matière organique notamment.

Les éluats étaient ensuite reconcentrés jusqu'à 300 µL pour les eaux du réseau et 100 µL pour les eaux du milieu récepteur sous flux d'azote thermostaté à 45 °C, transférés dans des flacons en polypropylènes de 900 µL (avec insert de 300 µL en PP pour les échantillons) et conservés à -20 °C jusqu'à l'analyse.

Concernant les échantillons d'eaux des bacs d'exposition des POCIS, aucune préparation n'a été effectuée si ce n'est l'ajout des EI. Les niveaux de contamination étaient jugés suffisants pour l'analyse directe par LC-MS/MS (cf. § 7.1).

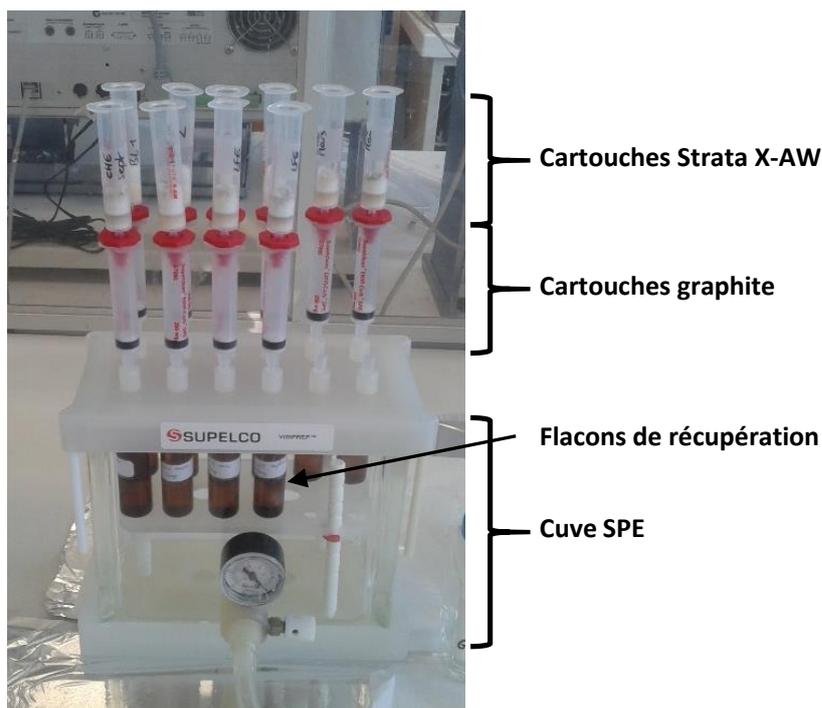


Figure 40 : Couplage Strata X-AW/Graphite pour l'extraction des matrices aqueuses chargées

## 6.2. Extraction des matrices solides

Pour l'ensemble des matrices solides (i.e. les sédiments, les particules, les boues et les tissus d'organismes), le protocole d'extraction des PFAS était découpé en deux étapes : extraction au solvant assistée par micro-onde puis purification sur phase solide. Premièrement, la matrice (lyophilisée, broyée, homogénéisée) est transférée et pesée dans des matras en verre avant ajout des EI. Après une dizaine de minutes, 12 mL de MeOH sont ajoutés et les matras fermés sont placés dans le four à micro-onde Start E (Milestone SRL, Sorisole, Italie ; 35 positions au maximum). Le programme de température était le suivant : montée progressive à 70 °C en 5 min, stabilisation à 70 °C durant 5 min puis retour progressif à température ambiante en 10 min. La puissance utilisée dépend du nombre de matras disposés dans le système : pour 20 matras par exemple, puissance de 80–200 W au départ jusqu'à obtenir la température maximale désirée et diminution progressive durant les 5 min de stabilisation.

Les extraits sont ensuite filtrés sur coton en fibre de verre (préalablement nettoyé au MeOH) et reconcentrés à environ 1 mL sous flux d'azote (45°C). Dans le cas des particules et sédiments, l'extrait est ensuite déposé sur cartouche graphite (ENVI-Carb, 200 mg, 6 mL rincées au préalable avec 5 mL de MeOH). Les flacons de récupération sont disposés sous les cartouches avant le dépôt et l'élution est réalisée avec 5 mL de MeOH. Dans le cas des boues et tissus d'organismes, les extraits micro-onde reconcentrés sont repris dans environ 50 mL d'eau ultra-pure (EDS Pack), puis purifiés sur Strata X-AW/ENVI-Carb en utilisant la procédure d'extraction des matrices aqueuses chargées (§5.1). L'extrait reconcentré à 300 µL sous flux d'azote est conservé dans un flacon en polypropylène de 900 µL à -20 °C.

A noter que le protocole d'extraction micro-onde a été quelque peu modifié au cours de cette thèse par ajout de 0.2 % d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 30 % au solvant d'extraction (MeOH). Munoz et al. (2016) montraient que l'ajout d'une base en faible proportion dans le MeOH permet une meilleure récupération des PFAS zwitterioniques parmi lesquels certains pourraient être des précurseurs de PFAA. Ce protocole a été appliqué dans le cadre de l'étude du transfert trophique sur l'Orge pour assurer la récupération du plus grand nombre de PFAS possible ; certains extraits étaient ensuite oxydés en appliquant la méthode TOP pour évaluer la présence de précurseurs de PFAA.

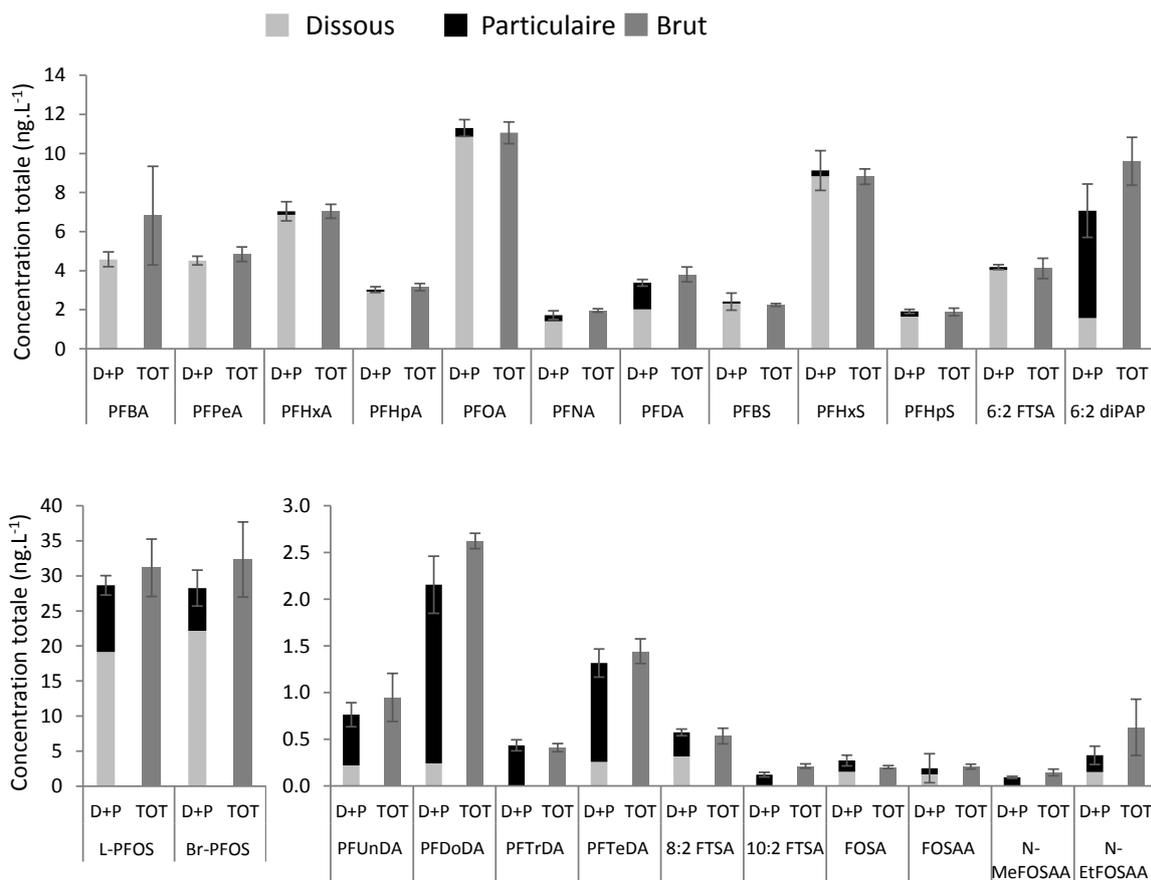
### 6.3. Extraction des matrices aqueuses brutes (non filtrées)

Connaissant les niveaux de contamination totaux (phases dissoute et particulaire) dans les échantillons du réseau et de STEU, la prise d'essai a été réduite par un facteur deux (soit 50 mL) dans le cadre de l'application de la méthode TOP (cf. § 6.3.2). Ainsi, les expériences d'oxydation ont pu être réalisées sur matrices non filtrées afin de réduire le temps d'extraction et d'analyse par deux (phase dissoute et particulaire extraites en même temps), sans toutefois risquer de colmater les cartouches SPE. Cette méthode résout également le problème d'indisponibilité des particules dans le cas de certaines matrices présentant de faibles teneurs en MES ( $< 0.2 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Ainsi, quelques modifications ont été apportées au protocole SPE appliqué à la phase dissoute :

- ajout de coton en plus grande quantité pour éviter le colmatage (jusqu'à mi-hauteur)
- 15 min d'attente entre l'ajout du solvant d'éluion et la percolation pour assurer le transfert (par dissolution) des PFAS présents en phase particulaire vers le solvant organique.

Pour vérifier les performances du protocole, un test a été réalisé en triplicat sur la même matrice qu'utilisée pour les tests de conservation (entrée de STEU). Ce test consistait à comparer la méthode d'extraction sur matrice brute avec l'extraction séparée des phases dissoutes et particulaires. Les concentrations totales des composés détectés dans l'échantillon, obtenues avec les deux méthodes sont comparées sur la Figure 41. Celles-ci étaient équivalentes quel que soit le composé, ce qui permet de valider l'extraction directe sur échantillon brut non filtré.



**Figure 41:** Test comparatif d'extraction sur une entrée de STEU brute et filtrée (D+P : extraction du dissous et des particules séparément ; TOT : extraction sur matrice brute non filtrée). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type obtenu sur les 3 réplicats.

#### 6.4. Préparation et extraction des POCIS

##### 6.4.1. Montage des POCIS et conservation

Avant le montage des POCIS, les phases sont rincées trois fois 20 min avec du MeOH (Wund, 2013) et séchées sous vide (système d'ampoule à décanter reliée à une pompe à vide). Les membranes sont également rincées trois fois avec du MeOH (dans un bécher en inox) puis disposées sur du papier aluminium sous hotte jusqu'à évaporation complète du solvant (quelques heures).

Les POCIS sont montés selon la procédure suivante : un couple anneau/membrane est placé sur une balance. Après réalisation de la tare,  $200 \pm 4$  mg de phase sont pesés et recouverts d'un second couple membrane/anneau. Le tout est vissé à l'aide de vis/écrous. Un triplicata de plus est réalisé à chaque série de montage mais n'est pas exposé dans le but de qualifier l'état zéro des outils et évaluer la contamination potentiellement apportée lors de la procédure de préparation et de transport des échantillonneurs (blanc « terrain »). Avant exposition et après exposition, les POCIS sont emballés individuellement dans des pochettes plastiques scellées et conservées à  $-20$  °C.

6.4.2. Mise en cartouche et extraction de la phase

Les étapes de mise en cartouche de la phase POCIS sont illustrées sur la Figure 42. Après démontage des POCIS, la phase est transférée à l'aide d'un entonnoir dans des cartouches en verre. Au préalable, chaque cartouche est référencée puis pesée vide avec ses 2 frittés (on note la masse  $m_1$ ). Les membranes sont rincées avec de l'eau ultra-pure pour récupérer la totalité de la phase, qui est ensuite séchée sous vide. La cartouche est pesée de nouveau avec les deux frittés qui retiennent la phase ( $m_2$ ). La masse de phase ( $m_f$ ), essentielle pour le calcul du taux d'échantillonnage, est obtenue par soustraction:  $m_f = m_2 - m_1$ .

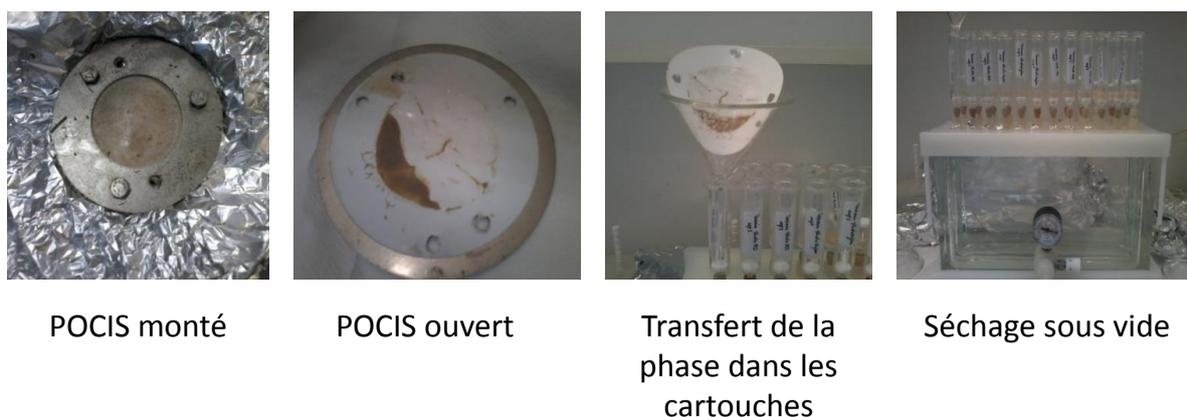


Figure 42 : Etape de mise en cartouche de la phase POCIS

L'élution des analytes retenus sur la phase Strata X-AW était réalisée de la même manière que pour les matrices aqueuses, soit 2 x 4 mL de MeOH + 0.2 % de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 30 %. Le même protocole était appliqué à la phase PSA. Quant à la phase Oasis HLB, les PFAS étaient élués avec 4 mL de MeOH + 4 mL d'un mélange MeOH/DCM (50/50, v/v) + 4 mL de DCM (protocole classiquement utilisé dans l'équipe LPTC d'EPOC dans le cadre d'une analyse multi-résidus (Wund, 2013)).

Les EI étaient ajoutés après élution directement dans les flacons de récupération. Dans le cadre des expériences en laboratoire pour lesquels les niveaux de contamination élevés étaient attendus ( $0.5\text{-}2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), les extraits des phases Strata X-AW et PSA n'étaient pas reconcentrés et étaient aliquotés avant analyse dans des flacons en PP de 900  $\mu\text{L}$ . Les extraits de phase Oasis HLB étaient reconcentrés à 4 mL afin d'éliminer le DCM non compatible avec la méthode d'analyse ultérieure. Par comparaison, les extraits de POCIS exposés *in situ* étaient reconcentrés à 300  $\mu\text{L}$  quelle que soit la phase réceptrice et transférés dans des flacons en PP de 900  $\mu\text{L}$  conservés à  $-20^\circ\text{C}$  jusqu'à l'analyse.

6.4.3. Extraction des membranes

Le protocole d'extraction des membranes a été quelque peu modifié par rapport à celui proposé par Wund (2013). Les deux membranes d'un même POCIS étaient extraites ensemble. Celles-ci étaient au

préalable rincées à l'eau ultra-pure avant de subir deux extractions successives au MeOH (7 mL) avec passage aux ultrasons durant 20 minutes. Les deux extraits sont recombinaés avant ajout des étalons internes, évaporés au flux d'azote jusqu'à environ 500 µL et transférés dans des flacons d'injection conservés à -20 °C.

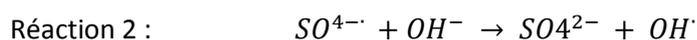
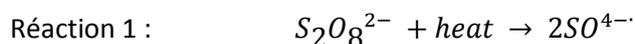
## 7. Oxydation des précurseurs

Dans le but d'estimer la présence de précurseurs inconnus de PFAA, la méthode d'oxydation (méthode TOP) développée par Houtz et Sedlak, (2012) a été appliquée à de nombreuses matrices : eaux usées, eaux pluviales, entrées et sorties de STEU, boues, eaux du milieu naturel, sédiments et biote. Au préalable, différents tests d'optimisation et de validation des performances ont été réalisés. Cette section s'attache à décrire le principe de la méthode TOP et la démarche d'optimisation.

### 7.1. Principe de la méthode TOP (Total oxidizable precursors)

#### 7.1.1. L'oxydation

La méthode TOP consiste à convertir par réaction d'oxydation l'ensemble des précurseurs de PFAA en PFCA, ces derniers ne pouvant être dosés quantitativement. Cette méthode a été développée par Houtz et Sedlak (2012) initialement pour des eaux de ruissellement urbain. L'oxydation est réalisée en milieu aqueux par thermolyse du persulfate à pH basique. Sous l'effet de la chaleur, le persulfate génère des radicaux sulfonate par rupture homolytique (Réaction 1). Ces radicaux sulfonates réagissent avec les ions hydroxyles apportés par ajout de soude (par exemple) pour former des radicaux hydroxyles (Réaction 2). En présence de cet oxydant, l'ensemble des précurseurs est oxydé en PFCA (Réaction 3).



### 7.1.2. Estimation de la concentration totale en précurseur

La concentration molaire totale en précurseurs de PFAA ( $C_{M-Précurseurs}$ ) est obtenue par différence entre les concentrations molaires en PFCA dans l'échantillon non oxydé ( $C_{M-PFCAini}$ ) et dans l'échantillon oxydé ( $C_{M-PFCAfin}$ ) tel que décrit par l'équation 1.

$$C_{M-Précurseurs} = C_{M-PFCAfin} - C_{M-PFCAini} \quad (\text{Équation 1})$$

Dans le cas où certains précurseurs ont été identifiés par analyse ciblée, on peut estimer la concentration molaire totale en précurseurs inconnus à partir de l'équation 2 où  $C_{M-(PFCA)OPI}$  correspond à la concentration en PFCA générée par l'oxydation des précurseurs identifiés (OPI).

$$C_{M-Précurseurs \text{ inconnus}} = C_{M-Précurseurs} - C_{M-(PFCA)OPI} \quad (\text{Équation 2})$$

Pour obtenir la  $C_{M-(PFCA)OPI}$ , il est nécessaire de connaître la concentration molaire en précurseurs identifiés (par leur analyse dans l'échantillon non oxydé) et leur taux de conversion en PFCA par oxydation.

## 7.2. Tests sur de l'eau ultra-pure

### 7.2.1. Protocole

Le protocole d'oxydation appliqué à 100 mL d'eau était le même que celui développé par Houtz et Sedlak (2012). L'échantillon est contenu dans des bouteilles de 125 mL en HDPE (faible espace de tête pour limiter le transfert des PFAS volatils vers la phase gazeuse). Le persulfate de potassium (poudre non diluée) et la soude (solution à 10 M réalisée à partir de galets dilués dans de l'eau ultra-pure) sont ajoutés à des concentrations finales respectives de 60 mM et 150 mM (pH ≈ 12). Les bouteilles sont placées dans une étuve thermostatée à 85 °C durant 6h. Une fois l'oxydation terminée, les échantillons sont refroidis (bain de glace), le pH est neutralisé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 2 M (dans l'eau ultra-pure). Les EI sont ensuite ajoutés avant d'appliquer le même protocole d'extraction que pour la phase dissoute des matrices aqueuses (cf. § 5.1.).

### 7.2.2. Vérification des performances d'oxydation

Avant l'application du protocole sur matrices réelles, les performances d'oxydation (i.e. disparition totale des précurseurs) ont été évaluées sur de l'eau ultra-pure dopée avec 4 précurseurs, chacun représentant une sous-classe de PFAS différente : le FOSA, le N-MeFOSAA, le 8:2 FTSA et le 6:2 diPAP.

Les tests ont été réalisés en triplicata pour évaluer la répétabilité. Ainsi, un échantillon de 0,6 L d'eau ultra-pure était dopé à une concentration d'environ 50 ng.L<sup>-1</sup> pour chacun des précurseurs à l'aide d'une solution suffisamment concentrée (1,5 µg.mL<sup>-1</sup> de MeOH) pour n'ajouter qu'un faible volume de solvant (15 µL). L'échantillon était homogénéisé avant d'être répartie dans six bouteilles en HDPE de 125 mL. Trois réplicats étaient conservés pour caractériser la concentration initiale de chacun des précurseurs. Le protocole d'oxydation tel que décrit dans la partie précédente était appliqué aux trois autres réplicats.

### 7.2.3. Taux de conversion

Afin d'évaluer les profils de dégradation de chacun des précurseurs et leur taux de conversion en PFCA, des tests ont été réalisés de la même manière que précédemment en dopant l'eau ultra-pure avec une solution individuelle de composé natif (concentration ≈ 50 ng.L<sup>-1</sup>). Ces tests ont été réalisés pour chacun des quatre précurseurs précédemment mentionnés, en triplicata au départ puis régulièrement dans différentes séries d'oxydation effectuées au cours de ces travaux de thèse (n = 6 au total). Les résultats ont pu être comparés à ceux de Houtz et Sedlak (2012) (résultats en annexes des chapitre IV-publication 2 et chapitre V-publication 5). Ces taux de conversion ont été utilisés pour calculer les concentrations en PFCA formés suite à la dégradation des précurseurs connus (illustration avec les exemples du FOSA et 6 :2 diPAP, cf. Tableau 18). Pour les 6 autres précurseurs pour lesquels les taux de conversion n'ont pas été obtenus dans ces travaux, deux méthodes ont été appliquées :

- Utilisation des taux de conversion obtenus par Houtz et Sedlak (2012) : cas du N-EtFOSAA et du 6:2 FTSA
- Estimation du taux de conversion par rapport au profil de leurs homologues à plus ou moins longue chaîne : cas du 10:2 FTSA (estimé par rapport au 8:2 FTSA), et du FOSAA (estimé par rapport au N-MeFOSAA)

**Tableau 18 : Calcul des taux de conversion Précurseurs -> PFCA par oxydation : exemple du FOSA et du 6:2 diPAP**

#### Calcul des taux de conversion

Précurseur	FOSA	6:2 diPAP
Produit(s) d'oxydation	PFOA	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA
$T_{\text{Précurseur} \rightarrow \text{PFCA}}$	$T_{\text{FOSA} \rightarrow \text{PFOA}} = C_M (\text{PFOA})_{\text{FOSA}} / C_M (\text{FOSA})_{\text{ini}}$	$T_{6:2 \text{ diPAP} \rightarrow \text{PFBA}} = C_M (\text{PFBA})_{6:2 \text{ diPAP}} / C_M (6:2 \text{ diPAP})_{\text{ini}}$ $T_{6:2 \text{ diPAP} \rightarrow \text{PFPeA}} = C_M (\text{PFPeA})_{6:2 \text{ diPAP}} / C_M (6:2 \text{ diPAP})_{\text{ini}}$ $T_{6:2 \text{ diPAP} \rightarrow \text{PFHxA}} = C_M (\text{PFHxA})_{6:2 \text{ diPAP}} / C_M (6:2 \text{ diPAP})_{\text{ini}}$ $T_{6:2 \text{ diPAP} \rightarrow \text{PFHpA}} = C_M (\text{PFHpA})_{6:2 \text{ diPAP}} / C_M (6:2 \text{ diPAP})_{\text{ini}}$

7.2.4. Vérification de la stabilité des produits de dégradation

La stabilité des produits de dégradation (PFAA) lors de l'oxydation a été vérifiée sur de l'eau ultra-pure dopée. De même, il a été vérifié que l'ajout de soude et la thermolyse n'avaient pas de conséquence sur leur stabilité ni sur leur quantification. Pour cela, 1L d'eau ultra-pure était dopée à 10 ng.L<sup>-1</sup> avec l'ensemble des PFAA étudiés dans cette thèse, puis homogénéisé et réparti dans 10 bouteilles de 125 mL ( $V_{\text{eau}}$  versé dans chaque bouteille contrôlé par gravimétrie, 100 mL). Différentes procédures ont ensuite été suivies :

- aucun traitement appliqué (n = 3)
- application du protocole d'oxydation décrit au paragraphe 6.2.1 (n = 3)
- thermolyse sans ajout de réactif (n = 3)
- ajout de soude (n = 1)

Les répliqués chauffés étaient ensuite refroidis dans un bain de glace. Les répliqués à pH basique étaient neutralisés avec une solution d'acide chlorhydrique (à 3M dans l'eau ultra-pure EDS-Pack). L'ensemble des échantillons était extrait selon le protocole appliqué pour la phase dissoute des matrices aqueuses (cf. §5.1). Les trois répliqués n'ayant subi aucun traitement permettaient de caractériser les concentrations initiales en PFAA. Les concentrations obtenues avec les quatre conditions sont représentées par la Figure 43. Ces tests ont permis d'optimiser le protocole, notamment en ce qui concerne l'étape d'extraction SPE. En effet, une étape de rinçage des cartouches après dépôt des échantillons a été ajoutée. Celle-ci consiste à rincer 3 fois la cartouche avec 5 mL d'eau ultra-pure afin d'éliminer les sels apportés par l'ajout de soude et d'acide chlorhydrique ; ces derniers peuvent entraîner des effets matriciels importants et compromettre la quantification des PFAA, notamment celle des composés qui ne sont pas quantifiés par un isotopologue marqué. L'effet était particulièrement prononcé pour le PFPeA (quantifié par rapport au <sup>13</sup>C-PFBA ou au <sup>13</sup>C-PFHxA). De plus, une diminution des concentrations allant de 20 à 40 % pour les PFAA à chaîne longue (PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTeDA et PFDS) était observée après oxydation (Figure 43). La répétition du test (n = 2) a confirmé cette diminution, qui n'a pas pu être attribuée à une minéralisation partielle de la chaîne perfluoroalkylée puisque les concentrations de leurs homologues à chaîne plus courtes sont stables. Cette diminution systématique, probablement liée à l'adsorption de ces composés sur les parois des flacons utilisés, a été prise en compte dans le traitement des données (facteurs correctifs = 1.2–1.43 pour les C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> PFCA).

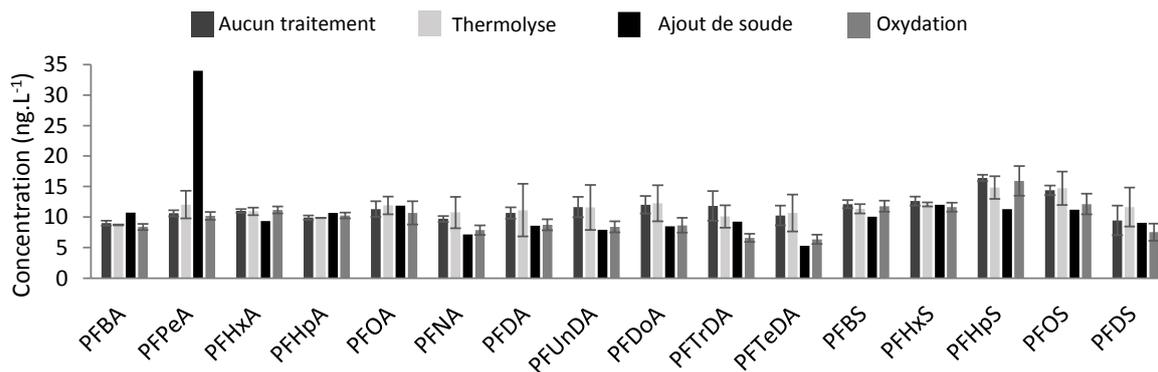


Figure 43 : Evaluation de la stabilité des PFAA sous plusieurs conditions. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type (n=3)

### 7.3. Optimisation et validation sur matrices réelles

#### 7.3.1. Eaux brutes

Dans le but de vérifier les performances d'oxydation sur des matrices aqueuses chargées en matière en suspension (MES) et en matière organique (MO), un test a été réalisé en triplicata sur un échantillon d'entrée de STEU. L'échantillon était le même que celui ayant servi aux tests de conservation et d'extraction sur eau brute. Ainsi, la présence de précurseurs avait été vérifiée au préalable.

Le protocole d'oxydation a été appliqué tel que décrit par Houtz et al. (2016) pour des effluents de sortie de STEU. Par comparaison à la procédure précédemment exposée, 50 mL d'échantillon sont transférés dans six bouteilles de 125 mL puis dilués par deux avec de l'eau ultra-pure. La dilution de l'échantillon permet de conserver un volume similaire à celui utilisé pour les tests initiaux, tout en limitant l'apport de quantités excessives de matières oxydables pouvant interférer avec l'oxydation des précurseurs (par consommation des réactifs). Trois répliquats étaient conservés comme témoins pour la caractérisation des concentrations des PFAS pour lesquels on disposait d'étalons analytiques (cf. Tableau 6 et Tableau 7). Les trois autres étaient oxydés dans les mêmes conditions que pour l'eau ultra-pure : 60 mM de persulfate et 150 mM de NaOH, incubation à 85 °C, 6 h (chapitre IV).

Ce protocole a été appliqué par la suite à des échantillons d'eaux usées domestiques (n = 8), aux 10 échantillons d'eaux usées mixtes prélevés en zones industrielles ainsi qu'à des échantillons d'entrées et sorties de STEU (n = 8) (Chapitre IV, Publication n°2). A titre d'illustration, la Figure 44 montre l'effet de l'oxydation sur la couleur des échantillons.

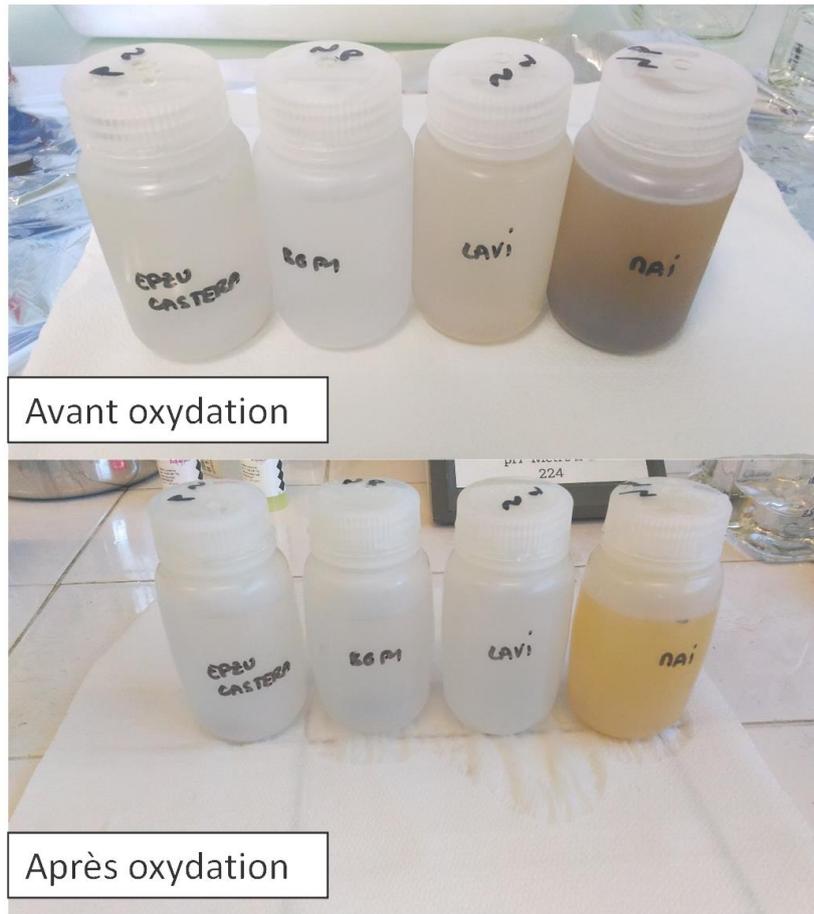


Figure 44 : Photos illustrant l'effet de l'oxydation sur la couleur des échantillons

### 7.3.2. Matrices solides

Le protocole d'oxydation utilisé pour les matrices solides (boues, sédiments et biote) a été inspiré de celui développé par Houtz et al. (2013) dans le cadre d'une étude sur la contamination des sols et eaux souterraines impactés par l'usage de mousses anti-incendie. Dans ce cas, l'oxydation n'est pas directement appliquée à la matrice puisque elle doit être réalisée en milieu aqueux ; elle est par conséquent réalisée après extraction. Les étapes du protocole sont les suivantes :

1. Extraction micro-onde avec 12 mL de MeOH + 0,2 % de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 30 %, filtration sur coton, concentration des extraits à 1 mL sous flux d'azote (45 °C) ;
2. Purification des extraits sur cartouches graphite (ENVI-Carb) : dépôt de l'extrait et rinçage avec 5 mL de MeOH ;
3. Concentration des extraits à 50-100  $\mu\text{L}$  sous flux d'azote (45 °C) ;
4. Transfert dans des bouteilles en HDPE de 125 mL ;

5. Evaporation des extraits à sec sous un faible flux d'azote à température ambiante en prenant soin de retirer les bouteilles dès la disparition de la dernière goutte pour limiter la perte des composés les plus volatils ;
6. Reprise de l'extrait sec dans 100 mL d'eau ultra-pure, passage dans un bain à ultra-sons 20 min pour dissoudre l'extrait sec et homogénéisation ;
7. Application du protocole d'oxydation « classique » : ajout du persulfate (60 mM) et du NaOH (150 mM), incubation à 85 °C, 6h ;
8. Refroidissement dans un bain de glace, neutralisation du pH avec HCl (solution à 3 M dans l'eau ultra-pure EDS-Pack) ;
9. Ajout des étalons internes (4 ng chacun) ;
10. Extraction sur cartouches Strata X-AW (même protocole que pour l'extraction des eaux avec 3 rinçages supplémentaires à l'eau ultra-pure (5 mL) après dépôt de l'échantillon) ;
11. Concentration des extraits à 300 µL, transfert dans des flacons en PP de 0,9 mL et conservation des extraits à -20 °C.

Par comparaison à Houtz et al. (2013), la méthode d'extraction n'est pas la même et les conditions d'oxydation sont quelque peu modifiées. En effet, dans leur cas, les extraits sont repris dans un plus petit volume d'eau (6 mL) à une concentration finale de 60 mM en persulfate et 125 mM en NaOH. Ainsi, pour 500 mg de matrice à oxyder, ils apportent 0,36 mmoles de persulfate et 0,75 mmoles de NaOH contre 6 mmoles de persulfate et 15 mmoles de NaOH pour 100 mg de matrice dans cette étude. Ceci suggérait donc dès le départ que les performances d'oxydation pouvaient être suffisantes même pour des matrices présentant de fortes teneurs en matières oxydables (i.e. boues de STEU et tissus biologiques).

Les étapes d'extraction ne suivaient pas exactement le même ordre que pour les matrices non oxydées (analysées en amont). En effet, les étalons internes ne sont ajoutés qu'après oxydation pour éviter que certains d'entre eux ne soient eux-mêmes convertis en PFCA. L'étape de purification sur graphite est réalisée avant oxydation et permet d'éliminer un maximum d'impuretés pouvant interférer avec l'oxydation des précurseurs. Houtz et al. (2013) montraient que cette étape n'entraînait pas de pertes. La purification sur Strata X-AW est plus sélective, c'est pourquoi elle est appliquée ultérieurement à l'oxydation. Cette extraction SPE est nécessaire pour extraire les analytes de l'extrait repris dans l'eau avant oxydation. L'évaporation à sec avant reprise dans l'eau ultra-pure est également importante puisque le MeOH peut compromettre les performances d'oxydation en réagissant lui-même avec les réactifs.

Pour vérifier les performances du protocole d'oxydation, des tests ont été réalisés en triplicata sur un échantillon de boues de STEU (boues secondaires de la STEU de Cantinolle) et des tissus de poissons (Chevaine entier *S. cephalus* en provenance de la Luynes). Ainsi, 600 mg (poids sec) de chacune des matrices étaient extraits en suivant les étapes n°1 et n°2. L'extrait était reconcentré à 300 µL et des

aliquotes de 50  $\mu\text{L}$  étaient transférées dans six bouteilles de 125 mL, évaporées à sec avant reprise dans 100 mL d'eau ultra-pure (étapes n°4, 5 et 6). Trois réplicats étaient conservés pour la caractérisation des teneurs initiales en PFAS. Les trois autres étaient oxydés (résultats en annexes des publications n° 2 et 5).

Ce protocole a ensuite été appliqué à des échantillons de boues de STEU ( $n = 4$ ) afin de compléter l'évaluation du devenir des PFAS en STEU, ainsi qu'à des échantillons de sédiments et de biote ( $n = 16$ ) en provenance de l'Orge pour compléter l'évaluation de la contribution des précurseurs dans la bioamplification des PFAA (Publication n°2 et 5).

## 8. Méthode d'analyse et de quantification

### 8.1. Analyse par LC-MS/MS

L'analyse des PFAS a été systématiquement réalisée par chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem en utilisant l'ionisation electrospray (LC/ESI-MS/MS). Cette technique de séparation (LC) et détection (MS/MS) est la plus couramment employée dans le cadre d'études sur la contamination de matrices environnementales par les PFAS. La méthode utilisée avait déjà été développée au sein de l'équipe LPTC de l'UMR EPOC pour 27 des 30 PFAS étudiés (G. Munoz, 2015) et faisait intervenir un système LC Agilent 1200, un spectromètre de masse Agilent 6490 triple quadripôle et une source Agilent Jet Stream ESI (Agilent Technologies, Massy, France). Trois analytes ont été ajoutés en cours de thèse et ont fait l'objet d'une optimisation spécifique (ADONA, GenX et 10:2 FTSA).

Les détails de la méthode chromatographique sont fournis dans le Tableau 19. Brièvement, 5  $\mu\text{L}$  d'extrait (100 % MeOH) sont prélevés à l'aide d'un passeur automatique et entraînés à 0.5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  vers la colonne analytique de type  $\text{C}_{18}$ . En jouant sur la composition de la phase mobile (ex. modification des proportions entre la phase aqueuse et la phase organique) et sur les différences d'affinité avec la phase stationnaire, les composés sont séparés au sein de la colonne analytique et sont entraînés vers le spectromètre de masse. Notons que des injections directes (ex. sans préparation d'échantillons au préalable excepté l'ajout d'étalons internes) ont été réalisées pour l'analyse des eaux dopées des bacs d'exposition des POCIS. Dans ce cas, le volume d'injection était de 20  $\mu\text{L}$ .

Dans le but de limiter les problèmes de contamination croisée, l'aiguille du passeur est rincée entre chaque injection à l'ACN. De plus, une courte colonne Zorbax SB  $\text{C}_{18}$  ( $30 \times 2,1$  mm,  $d_p = 2,7$   $\mu\text{m}$ ) est placée en sortie de voie A (phase aqueuse) en amont de la chambre de mélange des phases, pour retenir les traces de PFAS potentiellement présentes dans l'eau ultra-pure. Enfin, un pré-filtre est monté en amont du système pré-colonne/colonne analytique pour retenir les microparticules potentiellement injectées ou formées suite à la cristallisation de minéraux, et limiter ainsi les risques

de colmatage. La courbe de pression était vérifiée avant chaque lancement de séquence et en fin de séquence pour vérifier qu'aucun problème de surpression ne vienne compromettre les analyses.

**Tableau 19 : Paramètres de la méthode par chromatographie liquide**

<b>Méthode LC</b>	
<b><u>Passeur automatique:</u></b>	
Vitesse de chargement	100 µL/min
Vitesse d'éjection	100 µL/min
Mode d'injection	avec rinçage de l'aiguille
Volume d'injection	5 µL
Rinçage de l'aiguille	20 s à l'ACN (puits d'aiguille)
<b><u>Pompe binaire:</u></b>	
Débit constant	0.5 mL/min
Pression maximale admise	1100 bar
Durée totale du gradient	15.5 min
Composition de la phase aqueuse (voie A)	100 % eau EDS-Pack + 2mM d'acétate d'ammonium
Composition de la phase organique (voie B)	ACN/eau EDS-Pack 95/5 v:v + 2 mM d'acétate d'ammonium
Gradient d'élution	0.00 min : 80% A / 20% B
	0.60 min : 80% A / 20% B
	8.00 min : 27.5% A / 72.5% B
	9.50 min : 0% A / 100% B
	11.5 min : 0% A / 100% B
	12.0 min : 80% A / 20% B
15.5 min : 80% A / 20% B	
<b><u>Colonne analytique :</u></b>	
Position de la valve	Port 1 → 2
Pré-colonne	Agilent Poroshell 120 SB C <sub>18</sub> , 5 × 2,1 mm, d <sub>p</sub> = 2,7 µm
Colonne analytique	Agilent Zorbax Eclipse Plus C <sub>18</sub> , 100 × 2,1 mm, d <sub>p</sub> = 1,8 µm
Température du compartiment	35°C

L'interface entre la chromatographie liquide et le spectromètre de masse est assurée par une source d'ionisation électrospray qui permet l'élimination complète du solvant (non compatible avec la spectrométrie de masse). En sortie de colonne analytique, le mélange phase mobile/analytes est dirigé vers le capillaire d'introduction de la source ESI. Le mélange passe ensuite dans une zone de désolvatation à pression atmosphérique dans laquelle est appliqué un fort champ électrique via une contre-électrode. Sous l'effet de ce champ, des gouttelettes se forment. Un gaz de nébulisation (N<sub>2</sub>) porté à haute température (250°C) passe à contre-courant à un débit de 15 L.min<sup>-1</sup> et une pression de 60 psi et entraîne l'évaporation complète du solvant des gouttelettes. Dans le cas des PFAS anioniques et neutres, comme c'est le cas de tous les PFAS étudiés dans cette thèse, la source est utilisée en mode négatif, c'est-à-dire que seuls les ions négatifs sont sélectionnés et transférés vers le spectromètre. Ainsi, suite à la désolvatation, des ions de charge négative sont formés. Ces ions sont ensuite dirigés à travers le bouclier et le skimmer avant de passer à travers le capillaire hexabore en verre qui fait office d'interface entre la zone à pression atmosphérique (la source) et la zone sous pression réduite (l'analyseur).

Au sein de l'analyseur, les ions parents sont filtrés à leur passage dans une section définie par 4 électrodes métalliques parallèles (premier quadripôle). La sélection des ions se fait selon leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) sous l'action d'un champ magnétique créé par le jeu de tensions entre les deux paires d'électrodes opposées (paires d'électrode de polarité opposée). Les ions sélectionnés sont dirigés vers une chambre de collision au sein de laquelle les ions parents sont dissociés en ions fils par apport d'énergie. Cette énergie de collision est optimisée pour chaque composé (2 à 76 eV). Un troisième quadripôle sert ensuite à sélectionner les ions fils, choisis parmi les plus abondants. Dès que possible, deux transitions ion parent  $\rightarrow$  ion fils sont conservées, l'une comme transition de quantification, l'autre comme transition de confirmation. Les détails de la méthode d'acquisition des composés natifs sont fournis dans le Tableau 20. Le balayage des  $m/z$  était réalisé en mode dynamic MRM (Multiple Residue Monitoring) et le temps de cycle était de 800 ms.

Tableau 20 : Méthode d'acquisition des analytes par MS/MS

Acronyme	Energie de collision (V)	Fragmenteur (V)	Transition de quantification (Q) ( $m/z$ )	Transition de confirmation (C) ( $m/z$ )	Temps de rétention (min)	Q/C
PFBA	4	380	213,0 $\rightarrow$ 168,9	-	1,2	-
PFPeA	2	380	263,0 $\rightarrow$ 218,9	-	2,72	-
PFHxA	2	380	313,0 $\rightarrow$ 268,9	313,0 $\rightarrow$ 118,9	3,84	3
PFHpA	2	380	363,0 $\rightarrow$ 318,9	363,0 $\rightarrow$ 168,9	4,7	11
PFOA	4	380	413,0 $\rightarrow$ 368,9	413,0 $\rightarrow$ 168,9	5,4	19
PFNA	4	380	463,0 $\rightarrow$ 418,9	463,0 $\rightarrow$ 218,9	6	21
PFDA	4	380	513,0 $\rightarrow$ 468,9	513,0 $\rightarrow$ 268,9	6,63	14
PFUnDA	4	380	563,0 $\rightarrow$ 518,9	563,0 $\rightarrow$ 268,9	7,23	12
PFDoDA	4	380	613,0 $\rightarrow$ 568,9	613,0 $\rightarrow$ 168,9	7,8	8
PFTTrDA	4	380	663,0 $\rightarrow$ 618,9	663,0 $\rightarrow$ 369,0	8,9	5
PFTeDA	8	380	712,0 $\rightarrow$ 668,8	712,0 $\rightarrow$ 419,0	8,96	3
PFBS	28	380	298,9 $\rightarrow$ 79,9	298,9 $\rightarrow$ 98,9	3,9	38
PFHxS	52	380	398,9 $\rightarrow$ 79,9	398,9 $\rightarrow$ 98,9	5,65	44
PFHpS	56	380	448,9 $\rightarrow$ 79,9	448,9 $\rightarrow$ 98,9	6,33	38
PFOS	60	380	498,9 $\rightarrow$ 79,9	498,9 $\rightarrow$ 98,9	7	52
PFDS	76	380	598,9 $\rightarrow$ 79,9	598,9 $\rightarrow$ 98,9	8,18	39
4:2 FTSA	20	380	327,0 $\rightarrow$ 306,9	327,0 $\rightarrow$ 80,5	3,52	30
6:2 FTSA	20	380	427,0 $\rightarrow$ 406,8	427,0 $\rightarrow$ 79,9	5,1	32
8:2 FTSA	28	380	527,0 $\rightarrow$ 506,9	527,0 $\rightarrow$ 80,9	6,33	41
10:2 FTSA	36	380	627,0 $\rightarrow$ 606,8	427,0 $\rightarrow$ 79,9	7,5	55
FOSA	38	380	497,9 $\rightarrow$ 77,9	-	8,4	-
N-MeFOSA	24	380	512,0 $\rightarrow$ 218,9	512,0 $\rightarrow$ 168,9	10,1	78
N-EtFOSA	24	380	526,0 $\rightarrow$ 218,9	526,0 $\rightarrow$ 168,9	10,2	69
FOSAA	36	380	497,9 $\rightarrow$ 77,9	-	6,45	-
N-MeFOSAA	16	380	570,0 $\rightarrow$ 511,8	570,0 $\rightarrow$ 418,8	6,72	50
N-EtFOSAA	16	380	584,0 $\rightarrow$ 525,8	584,0 $\rightarrow$ 418,8	7	126
6:2 diPAP	20	380	789,0 $\rightarrow$ 443,0	789,0 $\rightarrow$ 96,9	8,24	139
8:2 diPAP	28	380	989,0 $\rightarrow$ 542,8	989,0 $\rightarrow$ 96,9	9,9	89
HFPO-DA	0	380	285,0 $\rightarrow$ 169,0	285,0 $\rightarrow$ 185,0	4,1	35
ADONA	10	380	377,0 $\rightarrow$ 251,0	377,0 $\rightarrow$ 85,0	4,95	33

A la sortie du troisième quadripôle, les ions fils transmis percutent une dynode conduisant indirectement à la libération d'électrons. Ces électrons sont dirigés vers un amplificateur de signal. Toutes les molécules d'un même ion parent n'ayant pas eu exactement le même parcours dans la colonne chromatographique, on observe un étalement de la réponse des ions fils en fonction du temps qui prend la forme d'un pic chromatographique.

Trois composés ont été ajoutés à la méthode initiale au cours de ces travaux de thèse (10:2 FTSA, HFPO-DA, ADONA). Aucune optimisation chromatographique n'a été réalisée. La méthode d'acquisition par MS/MS a été développée à l'aide de l'outil Optimizer d'Agilent qui permet de sélectionner l'énergie de collision et les transitions ions parents → ions fils optimales en indiquant simplement la formule brute du composé et les paramètres de la méthode MS/MS communs à tous les PFAS. Le spectromètre balaye ensuite une gamme d'énergie de collision et analyse l'ensemble des ions produits. A titre d'exemples, les rapports générés pour l'HFPO-DA et le 10:2 FTSA sont fournis par le Tableau 21 avec la formule des fragments générés en cellule de collision. Les chromatogrammes des transitions de quantification et de confirmation obtenus pour ces 3 composés à une concentration de 3 ng.mL<sup>-1</sup> dans le MeOH sont montrés Figure 45.

**Tableau 21 : Rapports générés par le module Optimizer pour l'HFPO-DA et le 10:2 FTSA. Les ions soulignés sont ceux sélectionnés pour la méthode d'acquisition.**

Composé	Formule	Masse	
HFPO-DA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	329.98	
Polarité	Négative	Source d'ionisation	AJS ESI
Ion précurseur		Fragmenteur	
328.97 (déprotonation)		380	
Ion produit	Energie de collision	Abondance	Formule
<u>168.6</u>	<u>0</u>	<u>6126</u>	<u>CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub></u>
58.7	40	1580	
<u>284.5</u>	<u>0</u>	<u>8658</u>	<u>CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub></u>
191.4	24	102	
Composé	Formule	Masse	
10:2 FTSA	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	627.96	
Polarité	Négative	Source d'ionisation	AJS ESI
Ion précurseur		Fragmenteur	
626.95 (déprotonation)		380	
Ion produit	Energie de collision	Abondance	Formule
<u>606.8</u>	<u>36</u>	<u>117234</u>	<u>C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>F<sub>21</sub></u>
80.5	40	21527	F <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<u>79.7</u>	<u>60</u>	<u>45329</u>	<u>SO<sub>3</sub></u>
586.9	40	10837	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> F <sub>19</sub> SO <sub>3</sub>

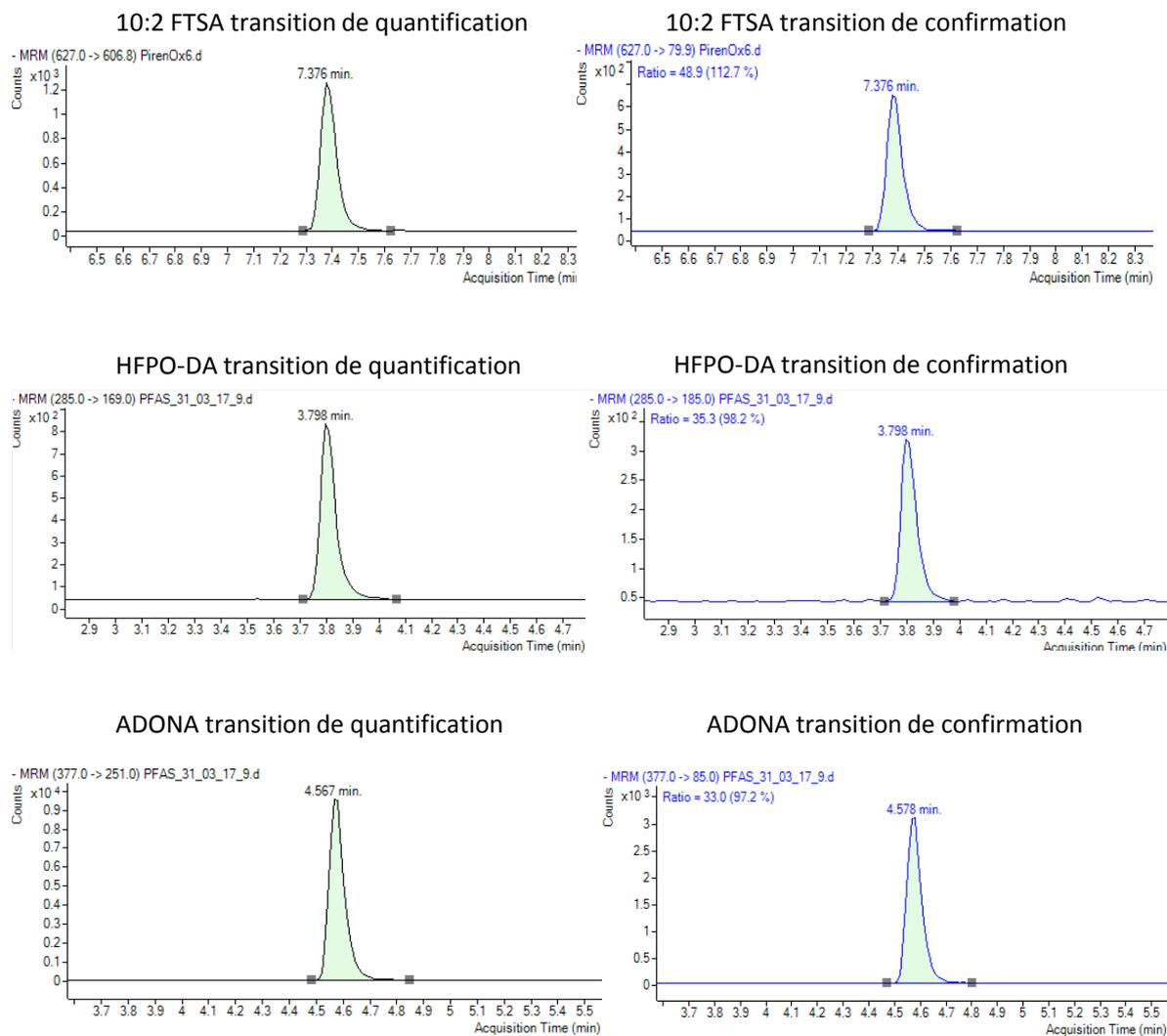


Figure 45 : Chromatogrammes des transitions de quantification et de confirmation du 10:2 FTSA, de l’HFPO-DA et de l’ADONA (solution à 3 ng.mL<sup>-1</sup> dans le MeOH).

## 8.2. Méthode de quantification

La méthode de quantification utilisée couple l’étalonnage interne par dilution isotopique à une courbe d’étalonnage. La dilution isotopique consiste à ajouter des composés de référence dans l’échantillon. Ces composés ne sont pas initialement présents dans l’échantillon et possèdent une structure et des propriétés physico-chimiques proches de ceux des composés quantifiés. Ils sont en général ajoutés, en quantités connues, en début de procédure analytique (avant extraction) pour compenser les pertes potentielles qui interviennent au cours des différentes étapes de préparation. Le choix des étalons se portent souvent sur des composés marqués par des isotopes stables. Dans le cadre de ces travaux de thèse 16 PFAS comprenant un marquage isotopique <sup>13</sup>C ou D ont été utilisés comme étalon interne. Le Tableau 22 indique à quel(s) analyte(s) ils ont été associés, leur transition de quantification et leur temps de rétention.

Tableau 22 : Liste des étalons internes, des natifs associés et paramètres de la méthode d'acquisition MS/MS

Acronyme	Composé(s) quantifié(s)	Energie de collision (V)	Fragmenteur (V)	Transition de quantification (Q) (m/z)	Temps de rétention (min)
<sup>13</sup> C-PFBA	PFBA	4	380	217,0 → 172,0	1,2
<sup>13</sup> C-PFHxA	PFPeA, PFHxA, HFPO-DA	2	380	314,9 → 269,9	3,84
<sup>13</sup> C-PFHpA	PFHpA	2	380	367,0 → 322,0	4,68
<sup>13</sup> C-PFOA	PFOA, PFNA, ADONA	4	380	416,9 → 371,9	5,38
<sup>13</sup> C-PFDA	PFDA	4	380	514,9 → 469,9	6,63
<sup>13</sup> C-PFUnDA	PFUnDA	4	380	565,0 → 520,0	7,23
<sup>13</sup> C-PFDoDA	PFDoDA	4	380	615,0 → 570,0	7,82
<sup>13</sup> C-PFTeDA	PFTeDA	8	380	715,0 → 670,0	8,96
<sup>13</sup> C-PFHxS	PFBS, PFHxS	52	380	402,0 → 79,9	5,65
<sup>13</sup> C-PFOS	PFHpS, PFOS, PFDS	60	380	502,9 → 79,9	6,98
<sup>13</sup> C-6:2 FTSA	4:2 FTSA, 6:2 FTSA, 8:2 FTSA, 10:2 FTSA	20	380	429 → 409	5,1
<sup>13</sup> C-FOSA	FOSA	36	380	505,9 → 77,9	8,44
dN-MeFOSA	N-MeFOSA (N-EtFOSA)	28	380	514,9 → 168,9	9,9
dN-EtFOSA	N-EtFOSA	28	380	531,0 → 168,9	10,1
dN-MeFOSAA	FOSAA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA	16	380	573,0 → 418,8	6,72
M4-6:2 diPAP	6:2 diPAP, 8:2 diPAP	20	380	793,0 → 445,0	8,24

L'étalonnage interne repose sur la réponse relative du composé natif ( $A_x$ ) par rapport à celle de son étalon interne ( $A_{EI}$ ) et le rapport de leur concentration (notés  $C_x$  et  $C_{EI}$  pour le natif et l'EI respectivement). On détermine ainsi le coefficient de réponse relatif ( $K_{X/EI}$ ) selon l'équation 3 :

$$K_{X/EI} = (A_{EI} / A_x) \times (C_x / C_{EI}) \quad \text{(Équation 3)}$$

Ce coefficient de réponse relatif est déterminé à chaque série d'analyse en utilisant une droite d'étalonnage obtenue à l'aide d'une gamme de solutions de concentration croissante en natifs (0.2, 0.4, 0.8, 2.5 et 10 ng.g<sup>-1</sup>) et de concentration constante en EI (2.5 ng.g<sup>-1</sup>) préparées dans le MeOH. Ainsi, pour chaque composé, le  $K_{X/EI}$  est déduit via l'inverse de la pente de la droite linéaire  $A_x/A_{EI} = f(C_x/C_{EI})$ . Afin d'assurer la fiabilité de la quantification, la gamme d'étalonnage couvrait les domaines des concentrations en natifs dans les échantillons ainsi que les rapports  $C_x/C_{EI}$ ; la quantification est réalisée à l'aide du logiciel MassHunter d'Agilent.

## 9. Contrôles qualité

## 9.1. Contrôles d'analyse

### 9.1.1. Blancs instrumentaux

A chaque série d'analyse, plusieurs contrôles sont réalisés afin de s'assurer que les performances soient compatibles avec les attentes d'une analyse ultra-trace, à commencer par la vérification de l'absence de contamination du système. Des blancs instrumentaux ( $n = 3$ ) correspondant à l'injection de solvant sont ainsi réalisés en tout début de séquence en utilisant la méthode d'analyse des PFAS. Le solvant injecté est du MeOH, correspondant au solvant final des extraits d'échantillons. Les chromatogrammes de chacune des transitions étudiées sont ensuite retraités pour vérifier l'absence de trace de PFAS. Si ce n'est pas le cas, un « no injection », qui consiste à ne rien injecter, est réalisé pour vérifier que la contamination ne provienne pas de la phase mobile ou du système. Ce cas était très peu rencontré lors de ces travaux de thèse, en lien notamment avec l'utilisation de solvants de pureté adaptée à l'analyse ultra-trace. Si tel était le cas, la solution était de refaire la phase mobile et de rincer l'aiguille du passeur avec un programme spécial (utilisant des solvants de force éluante élevée). Enfin, des blancs instrumentaux étaient régulièrement injectés au cours d'une série (tous les 15 échantillons environ) et à la fin pour vérifier l'absence de contamination croisée. Aucun signal en PFAS et EI n'était détecté dans ces blancs, indiquant l'absence de contamination croisée.

### 9.1.2. Limites de détection et de quantification instrumentales

Dans le but de vérifier que les performances du système permettent l'analyse et la quantification des PFAS à l'état de traces, une solution préparée dans le MeOH et à une concentration en PFAS d'environ  $1 \text{ pg}/\mu\text{L}$  est injectée après la série de blancs instrumentaux. Dans le cas des injections directes, les solutions et les blancs étaient préparés avec de l'eau ultra-pure. La détection d'un signal pour chaque transition est ensuite vérifiée. Les limites de quantification instrumentales sont calculées pour un nombre restreint de composés dans un premier temps (pour accélérer la démarche qualité) puis sur l'ensemble des composés. Ces limites de quantification sont obtenues en multipliant par 10 le rapport de la concentration sur le signal sur bruit (S/N). Le S/N correspond à la hauteur du signal du pic chromatographique du composé divisé par la hauteur du signal de la ligne de base (bruit de fond lié à la phase mobile et au solvant d'injection). Les limites de quantification instrumentales étaient comprises entre 2 fg et 1 pg en injection classique et entre 40 fg et 8 pg en injection directe.

### 9.1.3. Linéarité et coefficient de réponse relatif

La linéarité instrumentale a été déterminée par l'injection de solutions mélanges en PFAS de 5 niveaux différents allant de 1 à  $50 \text{ pg.mL}^{-1}$  (concentration en EI constante =  $20 \text{ pg.mL}^{-1}$ ). La régression linéaire

a été effectuée par pondération en  $1/x$  et forcée à l'origine (excepté pour le PFPeA). Les fluorotélomères sulfonates présentait une courbe de réponse suivant un modèle quadratique de type  $y = ax^2 + bx + c$ . Les coefficients de corrélation étaient toujours supérieurs à 0,95.

Le coefficient de réponse relatif de chaque composé par rapport à son étalon interne était suivi en chaque début de séquence via l'injection d'une solution à  $3 \text{ ng.mL}^{-1}$  de chacun des composés étudiés. La justesse de quantification était vérifiée en début, milieu et fin de séquence via l'injection régulière d'une solution également à  $3 \text{ ng.mL}^{-1}$ . Ces tests permettaient de s'assurer d'aucune dérive du système et de la stabilité des solutions utilisées.

Le suivi des coefficients de réponse relatif, des aires, des rapports Q/C et des limites de quantification des 5 composés pris comme références pour la carte de contrôle (PFOA, PFDA, PFDoDA, PFOS, FOSA) est illustré Figure 46.

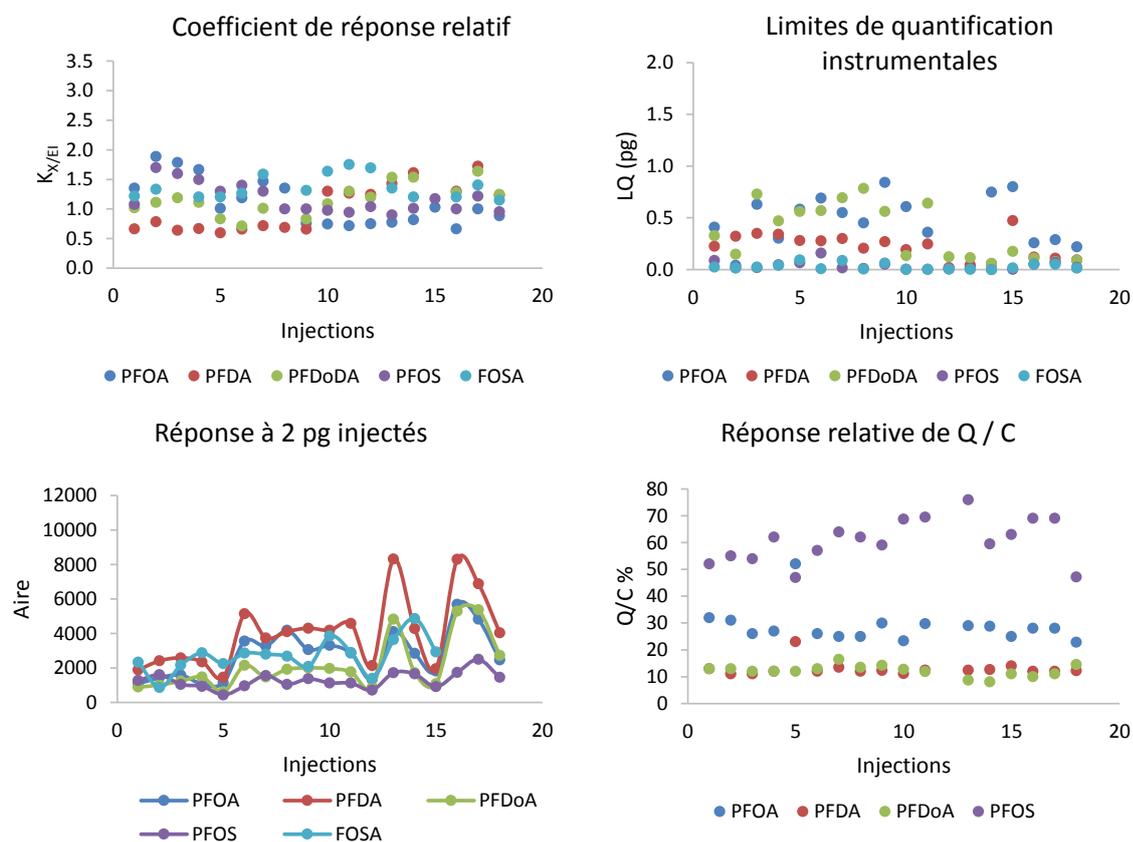


Figure 46 : exemple de carte de contrôle

## 9.2. Contrôles des procédures

### 9.2.1. Blancs de procédure

Quelle que soit la procédure d'extraction employée, des blancs sont réalisés pour chaque série d'échantillons dans le but d'évaluer les potentielles contaminations apportées par la manipulation. Ces contrôles sont importants dans le cadre d'études environnementales pour lesquelles les niveaux en contaminants attendus sont faibles, puisqu'ils permettent de dissocier les quantités réellement présentes dans l'échantillon de celles apportées par les réactifs utilisés, la verrerie ou encore l'environnement de travail. La manière dont est réalisé le blanc protocole pour chacune des procédures d'extraction est fournie dans le Tableau 23, les quantités en PFAS mesurées dans les blancs réalisés au cours des extractions des matrices aqueuses et solides sont rapportées dans le Tableau 24. Dans ces travaux de thèse, aucun problème majeur de contamination liée à la manipulation n'a été rencontré. Du fait d'une bonne sensibilité analytique, des traces d'acides perfluoroalkylés carboxyliques étaient régulièrement détectées. L'origine de ces traces a été attribuée à la pureté isotopique des solutions d'étalons internes bien que celle-ci dépassait 96 %.

Dans le cas des expériences d'oxydation, des quantités irrégulières en PFCA (de quelques pg à plusieurs centaines de pg) ont été observées dans les blancs de procédure des premières séries tests. L'origine de cette contamination était difficilement identifiable puisque ces quantités, apparaissant après oxydation de l'eau ultra-pure, pouvaient provenir de la présence de traces en PFCA dans les différents réactifs (persulfate de potassium, soude, acide chlorhydrique) ou de la présence de précurseurs inconnus dans l'eau et/ou les réactifs. En termes de coût il était difficilement envisageable d'améliorer la pureté du persulfate de potassium et de l'acide chlorhydrique ( $\geq 99\%$ ). Cependant, le remplacement de l'hydroxyde de sodium de pureté initiale à 98 % par une référence de pureté  $\geq 99\%$  et le changement de bouteilles de persulfate de potassium et d'acide chlorhydrique ont permis de résoudre le problème de contamination.

**Tableau 23 : Réalisation des blancs de protocole**

Procédure	Nature du blanc protocole
Extraction de la phase aqueuse	Cartouches Strata X-AW + coton
Extraction des matrices solides (hors particules)	Matras vide
Extraction des particules	Matras + un filtre GFF pyrolysé
Oxydation	100 mL d'eau ultra-pure

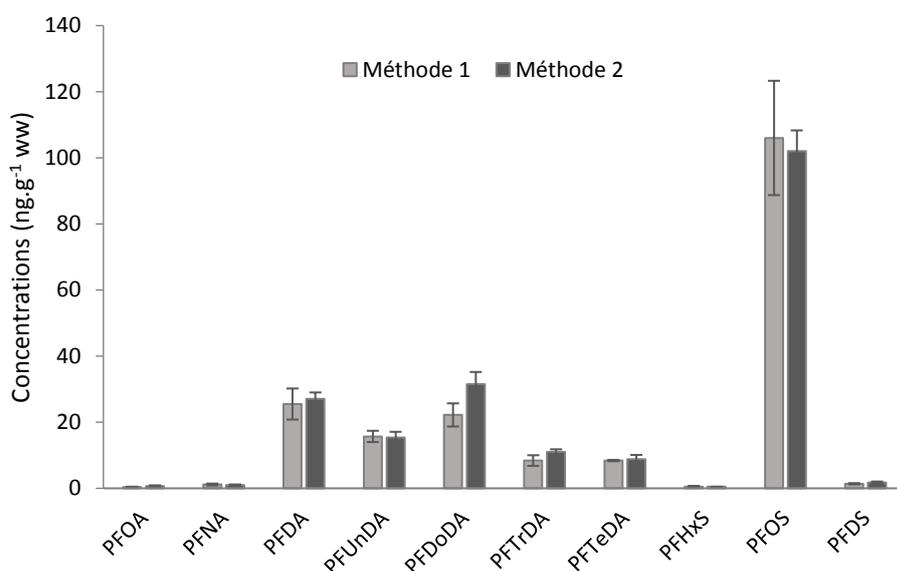
Tableau 24 : Quantités en PFAS (en ng) dans les blancs de protocole

	Protocole d'extraction des matrices aqueuses (n = 63)			Protocole des matrices solides (n = 41) (toutes matrices confondues)		
	Taux détection	min-max	moyenne ± écart type	Taux détection	min-max	moyenne ± écart type
PFBA	72	0.00-0.18	0.03 ± 0.03	100	0.02-0.21	0.07 ± 0.08
PFPeA	100	0.00-0.07	0.04 ± 0.02	100	0.00-0.09	0.03 ± 0.03
PFHxA	78	0.00-0.05	0.02 ± 0.01	39	0.01-0.15	0.03 ± 0.04
PFHpA	44	0.00-0.06	0.02 ± 0.02	56	0.00-0.03	0.01 ± 0.01
PFOA	78	0.01-0.05	0.03 ± 0.01	76	0.01-0.12	0.04 ± 0.03
PFNA	11	0.01-0.03	0.01 ± 0.01	29	0.00-0.06	0.02 ± 0.02
PFDA	95	0.00-0.07	0.04 ± 0.02	88	0.01-0.24	0.06 ± 0.06
PFUnDA	81	0.00-0.05	0.03 ± 0.01	78	0.01-0.06	0.03 ± 0.01
PFDoDA	9	0.00-0.04	0.02 ± 0.02	34	0.00-0.04	0.02 ± 0.01
PFTTrDA	0	nd	nd	12	0.00-0.02	0.01 ± 0.01
PFTeDA	0	nd	nd	17	0.00-0.02	0.02 ± 0.01
PFBS	53	0.00-0.03	0.01 ± 0.01	34	0.00-0.01	0.01 ± 0.00
PFHxS	28	0.00-0.03	0.01 ± 0.01	27	0.00-0.01	0.002 ± 0.002
PFHpS	0	nd	nd	0	nd	nd
L-PFOS	49	0.00-0.12	0.02 ± 0.03	54	0.00-0.08	0.01 ± 0.02
Br-PFOS	40	0.00-0.04	0.02 ± 0.01	49	0.01-0.04	0.02 ± 0.01
PFDS	0	nd	nd	0	nd	nd
4:2 FTSA	0	nd	nd	0	nd	nd
6:2 FTSA	39	0.00-0.07	0.01 ± 0.01	22	0.00-0.02	0.01 ± 0.01
8:2 FTS	0	nd	nd	0	nd	nd
10:2 FTSA	0	nd	nd	0	nd	nd
FOSA	81	0.00-0.03	0.01 ± 0.01	80	0.00-0.01	0.004 ± 0.003
N-MeFOSA	0	nd	nd	0	nd	nd
N-EtFOSA	0	nd	nd	0	nd	nd
FOSAA	0	nd	nd	0	nd	nd
N-MeFOSAA	0	nd	nd	0	nd	nd
N-EtFOSAA	0	nd	nd	0	nd	nd
6:2 diPAP	54	0.01-0.09	0.05 ± 0.02	46	0.01-0.16	0.06 ± 0.05
8:2 diPAP	18	0.00-0.09	0.04 ± 0.03	20	0.002-0.02	0.01 ± 0.01
HFPO-DA	0	nd	nd	0	nd	nd
NaDONA	0	nd	nd	0	nd	nd

### 9.2.2. Rendements

Des tests de rendements d'extraction pour déterminer les taux de récupération des analytes sont réalisés pour certaines séries d'échantillons en utilisant des matrices de référence auxquelles une quantité connue de PFAS est ajoutée au départ, les EI sont ajoutés en fin de procédure. Le type de matrice et les procédures sont indiqués en annexe de chacune des publications (publication n° 1, 2, 4 et 5). Dans le cas d'une matrice aqueuse, la procédure d'enrichissement est assez simple à mettre en œuvre : ajout d'un faible volume de solution de natifs de concentrations plus ou moins élevées selon le niveau désiré, puis homogénéisation. Dans le cas des matrices solides, l'enrichissement était réalisée une fois la prise d'essai pesée, l'homogénéisation de la contamination n'est quant à elle pas optimale.

Au cours de l'application de la méthode TOP sur des matrices solides, les étalons internes sont ajoutés après oxydation, ce qui implique que les pertes liées à l'extraction micro-onde, la purification sur graphite et la reconcentration (étapes antérieures à l'oxydation) ne sont pas considérées. Or, il est impératif de quantifier correctement les concentrations en PFAA qui permettent d'estimer par la suite la concentration totale de précurseurs. Ainsi, un test comparant la méthode d'extraction utilisée en analyse ciblée (méthode 1) et celle utilisée dans le cadre de la méthode TOP (méthode 2) a été réalisé en triplicat sur un échantillon de tissus de poissons (*S. cephalus* en provenance de la Verpillière). Les concentrations en PFAA sont comparées Figure 47. Celles obtenues avec la méthode 2 étaient corrigées par le rendement de procédure (donnés en annexe de la publication 5). Un bon accord était observé entre les deux méthodes pour les 10 composés détectés.



**Figure 47 : Comparaison des concentrations moyennes (n = 3) en PFAA dans les tissus de chevine obtenues avec la procédure d'extraction classique (méthode 1) et la procédure appliquée dans le cadre de la méthode TOP (méthode 2). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type.**

### 9.2.3. Fidélité

La fidélité est vérifiée pour chaque série d'échantillon par l'extraction d'une matrice de référence enrichie artificiellement en PFAS à une concentration connue. Les étalons internes sont ajoutés en début de procédure. La fidélité est calculée en faisant le rapport de la concentration expérimentale (mesurée) sur la concentration théorique multipliée par 100. La description des matrices utilisées, les niveaux de dopage et les valeurs de fidélité sont évoqués dans chacun des chapitres de résultats, un bilan des valeurs pour l'extraction des matrices aqueuses, des particules et des tissus d'organismes est fourni dans le Tableau 25. Sur l'ensemble des procédures, la fidélité était toujours comprise entre 80 et 120 % excepté pour les composés non quantifiés avec leur isotopologue : cas du PFHpS, 4:2 FTSA, 8:2 FTSA, 10:2 FTSA et du 8:2 diPAP. Ainsi, lorsque la valeur moyenne est en

dehors de l'intervalle 80-120, les concentrations sont corrigées en appliquant la formule suivante :  $C_{\text{corrigée}} = C \times (1 + (100 - \text{Fidélité})/100)$ . Lorsque le 8:2 diPAP est détecté, la valeur de la concentration est donnée à titre indicatif. En effet, pour ce composé la valeur de la fidélité s'éloigne fortement de 130 % et est extrêmement variable d'une série à l'autre (> 50 %). Ceci indique que pour ce composé, l'achat d'un homologue marqué par un isotope pourrait être essentiel pour améliorer les performances de quantification.

Tableau 25 : Valeurs moyennes de fidélité ( $\pm$  l'écart type)

	Extraction des matrices aqueuses	Extraction des particules	Extraction des tissus d'organismes
	Eau vittel dopée à 10 ng.L <sup>-1</sup>	Sable de Fontainebleau dopé à 5 ng.g <sup>-1</sup>	Tissus de poisson dopés à 5 ng.g <sup>-1</sup>
Réplicats	38	14	15
PFBA	96 ± 9	103 ± 8	94 ± 10
PFPeA	101 ± 8	99 ± 7	113 ± 6
PFHxA	103 ± 7	105 ± 6	94 ± 4
PFHpA	106 ± 11	102 ± 7	93 ± 5
PFOA	103 ± 9	106 ± 8	95 ± 6
PFNA	91 ± 10	96 ± 5	89 ± 7
PFDA	107 ± 10	106 ± 7	103 ± 7
PFUnA	111 ± 14	100 ± 10	103 ± 6
PFDoDA	116 ± 12	107 ± 11	102 ± 3
PFTrDA	112 ± 14	103 ± 12	110 ± 30
PFTeDA	111 ± 11	107 ± 12	107 ± 9
PFBS	109 ± 9	115 ± 13	67 ± 8
PFHxS	108 ± 7	112 ± 10	66 ± 9
PFHpS	140 ± 13	117 ± 16	100 ± 6
PFOS	111 ± 10	115 ± 14	101 ± 10
PFDS	81 ± 18	100 ± 7	91 ± 5
4:2 FTSA	79 ± 26	100 ± 15	80 ± 5
6:2 FTSA	110 ± 7	105 ± 9	108 ± 8
8:2 FTSA	80 ± 12	77 ± 10	134 ± 14
10:2 FTSA	49 ± 8	69 ± 22	79 ± 3
FOSA	95 ± 19	101 ± 10	102 ± 7
N-MeFOSA	98 ± 5	93 ± 2	92 ± 11
N-EtFOSA	94 ± 7	89 ± 4	95 ± 8
FOSAA	103 ± 12	85 ± 14	104 ± 7
N-MeFOSAA	89 ± 16	97 ± 4	102 ± 9
N-EtFOSAA	92 ± 12	95 ± 22	80 ± 12
6:2 diPAP	102 ± 18	107 ± 18	100 ± 9
8:2 diPAP	197 ± 102	123 ± 36	14 ± 5
HFPO-DA	99 ± 2	95 ± 13	112 ± 2
ADONA	94 ± 5	104 ± 6	114 ± 3

9.2.4. Matrice de référence certifiée

Une autre méthode permettant l'évaluation de la justesse des procédures analytiques consiste à utiliser des matrices de référence pour lesquelles les valeurs de concentrations théoriques sont données par une référence extérieure au laboratoire. Dans ces travaux de thèse, une matrice de référence a été utilisée pour évaluer la justesse de la procédure d'extraction du biote : la SRM 1947 (tissus de poissons du Lac Michigan). Cette matrice a été lyophilisée : taux d'humidité  $\approx$  72-73% en accord avec la valeur de référence à 72 %. L'extraction est réalisée en utilisant le protocole classiquement appliqué au biote avec une prise d'essai de 250 mg et ajout des étalons internes au départ. La justesse est calculée par le rapport de la concentration expérimentale sur la concentration de référence (méthode NIST, Reiner et al., 2012) multiplié par 100. La justesse moyenne ( $n = 6$ ) était comprise entre 80 et 120 % ce qui indique une bonne adéquation des concentrations obtenues dans cette thèse avec les valeurs certifiées (Figure 48).

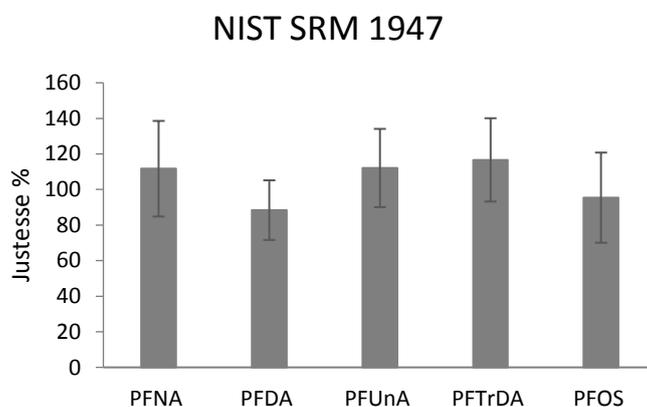


Figure 48 : Illustration des performances de quantification (justesse) obtenues lors de l'analyse de la matrice de référence NIST SRM 1947 (les barres d'erreur correspondent aux écarts types sur les 6 réplicats).

9.2.5. Limites de détection et quantification

Les limites de détection et de quantification de procédure tiennent compte des rendements de manipulation et des effets matriciels. Plusieurs méthodes de calcul ont été adoptées :

- si l'analyte est présent dans les blancs de protocole, la limite de détection (ou de « reporting ») est déterminée à partir de l'écart type sur les blancs multiplié par le coefficient de student  $t_{n-1, \alpha}$  où  $n$  et  $\alpha$  correspondent respectivement au nombre de réplicats et à un risque de 5 % (Muir et Sverko, 2006);
- si l'analyte n'est pas détecté dans les blancs de protocole mais qu'il est détecté dans les échantillons, la limite de détection est déterminée à partir du rapport S/N (= 3) de l'analyte dans un échantillon réel ;

- si l'analyte n'est ni détecté dans les blancs de protocole, ni dans les échantillons, la limite de détection est déterminée à partir du rapport S/N (=3) de l'analyte dans une matrice dopée (à 10 ng.L<sup>-1</sup> ou 5 ng.g<sup>-1</sup>).

Lorsque plusieurs valeurs étaient obtenues, la plus sévère a été choisie (i.e. la plus élevée). La limite de quantification était ensuite calculée en multipliant la limite de détection par 10/3 (en d'autres termes elle correspond à S/N de 10).



# CHAPITRE III: développement d'un échantillonneur passif

---

**Publication n°1: Development and optimisation of a Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) for the poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) analysis in water: laboratory and *in situ* experiments**

***Annexes p 297-307***



## **Publication n°1: Development and optimisation of a Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) for the poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) analysis in water: laboratory and *in situ* experiments**

Caroline Simonnet-Laprade<sup>1</sup>, Gabriel Munoz<sup>1</sup>, Nathalie Tapie<sup>1</sup>, Patrick Pardon<sup>2</sup>, Pierre Labadie<sup>2</sup>, Hélène Budzinski<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>2</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

\* helene.budzinski@u-bordeaux.fr

### **Abstract**

Recent works have been focused on the development and application of the POCIS for PFAS sampling in water, using different configurations of this tool. The present study proposes an adoption of a novel POCIS configuration starting from a laboratory comparison of 6 selected configuration combining the Strata X-AW, Oasis HLB or PSA Bondelut sorbent with Polyether Sulfone (PES) or Nylon membranes (0.1  $\mu\text{m}$  of porosity, 90 mm of diameter). Only the X-AW sorbent accumulates 12/12 target PFASs. Uptake kinetics over 15 days in controlled conditions depend on the compound but also on the configuration: observation of a lag-effect for PFOS and long-chain carboxylates with PES-samplers, rapid equilibrium for the short-chains carboxylates (PFBA and PFPeA), less long linear period with X-AW-samplers (5-8 days) than with HLB-samplers (8-15 days). A particular focus on the membrane compartment showed a higher affinity of PFASs for PES material than Nylon membranes, increasing with the chain length and was higher for sulfonates than carboxylates. These results explained the lag-effect of PFOS for PES-samplers and compromise the sampling rates ( $R_s$ ) calculation.  $R_s$  were in the range 0.07-0.61  $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$  with higher values for the X-AW/PES sampler. X-AW/Nylon sampler allowed to extrapolate  $R_s$  for a larger number of PFASs. So that, this configuration was then calibrated in a peri-urban river over 5 days to extend the list of targeted PFASs ( $n = 25$ ), and was compared to the Pharm (HLB/PES)-POCIS. A poor compound-dependent influence of environmental parameters ( $R_s = 0.04$ - $0.27 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ ) was observed on  $R_s$ . Finally, an *in situ* performance assessment over 7 days showed a good agreement between water concentrations extrapolated from grab samples and X-AW-Nylon sampler whereas the Pharm-POCIS seemed to be less robust in change of environmental conditions.

## 1. Introduction:

The issue of aquatic ecosystem contamination by the poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) has been increasingly well documented, in particular for two subgroups, the perfluoroalkyl sulfonic (PFASs) and carboxylic (PFCAs) acids. These compounds generated a growing interest in the early 2000s because of their persistence, their global environmental presence (Butt et al., 2010; Giesy and Kannan, 2001), their bioaccumulation potential (Kannan et al., 2001) and the toxicity of some of them (Lau et al., 2007). They are introduced in surface waters by multiple direct or indirect contamination sources: waste water treatment plants, industrial effluents, urban runoff, atmospheric deposition, degradation of precursors (Ahrens et al., 2009; Furl et al., 2011). Therefore, they are ubiquitous but are often present at ultra-trace levels (Benskin et al., 2012; Ahrens, 2011; Zareitalabad et al., 2013). In 2013, the European Water Framework included the perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts in the priority substances list, defining very low Environmental Quality Standards (EQS = 0.65 and 0.13 ng.L<sup>-1</sup> for inland and other surface waters, respectively) (Directive 2013/39/UE). Thus, there is a need for sensitive analytical methods allowing for the PFAS environmental monitoring at such low levels.

Passive sampling is proposed as a global option to the classical grab or automatic samplers. This approach allows to improve the analytical method sensitivity and the temporal representativeness of contamination assessment by the estimation of Time-Weighted Average water concentrations (TWAc) (Vrana et al., 2005; Munaron et al., 2012). Among the existing tools, the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) was developed by Alvarez (Alvarez et al., 2004) for polar organic pollutants which log  $K_{ow}$  in the range 1–4. The quantitative application of the POCIS requires rigorous development process to calibrate the tool and to calculate the sampling rates  $R_s$  for each compound. Its adjustable configuration enables a selective sampling of chemicals. For instance, the Pharm-POCIS (Oasis HLB sorbent enclosed by two Polyethersulfone (PES) membranes) and Pest-POCIS (triphasic sorbent mixture of Isolute ENV+, Amborsorb 1500 and S-X3 Bio Beads enclosed by two PES membranes) configurations were adjusted for pharmaceuticals and polar pesticides respectively (Alvarez et al., 2004; Charlestra et al., 2012; Mazzella et al., 2007). Since 2012, a few studies only have addressed the suitability of POCIS for PFAS sampling. Fedorova et al. (2013) calibrated the two above mentioned POCIS configurations in a waste water treatment plant effluent, providing evidence of the uptake capacity of such samplers for 10 out of the 15 PFASs detected by grab sampling. However, the observed uptake kinetics did not allow the calculation of the sampling rates for all these PFASs. Kaserzon et al. (2012) developed a POCIS-like sampler based on the anion exchanger strata X-AW sorbent classically used for the PFAS extraction from water samples. They determined sampling rates for 10 PFASs, under various water flow rates (Kaserzon et al., 2013). In addition, they showed that, compared with the Oasis HLB phase, the Strata X-AW sorbent allowed to sample a wider list of PFASs than Oasis HLB sorbent, although the latter exhibited a higher accumulation capacity.

The present work aimed at providing further insight onto the processes that govern the diffusion of PFASs in POCIS samplers. Initially, several combinations of sorbent and membranes were investigated under controlled conditions for 12 PFASs (8 PFCAs and 3 PFASs) over a 7-day period. Then, PFASs

uptake kinetics were studied in the laboratory over 15 days for 4 different POCIS settings, so as to evaluate their performance and to select the most relevant configurations. Finally, a field-based calibration was performed in a small urban river to investigate the influence of environmental parameters on sampling rate values for the configuration allowing the retention of the largest number of compounds. The Pharm-POCIS, currently used in numerous multi-residue studies (Alvarez et al., 2005; Munaron et al., 2012; Gonzalez-Rey et al., 2015), was also deployed in parallel to increase its scope of application. This will allow to integrate the PFAS class in environmental monitoring based on Pharm-POCIS exposure. Both samplers were exposed for 7 days in the same river to evaluate their reliability for TWAc measurements.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

For the laboratory calibration experiments, 12 PFASs were selected. A working solution ( $7 \text{ mg.L}^{-1}$ ) was prepared in methanol (MeOH) for each compound, using pure individual compounds (95-99 % of purity) for PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFUnDA, PFDoDA and PFHxS (linear isomers) and a mixture of both linear and branched isomers of PFOS (98 % of purity) (see Table S1 in the supplementary information (SI) for acronym definition). Compounds were purchased from Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France).

For the *in situ* experiments, 25 PFASs were analysed in grab samples and passive sampler extracts (Table S1). A solution containing 11 PFCAs ( $\text{C}_4$ - $\text{C}_{14}$ ), 5 PFSA ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_{6-8}$ ,  $\text{C}_{10}$ ), 3 perfluorooctane sulfonamide derivatives (FOSA, N-MeFOSA and N-EtFOSA), 2 sulfonamido-acetic acids (N-MeFOSAA and N-EtFOSAA), 3 fluorotelomer sulfonates (4:2 FTSA, 6:2 FTSA and 8:2 FTSA) was prepared in methanol (at  $40 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ) with several certified solutions acquired from Wellington Laboratories (via BCP Instruments, Irigny, France). A solution mixture ( $130 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ) of isotopically labelled compounds (listed in Table S2) was prepared in methanol with individual solutions purchased from Wellington Laboratories.

HPLC-grade methanol (MeOH) and acetonitrile (ACN) were purchased from J.T. Baker (Atlantic Labo, Bruges, France). Dichloromethane (DCM) was purchased from Fisher (Illkrich, France). Ultrapure water was produced with a Millipore Elise 10 system fitted with an EDS Pak polisher. Ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (28-30%  $\text{NH}_3$  basis) and ammonium acetate ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) were both purchased from Sigma-Aldrich.

### 2.2. Passive samplers

Six POCIS configurations were studied, each being composed of 0.2 g of sorbent enclosed by either PES or Nylon membranes. Strata X-AW (surface area:  $822 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , particle size:  $30 \text{ } \mu\text{m}$  and porosity:  $85 \text{ \AA}$ ), Oasis HLB (surface area:  $810 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , particle size:  $60 \text{ } \mu\text{m}$ , porosity:  $80 \text{ \AA}$ ) and Bondelut PSA (surface

area: 472 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, particle size: 54 µm, porosity: 75 Å) sorbents were purchased from Phenomenex, Waters and Agilent, respectively. PES and Nylon membranes (porosity: 0.1 µm and diameter: 90 mm) were respectively purchased from Pall Corporation and Advantec.

Before use, the Strata X-AW and Bond Elut PSA sorbents were washed twice with MeOH containing 0.1 % NH<sub>4</sub>OH (v/v). Oasis HLB sorbent was rinsed with MeOH, MeOH/DCM (v/v, 50/50) and DCM. Membranes were cleaned thrice 15 min with MeOH and dried. The samplers were then packed individually in crimped plastic pocket and stored in the freezer (-4°C) until deployment. For the sake of clarity, the configurations are named as follows (Sorbent/membrane): X-AW/PES, X-AW/Nylon, HLB/PES, HLB/Nylon, PSA/HLB and PSA/Nylon.

### 2.3. Laboratory optimization

**Table 1: Physical, chemical and hydrological conditions for the laboratory and in situ experiments.**

	Laboratory calibration (mean ± std deviation)	<i>In situ</i> calibration (mean ± std deviation)	Performance Evaluation (mean ± std deviation)
Replicates	16	16	4
Matrix	Tap water	River water	River water
Temperature (°C)	18.9 ± 0.7	7.2 ± 1.2	14.7 ± 0.8
pH	8.4 ± 0.1	6.8 ± 0.1	7.4 ± 0.1
Conductivity (µS.cm <sup>-2</sup> )	392 ± 3	298 ± 32	360 ± 15
Water flow (m.s <sup>-1</sup> )	0.015	0.43 ± 0.12	0.17 ± 0.21

A continuous flow design was implemented with four 27 L-glass aquaria. Each tank was continuously supplied with tap water with flow renewal of 6.25 mL.min<sup>-1</sup> (equivalent to a renewal rate of 33 % per day). At the beginning of the experiment, each tank was spiked with the working solution (12 PFASs), yielding a nominal concentration of approximately 500 ng.L<sup>-1</sup>. Then, a continuous inflow of this solution was supplied to the tank using a multi-syringe pump. A grab water sample (50 mL) from each aquarium was daily collected in 50 mL polypropylene bottle and 0.5 mL were transferred in high density polyethylene injection vial and stored frozen for PFAS analysis. Water was stirred at 45 rpm, corresponding to a 1.5 cm.s<sup>-1</sup> linear water velocity (Wund, 2013) and three POCIS-holder devices were installed in each aquarium (i.e. 9 POCIS could be deployed simultaneously in each tank). Physico-chemical parameters (temperature, conductivity, pH) were measured every day with a multi-parameters probe to characterize the water (Table 1).

In a first experiment, the six configurations were exposed in triplicate during seven days. In a second one, the X-AW/PES, X-AW/Nylon, HLB/PES and HLB/Nylon were exposed in separate tanks under similar exposure conditions, during 1/2, 1, 2, 3, 5, 8, 10 and 15 days. Three replicates samplers were deployed for each exposure time to evaluate repeatability and the number of simultaneously immersed POCIS was kept constant (n = 9). The total duration of the experiment was of 15 days and POCIS were exposed alternately as shown in Figure S1. Besides sorbents, membranes were analysed to understand PFAS diffusion process.

#### 2.4. In situ calibration and performance assessment

In January 2015, both the X-AW/Nylon and the Pharm-POCIS (HLB/PES) samplers were deployed in a small river, the Jalle de Blanquefort, located nearby Bordeaux, in the South-West of France. This river receives industrial, urban and rural inputs. The study site is situated approximately 4 km downstream of a wastewater treatment plant and 500 m downstream of an urban stormwater outfall, identified as potential PFAS sources.

For the calibration experiment, samplers were deployed for 1, 3, and 5 days (one triplicate per cage). 24-h time-dependant composite water samples were collected every day in HDPE bottles with a refrigerated (4 °C) automatic sampler (ISCO Avalanche) and filtered in the laboratory on glass fiber filters with a size porosity of 0.7 µm (purchased from Xilab, Bruges, France). Physical and chemical parameters (pH, temperature and conductivity) and the water velocity were measured daily with a multi-parameters probe and a current meter respectively (Table 1).

For the field performance assessment, the X-AW/Nylon sampler and the Pharm-POCIS were deployed (n=3) in cages about 2 km downstream the previous site in the same river during 7 days (in May 2015). Grab water samples were collected at T0, T2, T5 and T7. Physical and chemical parameters as well as the water velocity are reported in Table 1.

#### 2.5. Extraction procedures

Following the internal standard addition (2.5 ng each), the grab water samples of laboratory experiment (0.5 mL) were analysed by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) using a direct injection method. The river water samples (500 mL) were extracted on Strata X-AW SPE cartridges (6 mL, 200 mg, purchased from Phenomenex) as described by Munoz et al. (2015) prior to LC-MS/MS analysis.

POCIS were disassembled in the lab. The sorbent was transferred with mineral water (Vittel, France) into a glass cartridge (between two Teflon® Frits purchased from SUPELCO) and dried under vacuum for about one hour. The elution protocol was adapted for each sorbent (analytical performances are detailed in the QA/QC section). The Strata X-AW and PSA sorbents were eluted twice with 4 mL of MeOH with 0.2 % NH<sub>4</sub>OH (28-30 %). The Oasis HLB sorbent was eluted with 5 mL MeOH, 5 mL of MeOH/DCM (50:50, v:v) and 5 mL of DCM. After internal standard addition (≈ 2 ng), the extracts were reduced under a gentle stream nitrogen until 500 µL.

The two membranes of each POCIS were rinsed with approximately 10 mL of mineral water (Vittel, France), transferred into a glass vial and spiked with a solution of internal standards (≈ 2 ng). PFASs were extracted three times 20 min in an ultrasonic bath with MeOH (7 mL); extracts were combined and reduced until 0.5 mL under a gentle nitrogen flow.

## 2.6. PFAS analysis

PFASs were analysed by LC (Agilent 1200 LC system, Agilent technologies, Massy, France), coupled with a triple quadrupole mass spectrometer (Agilent 6490). Injection volume was 5  $\mu\text{L}$  except for spiked tap water (20  $\mu\text{L}$ ). Analytes were separated on a C18 Zorbax Eclipse Plus column (2.1  $\times$  100 mm, 1.8  $\mu\text{m}$  particle size); mobile phase solvents were using ultra-pure water with 2 mM of ammonium acetate and a binary mixture of ACN/Ultra-pure water (95:5, v:v) with 2 mM of ammonium acetate, at a flow rate of 0.5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . The electrospray ionization (ESI) source was operated in negative ion mode and the analyser operated in a multiple-reaction monitoring (MRM) (Table S3). The PFAS identification and quantification were realised by isotopic dilution and comparison with reference solutions of increasing native concentrations (0.1-10  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  of MeOH).

## 2.7. QA/QC

Procedural blanks were analysed with each batch of samples and consisted of Vittel mineral water, empty glass cartridges fitted two frits and MeOH, for water, sorbent and membrane samples, respectively. The PFAS amounts in these blanks are shown in Table S4. Trace levels (< 80 pg) of PFOA, PFDA, PFUnDA, PFHxS, L-PFOS, R-PFOS and FOSA were quantified in at least one blank while PFPeA levels reach nearly 190 pg.

Unexposed POCIS were employed as controls to evaluate the extent of contamination during POCIS assembling, transport to field study sites and analysis. PFAS amounts determined in these controls (Table S5) were subtracted from those found in samplers.

For each matrix, recoveries were determined on spiked samples (Vittel water, clean sorbent, and clean membranes). Mean recoveries ranged between  $93 \pm 3 \%$  and  $125 \pm 9 \%$  for water samples, between  $83 \pm 20 \%$  and  $126 \pm 31 \%$  for POCIS (except 4:2-FTSA and 8:2-FTSA for which mean recoveries exceed 130 %) (Table S6). For Nylon membranes, recoveries ranged between  $64 \pm 11 \%$  and  $99 \pm 11 \%$ . However, they were lower (46-96 %) and more variable (RSD up to 56%) for the PES membranes, in particular for PFASs.

Limits of detection (LOD) were determined as described in Munoz and al. (2015). Briefly, for analytes detected in blanks, limits of detection (LODs) were set as the standard deviation of blanks corrected by the  $t_{n-1,95}$  student coefficient, n being the number of blank replicates. Otherwise, LODs were derived from the signal-to-noise ratio (SNR) observed in low-contaminated samples or in spiked blank samples. They were in the range 3.3 and 55  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  for tap water, 0.001 and 0.19  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  for the river water, 0.001 and 0.27  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  for the POCIS sorbent and 0.001 and 0.18  $\text{ng}/\text{pair}$  of membranes (Table S7). Limits of quantification were set at three times LODs.

## 2.8. Data analysis

Considering isotropic exchanges between the POCIS and the surrounding water, the accumulation kinetics of a pollutant in the sorbent can follow a first-order kinetic model (equation 1) (Alvarez et al., 2004).

$$C_s = C_w \cdot K_{sw} \cdot [1 - e^{-k_e \cdot t}] \quad (1)$$

Where  $C_s$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and  $C_w$  ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) are respectively the sorbent concentration and the mean water concentration of the analyte,  $K_{sw}$  ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ) the sorbent-water partition coefficient,  $k_e$  ( $\text{d}^{-1}$ ) the elimination rate constant and  $t$  (d) the exposure time.

For each exposure duration, the concentration factor  $C_f$  ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ) is calculated as the ratio between  $C_s$  and  $C_w$  (equation 2):

$$C_f = \frac{C_s}{C_w} = K_{sw} \cdot [1 - e^{-k_e \cdot t}] \quad (2)$$

During the initial period of exposure, the uptake rate is significantly higher than the elimination rate and uptake can be assumed to be linear (equation 3). Thus, the sampler may be used under an integrative regime over an optimal period ( $t_{1/2}$ , the half-time to equilibrium) calculated using the equation 4:

$$C_f = k_u \cdot t \quad (3)$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_e \quad (4)$$

In this case, the sampling rate may be calculated from  $k_u$ , corresponding to the slope of the regression of the concentration factor in function of the exposure period, and the sorbent mass ( $M_s$ ) as follows:

$$R_s = k_u \times M_s \quad (5)$$

Finally, the Time Water Average concentration ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) can be obtained by measuring the concentration in the sorbent and applying the equation 6:

$$TWA = \frac{C_s \times M_s}{R_s \times t} \quad (6)$$

### 3. Results and discussion

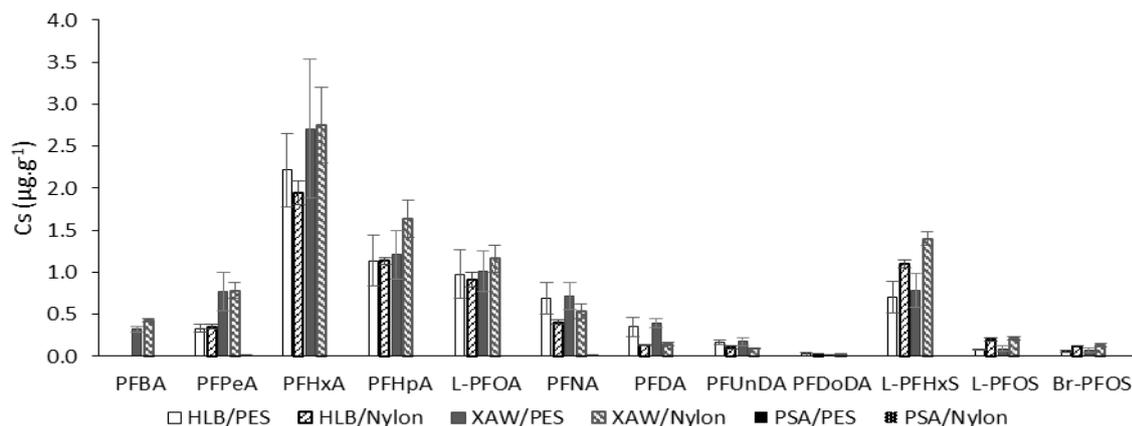
#### 3.1. Laboratory experiments

##### 3.1.1. Selection of relevant POCIS designs

During the laboratory experiments, PFAS concentrations (52.7-599 ng.L<sup>-1</sup>) in water were stable over 15 days with a variation coefficient below 50 %, except for the longest chains PFNA, PFDA, PFUnDA and PFDoDA (Table S8). For the latter, concentrations were widely below the target concentration of 500 ng.L<sup>-1</sup>. It is probably the consequence of their sorption on the glass walls. Indeed, PFAS solubility decreases and on the contrary their sorption coefficient  $K_d$  increases with the perfluoroalkyl chain length (Labadie and Chevreuil, 2011). Because of the very low stability of PFUnDA and PFDoDA in water, these compounds will not be discussed for the further laboratory experiment.

PFAS accumulation in the three sorbents was compared over the 7 days. The concentrations are presented in the Figure 1. Only the Strata X-AW sorbent accumulate 12/12 PFASs with mean concentrations ranging from 0.01 to 2.75  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  for both configurations (with PES and Nylon membranes). Oasis HLB sorbent does not accumulate the shortest perfluoroalkyl carboxylates PFBA ( $C_s < \text{LOD}$ ). Mean concentrations in HLB sorbent range from 0.03 to 2.22  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . They are similar to the concentrations in X-AW sorbent for the moderate chains but lower for the shortest PFPeA and PFHxA. These results tend to support the hypothesis of Kaserzon et al. (2012) and indicate the importance of ionic interactions for the retention of the shortest-chain PFCA while hydrophobic interactions allow the retention of PFAA with more than 4 perfluorinated carbon atoms. The results show also that PSA Bondelut does not accumulate the 12 PFASs despite the presence of ionic secondary and primary amine functional groups (concentrations below or closed the detection limits). But, the alkyl side chains on the amino moiety of PSA sorbent decreases the polarity of these groups and could be play a role on the ionic interaction with the PFASs. Moreover, these results show that silica support of the PSA sorbent does not interfere with PFAS probably because of the absence of hydrophobic group.

No significant difference is observed between the PES and Nylon samplers with regard to  $C_s$  (Figure 1), except for PFHxS and the both isomers of PFOS. For the latter, the concentrations is two time higher in Nylon-samplers than PES-samplers suggesting a compound-dependent influence of the kind of membrane support. The role of membranes in the PFAS diffusion is discussed in the following experiment with the support of measured PFAS quantities in these ones.



**Figure 1: Mean PFAS concentrations (n = 3) in the receiving phase after 7 days of exposure during the laboratory preliminary test. The error bars indicate the standard deviation.**

### 3.1.2. PFAS uptake kinetics and configuration influence

PFAS uptake kinetics in X-AW/PES, X-AW/Nylon, HLB/PES and HLB/Nylon samplers were investigated over 15 days. PFAS concentrations in water are ranged between 60 ng.L<sup>-1</sup> (Br-PFOS) and 463 ng.L<sup>-1</sup> with a variability lower than < 50 % (Table S9). Several behaviours are observed according to the configuration and also the compound (Figure 2). In case of moderate chains PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA and PFHxS, the uptake kinetic follows a linear accumulation over 15 days for both HLB-samplers. Similar cases have been reported in the literature for numerous organic pollutants such as pesticides, herbicides or pharmaceuticals (Mazzella et al., 2007; Togola and Budzinski, 2007; Bailly et al., 2013) with the HLB/PES-sampler. With the X-AW sorbent, for which the highest PFAS amounts were measured over 15 days, curvilinear uptake testifies that linear period is exceeded (T<sub>1/2</sub> = 5-8 days) (Table S9). Similar results have been reported with the X-AW/PES-POCIS-like sampler developed by Kaserzon et al. (2012). The authors noted linear period inferior to a week except for the PFOA (t<sup>1/2</sup> = 13 days) under flow velocity conditions (0.1 m.s<sup>-1</sup>) similar to this study. Faster accumulation of PFASs in PES-samplers (< 5 days to 15 days) than Nylon-samplers (5 days to 15 days) is observed especially with the X-AW sorbent. As a consequence, accumulated amounts after 15 days of exposure are higher in X-AW/PES sampler than in X-AW/Nylon sampler (Table S9).

The shortest chains PFBA and PFPeA are not or little accumulated in HLB sampler even after 15 days of exposure (mean PFPeA C<sub>s</sub> = 0.03 µg.g<sup>-1</sup>), and the sorbent-water balance is rapidly reached for X-AW-sampler (t<sup>1/2</sup> < 1 day) with low final concentrations (mean C<sub>s</sub> ranged 0.1 to 1.1 µg.g<sup>-1</sup> for the both compounds). A slight burst-effect is observed for PFPeA with the X-AW-sampler. This behaviour was widely reported by Belles et al. (2014) with POCIS-Nylon for polar pesticides and pharmaceuticals and it is induced by a quick compound diffusion across the membranes.

For both isomers of PFOS, a lag-effect is observed with the PES-sampler (sorbent concentrations inferior to LOD for the first exposure times) and not with Nylon-samplers or with PES membranes of

higher porosity (0.45  $\mu\text{m}$ ) (Kaserzon et al., 2012). This behaviour has already been reported by Harman et al. (2008) for moderate polar organic chemicals ( $\log K_{ow} > 3.1$ ) with PES membranes. It is induced by a high membrane-compound affinity delaying the diffusion to the sorbent.

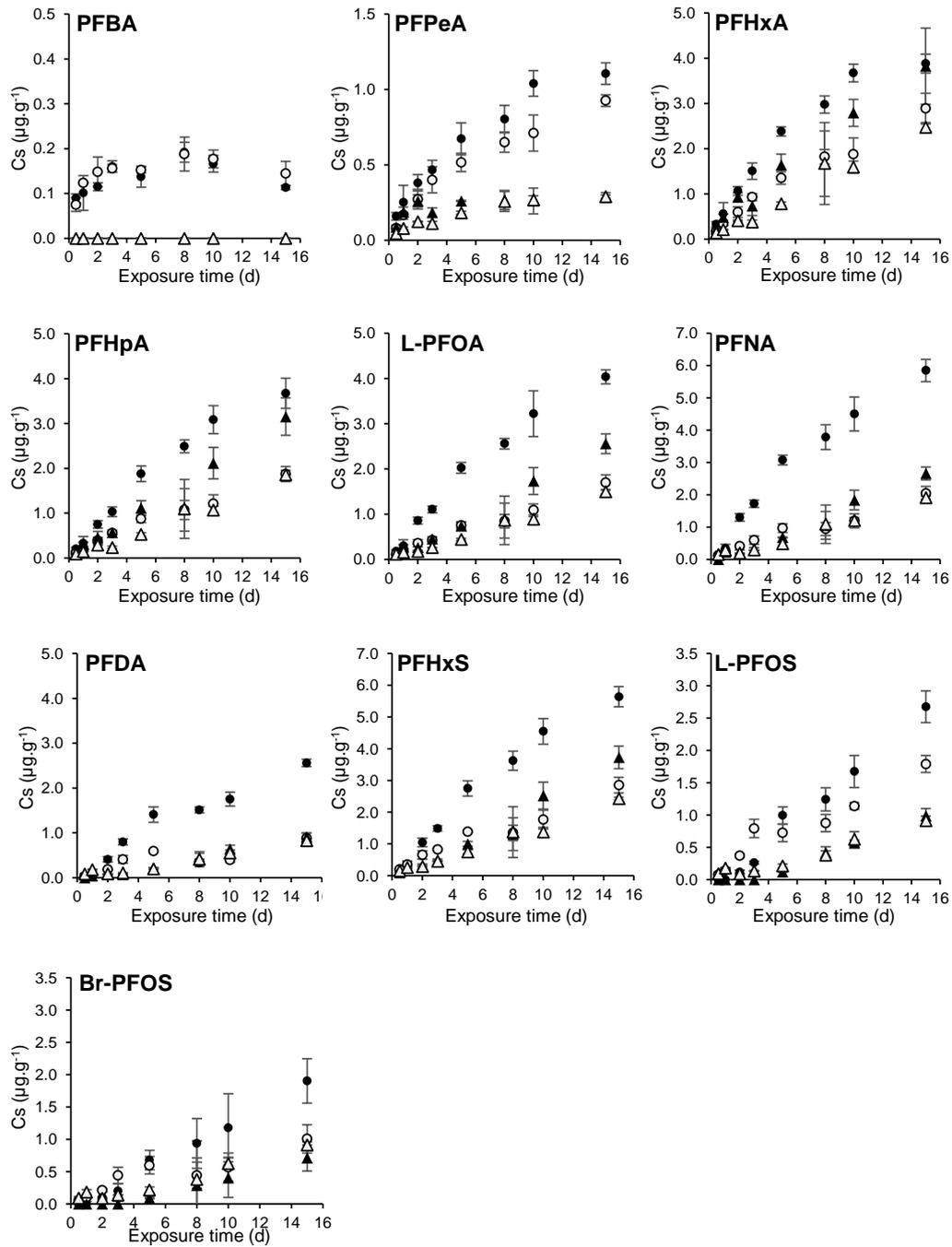


Figure 2: PFAS uptake kinetics in controlled laboratory conditions according to the configurations (X-AW/PES (black circle), X-AW/Nylon (empty circle), HLB/PES (black triangle), HLB/Nylon (empty triangle)).

3.1.1. A focus on the membrane role

To provide additional details and knowledge about the PFAS uptake kinetic, the membranes of each sampler were analysed. PFAS accumulation in membranes according to the time are shown in Figure 3 for C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> PFCA, PFHxS and L-PFOS (mean amounts in membranes for 1, 8 and 15 days of exposure are provided in Table S10). The results show that PES membranes accumulate higher PFAS amounts than Nylon membranes at each exposure time. For example, particularly high levels of 790, 700 and 159.7 ng/ pair of membranes are measured in the PES membranes over 15 days for Br-PFOS, L-PFOS and PFHxS, respectively. In Nylon membranes, these amounts do not exceed a mean value of 45 ng/ pair of membranes.

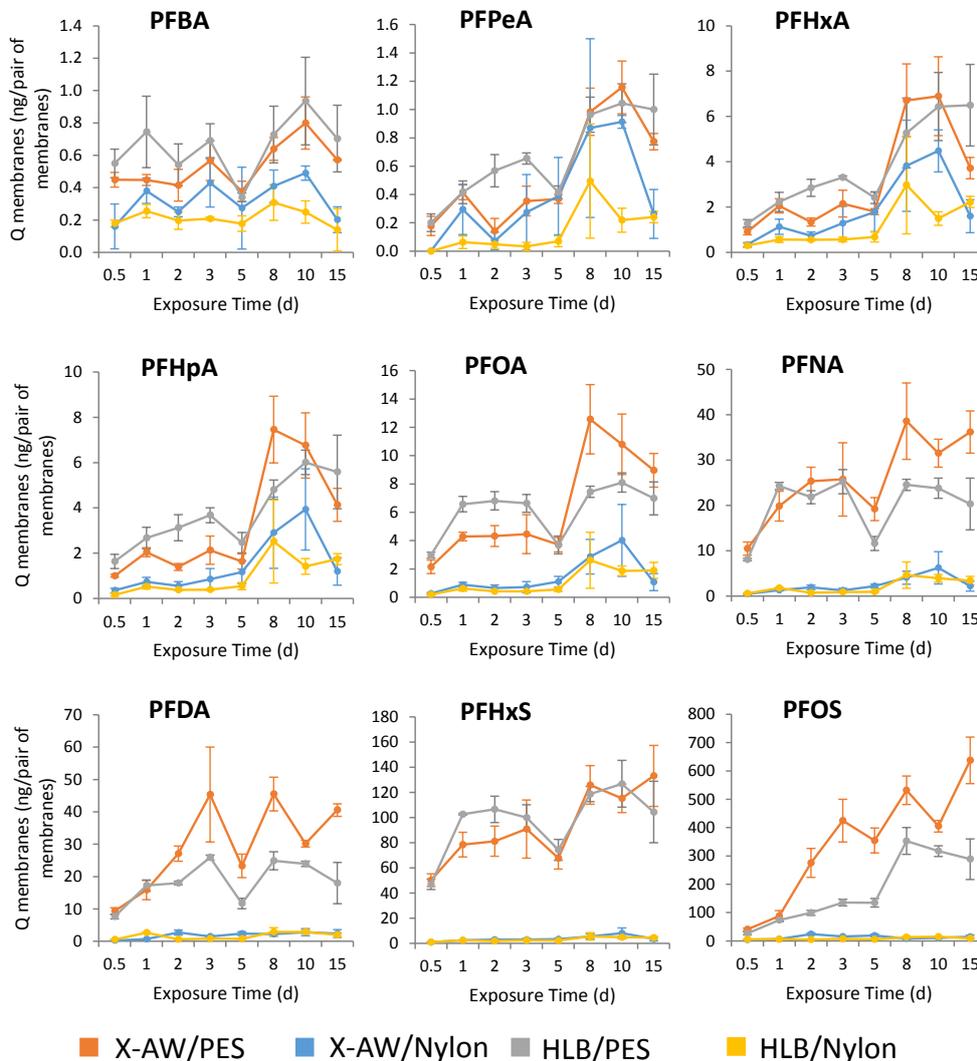
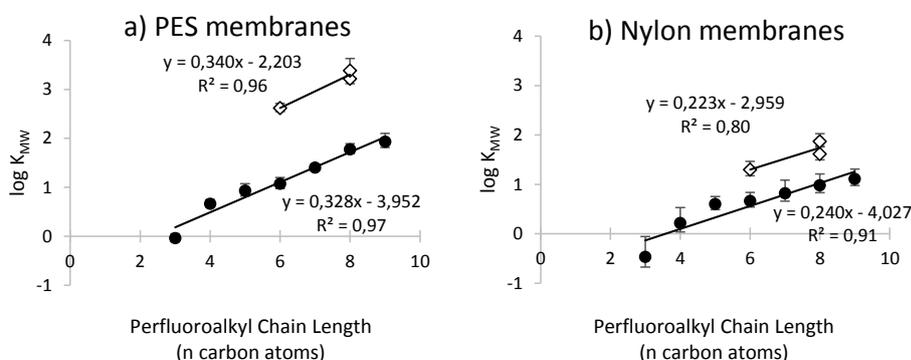


Figure 3: Accumulation of PFASs in membranes according to the time (d) during the laboratory calibration. Orange, blue, Mean amounts (n=3) are expressed in ng per pair of membranes, error bars correspond to the standard deviation.

The relative proportion of L-PFOS in the membranes compared to the total amount (membranes + phase) accumulated in the PES-samplers gets to 99 % at 1 day (against 57 % with Nylon membranes) explaining the delay of accumulation in the sorbent for tools with PES membranes (Figure S2). For the same perfluoroalkyl chain length, the amounts and proportion of carboxylates (e.g. PFNA) in PES membranes are lower (e.g. 30 – 40 %) than for sulfonates (Figure S2) but again higher than in the Nylon membranes (inferior to 5 %).

Moreover, for almost all the PFASs, amounts in membranes reach a maximum after 8 days. As similar PFAS amounts in the membrane compartment are measured between 8 and 15 days of exposure, we hypothesize the membrane-water balance has been already reached at 15 days. Thus, an estimation of the membrane-water partition coefficient  $K_{mw}$  (L of water per volume of membranes) was calculated as the ratio between the  $Q_m$  at 15 days normalized by the membrane volume (ng per volume of membrane) and the mean water concentration. The volume of PES and Nylon membrane is calculated as Vermeirssen et al. (2012) in considering the diameter ( $d = 90$  mm for both) and the thickness (132 and 65  $\mu\text{m}$  respectively) of membranes ( $V_{\text{membrane}} = \pi \times r^2 \times \text{thickness}$ ). A good positive correlation ( $R^2 > 0.8$ ) between  $\log K_{mw}$  and the number of perfluorinated carbon atoms is found with the two kinds of membrane (Figure 4). The slope and intercept of the regression is higher for the PES support as a consequence of more important affinity. Moreover, the  $K_{mw}$  is polar group dependent as demonstrated by the highest  $K_{mw}$  values for sulfonates compared to the carboxylates with a similar perfluoroalkyl chain length. The same behaviour was observed with the  $K_d$  and  $K_{oc}$  (Labadie and Chevreuil, 2011). If any biofouling development is considered, the membranes constitute the second barrier crossed by the solute. In this case, the overall mass-transfer coefficient and the  $K_{mw}$  are positively correlated (Booij et al., 2007). This theory would support the faster accumulation in the sorbent with the PES-samplers than with Nylon-samplers. Nevertheless, when  $K_{mw}$  reaches a threshold, the diffusion is slow down as it is the case for the PFOS and longest PFCA. A  $\log K_{mw}$  value between 2 and 3 can be estimated as threshold and it is in agreement with the results reported by Vermeirssen et al. (2012) for moderate polar pharmaceuticals, pesticides and biocides. For the Nylon membranes,  $\log K_{mw}$  is always inferior to 2, explaining that lag-phase was not observed for all the selected PFASs.



**Figure 4:** Plot of  $\log K_{mw}$  versus the perfluoroalkyl chain length of sulfonates (empty diamond) and carboxylates (black circle) with the PES membranes (a) and Nylon membranes (b).  $K_{mw}$  is estimated from the amounts sorbed in the membranes over 15 days and normalized by the volume of membranes.

3.1.2. Sampling rates under controlled laboratory conditions

Following the equation 3, the sampling rates were calculated thanks to a linear regression on the uptake linear period when it was possible. The data are summarized in Table 2. The highest sampling rates are obtained with the X-AW/PES configuration ( $R_s$  varied from 0.30 to 0.61 L.d<sup>-1</sup>) as a consequence of the faster accumulation of PFASs. Indeed, a 5 days-optimal period (linear period) for this configuration was estimated. Kaserzon et al. (2012) reported similar slightly lower optimal periods (inferior to a week) and lower sampling rates ( $R_s = 0.16 - 0.37$ ) with their X-AW/PES-POCIS-like. Their tool differ from our X-AW/PES sampler by a higher amount of Strata X-AW phase (600 mg vs 200 mg), lower diameter (47 mm vs 90 mm) and higher porosity (0.45  $\mu\text{m}$  vs 0.1  $\mu\text{m}$ ) of PES membranes. Even if more important amount of phase could increase accumulated quantities of compounds, the exposed surface area is a main parameter influencing the sampling rates (Alvarez et al., 2004; Harman et al., 2012). Moreover, the higher membrane porosity could explain the shorter linear period with their tool. Even if no published study has already been focused on this parameter to our knowledge, Soulier, (2012) showed increasing sampling rates of bisphenol A, 4-t-OP, NP1EO and NP2EO with increasing porosity of PES and Nylon membranes, probably due to the decreasing of the resistance of transfer through the membrane.

**Table 2: PFAS sampling rates ( $R_s$ ), half time to equilibrium ( $t_{1/2}$ ) and correlation coefficient of linear sorbent concentration factor (Cf) - time regression. Half time was estimated thanks to the sorbent concentration versus time curve.**

	X-AW/PES			X-AW/Nylon			HLB/PES			HLB/Nylon		
	$R_s$	$t_{1/2}$	$R^2$									
PFBA	Fast equilibrium $t_{1/2} < 1$			Fast equilibrium $t_{1/2} < 1$			Not accumulated			Not accumulated		
PFPeA	0.32 ± 0.03	5	0.7	0.21 ± 0.02	5	0.84	Fast equilibrium $t_{1/2} < 2$			Fast equilibrium $t_{1/2} < 2$		
PFHxA	0.30 ± 0.01	8	0.98	0.16 ± 0.01	5	0.96	0.15 ± 0.01	8	0.83	0,08 ± 0,01	15	0,99
PFHpA	0.31 ± 0.01	5	0.97	0.08 ± 0.01	8	0.9	0.16 ± 0.01	15	0.92	0,07 ± 0,01	15	0,98
PFOA	0.41 ± 0.01	5	0.98	0.14 ± 0.01	8	0.95	0.21 ± 0.01	15	0.9	0,10 ± 0,01	15	0,96
PFNA	0.42 ± 0.01	5	0.99	0.12 ± 0.01	5	0.92	0.14 ± 0.01	15	0.95	0,10 ± 0,01	15	0,97
PFDA	0.31 ± 0.01	5	0.98	0.09 ± 0.01	5	0.86	0.09 ± 0.01	8	0.94	0,09 ± 0,01	15	0,95
PFHxS	0.61 ± 0.02	5	0.98	0.30 ± 0.01	5	0.93	0.28 ± 0.02	15	0.93	0,18 ± 0,01	15	0,98
L-PFOS	Lag-effect			0.19 ± 0.01	8	0.93	Lag-effect			0.18 ± 0.01	15	0.97
Br-PFOS	Lag-effect			0.17 ± 0.01	8	0.91	Lag-effect			0.14 ± 0.03	15	0.97

PFAS sampling rates are similar between the X-AW/Nylon and HLB/PES configurations and ranged between 0.08 and 0.30 L.d<sup>-1</sup>. The lowest values are reported for the HLB/Nylon sampler ( $R_s = 0.07-0.18$  L.d<sup>-1</sup>). The optimal period of application for the HLB configurations is much longer than for the others (superior to 8 days against 5 days). Nevertheless, as the X-AW/Nylon sampler would allow to quantify a higher number of PFASs (n = 9) than the other samplers (7, 6 and 8 respectively for X-AW/PES,

HLB/PES and HLB/Nylon configuration respectively), this configuration was chosen for the *in situ* calibration.

### 3.2. *In situ* calibration: comparison of X-AW/Nylon sampler with the Pharm (HLB/PES)-POCIS and effect of exposure conditions

The water physic-chemical parameters were very stable during the 5 days of exposure (variation coefficients inferior to 27 %) and differ from those measured in lab: lower mean temperature (7.2 against 18.9 °C) and higher water flow rate (0.430 against 0.015 cm.s<sup>-1</sup>) (Table 1). The mean  $C_w$  and  $C_s$  over 5 days are summarized in Table 3. 25 PFASs were followed by 24 h composite water sampling and 22 are detected. Among them, 18 PFASs are always quantified: the short and medium-chain carboxylates (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>) and sulfonates (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>), the 6:2 FTSA, 8:2 FTSA and FOSA with mean  $C_w$  ranging from 0.04 ng.L<sup>-1</sup> to 12.5 ng.L<sup>-1</sup> (variation coefficient < 36%). The originality of this site is the presence of branched isomers of PFOS, PFHxS, PFHpS and PFOA, always quantified in grab and passive samplers and rarely mentioned in the literature. Long-chain carboxylates (PFUnDA and PFDODA) and the sulfonamide acetic N-MeFOSAA and N-EtFOSAA are detected in some grab samplers (detection rate < 90 %) at levels under the quantification limits. The 22 PFASs are also detected in the passive samplers except the PFBA in the Pharm-POCIS in agreement with the results obtained in the laboratory. After 5 days,  $C_s$  vary from 0.1 to 42.3 ng.g<sup>-1</sup> for the X-AW sorbent and from 0.1 to 46.7 ng.g<sup>-1</sup> for the HLB phase and are similar for the both samplers.

The sampling rates are detailed in Table 3. Linear accumulation is observed for most of the PFASs with both configuration. The linear regression obtained over the 5 days allows to calculate sampling rates ranging from 0.04 to 0.22 L.d<sup>-1</sup> with the X-AW/Nylon configuration and from 0.13 to 0.27 L.d<sup>-1</sup> for the Pharm-(HLB/PES)-configuration. The sampling rates of carboxylates are slightly higher with the Pharm-POCIS whereas they are similar for the sulfonates. Lag-effect of PFOS and fast equilibrium for PFPeA ( $t_{1/2} < 1$  day) have compromised yet the sampling rates calculation for the Pharm-POCIS, PFBA was not accumulated.

**Table 3: PFAS water, sorbent concentrations and sampling rates for X-AW/Nylon and HLB/PES (Pharm-POCIS) samplers during the *in situ* calibration. Sampling rate was calculated thanks the linear model extrapolated over the 5 days from the sorbent concentration factor versus time regression when it is possible ( $R^2$  corresponds to the correlation coefficient, standard error is obtain by the statistical model applied on XlStat).**

Sampler	Detection rate %	Grab sampler		Strata X-AW/Nylon			HLB/PES (standard)		
		Cw ng.L <sup>-1</sup> Mean ± SD	Min-Max	Cs (5days) ng.g <sup>-1</sup>	Rs (5 days) L.d <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Cs (5 days) ng.g <sup>-1</sup>	Rs (5days) L.d <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
PFBA	100	4.6 ± 0.6	4.1-5.8	5.1 ± 1.2	0.04 ± 0.01	0.89	<LOD	NC*	
PFPeA	100	8.2 ± 1.3	7.3-11.1	24.7 ± 5.2	0.11 ± 0.01	0.90	12.0 ± 2.8	NC**	
PFHxA	100	7.0 ± 0.7	6.2-8.5	21.4 ± 5.3	0.12 ± 0.01	0.86	21.3 ± 10.0	0.17 ± 0.02	0.65
PFHpA	100	2.1 ± 0.2	1.8-2.5	6.8 ± 1.8	0.13 ± 0.01	0.82	11.4 ± 3.9	0.22 ± 0.02	0.75
L-PFOA	100	2.8 ± 0.3	2.4-2.9	9.2 ± 1.6	0.13 ± 0.01	0.91	12.3 ± 4.8	0.19 ± 0.02	0.67
Br-PFOA	100	0.2 ± 0.1	0.2-0.3	0.6 ± 0.1	0.12 ± 0.01	0.88	0.9 ± 0.4	0.18 ± 0.02	0.74
PFNA	100	0.3 ± 0.1	0.3-0.4	1.3 ± 0.2	0.16 ± 0.01	0.95	1.5 ± 0.6	0.22 ± 0.03	0.57
PFDA	100	0.2 ± 0.1	0.08-0.16	0.7 ± 0.1	0.19 ± 0.02	0.92	0.8 ± 0.2	0.27 ± 0.02	0.75
PFUnDA	43	0.03 ± 0.01	<LOD-0.03	0.1 ± 0.1	NC*		0.11 ± 0.01	NC*	
PFDoDA	29	0.08 ± 0.01	<LOD-0.09	0.3 ± 0.1	NC*		0.18 ± 0.06	NC*	
PFBS	100	1.3 ± 0.2	1.1-1.5	4.4 ± 1.4	0.14 ± 0.01	0.79	3.9 ± 1.6	0.13 ± 0.01	0.64
L-PFHxS	100	5.0 ± 0.7	4.3-5.9	17.8 ± 3.3	0.15 ± 0.01	0.90	16.3 ± 5.3	0.15 ± 0.01	0.77
Br-PFHxS	100	1.0 ± 0.1	0.8-1.2	3.1 ± 0.7	0.14 ± 0.01	0.85	3.3 ± 1.4	0.16 ± 0.02	0.69
L-PFHpS	100	0.22 ± 0.03	0.2-0.3	0.7 ± 0.2	0.14 ± 0.01	0.90	0.7 ± 0.2	0.13 ± 0.01	0.84
Br-PFHpS	100	0.10 ± 0.01	0.1-0.1	0.3 ± 0.1	0.13 ± 0.01	0.79	0.4 ± 0.2	0.14 ± 0.02	0.69
L-PFOS	100	5.7 ± 0.8	4.3-7.1	26.2 ± 5.3	0.19 ± 0.01	0.90	12.6 ± 2.9	NC***	
Br-PFOS	100	4.9 ± 0.7	3.8-6.0	20.1 ± 3.9	0.17 ± 0.01	0.90	13.1 ± 4.1	NC***	
6:2 FTSA	100	12.5 ± 1.1	11.1-14.7	42.3 ± 4.3	0.12 ± 0.01	0.95	46.7 ± 14.8	0.15 ± 0.01	0.72
8:2 FTSA	100	0.16 ± 0.03	0.1-0.2	0.8 ± 0.03	0.22 ± 0.02	0.83	0.74 ± 0.20	NC**	
FOSA	100	0.04 ± 0.01	0.03-0.05	0.2 ± 0.02	NC**		0.14 ± 0.04	0.17 ± 0.01	0.75
N-MeFOSAA	14	0.05 ± 0.01	0.04-0.04	0.2 ± 0.2	NC*		0.19 ± 0.04	NC*	
N-EtFOSAA	29	0.08 ± 0.01	0.1-0.1	0.3 ± 0.1	NC*		0.31 ± 0.09	NC*	

<sup>a</sup>concentration below the LOQ for one of all the replicates

NC\* : non calculated because water and/or sorbent concentrations were below the LOQ

NC\*\* : non calculated because of rapid water-sorbent balance

NC\*\*\* : non calculated because of lag-effect

The Figure 5 compares the sampling obtained in laboratory with those obtained *in situ* for the both X-AW/Nylon and Pharm (HLB/PES)-POCIS. A good agreement between laboratory and *in situ* sampling rates for PFHxA, PFOA and both PFOS isomers is observed. However, PFHpA, PFNA and PFDA  $R_s$  are higher for *in situ*, in particular with the Pharm-POCIS. Increased sampling rates for pharmaceuticals and pesticides have already been observed in condition of increasing water flow rates (MacLeod et al., 2007; Li et al., 2010; Charlestra et al., 2012; Bailly et al., 2013) and are explained by the diminution of the water boundary layer. A positive relationship between  $R_s$  and water flow rate has also been observed in previous studies for PFASs but only for the lightest (Kaserzon et al., 2013). These differences between laboratory and *in situ* sampling rates could also be explained by the different deployment designs used in laboratory (direct immersion) and *in situ* (cage). It is possible that the

water flow in the cages would be modified and further investigations are necessary to improve understanding of the impact of the immersion design on the compound diffusion to the phase.

Opposite results are obtained for the PFPeA and PFHxS for which sampling rates are two times lower for *in situ* calibration. Moreover, in contrast to the laboratory calibration, PFBA uptake kinetics is linear over 5 days with the X-AW/Nylon sampler ( $R_s = 0.04 \text{ L}\cdot\text{day}^{-1}$ ). For PFBA, PFPeA and PFHxS, these results suggest a slower diffusion through the membranes during the *in situ* calibration. Recently, Li et al., (2016) showed greater sampling rates of perfluoroalkyl carboxylates with increasing temperature from 10 to 30°C using the POCIS configuration developed by Kaserzon et al. (2012). Similar results have already been reported for pharmaceuticals and PFOA and L-PFOS with the Pharm-POCIS (Togola and Budzinski, 2007; Bailly et al., 2013). In this study, the temperature of tap water (18.9 °C) was two times higher than river water during *in situ* calibration (7.2 °C), which could explain the faster accumulation of these three compounds in the POCIS during the laboratory experiments.

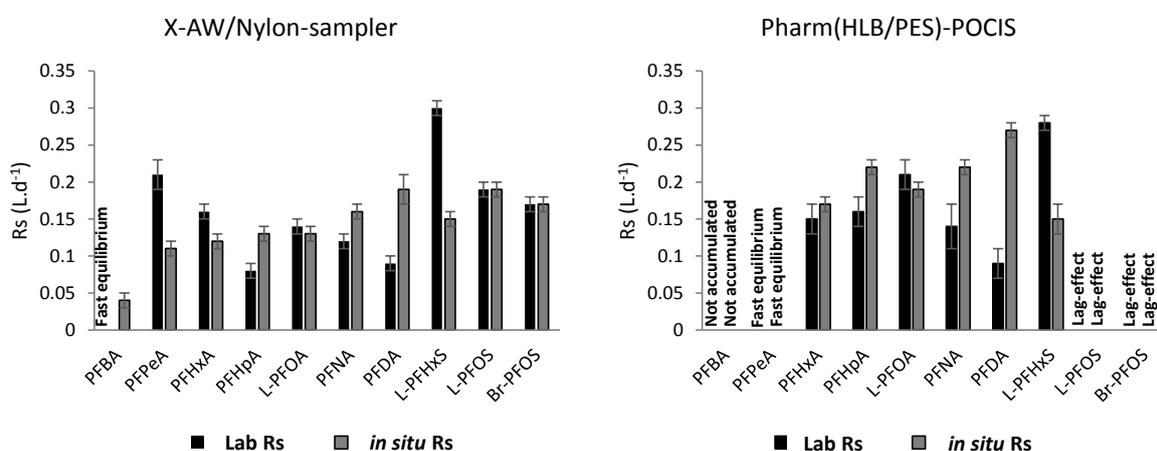


Figure 5: Comparison of the sampling rates obtained in the laboratory (Lab Rs) with those obtained *in situ* (*in situ* Rs). Error bars corresponds to the standard error.

### 3.3. Performance assessment of the selected sampler and Pharm-POCIS

To evaluate the performance of both X-AW/Nylon sampler and Pharm-POCIS to quantify the PFAS concentrations in surface waters, the samplers were exposed 7 days on another site of the same river as the *in situ* calibration. The water temperature was twice as high as during the *in situ* calibration, while the flow velocity of the water was three times lower (summer period vs winter period). Four grab water samples were collected at T0, T2, T5 and T7. The mean  $C_w$  calculated from the 4 grab samples, the  $C_s$  after 7 days of exposure and the TWAc, i.e. the mean water concentration extrapolated from the passive samplers, are listed in the Table 4. Among the 17 PFASs detected with the four grab samplers, 13 were quantified with mean  $C_w$  ranging from 0.2  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  (PFNA, PFDA and PFHpS) to 4.7  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  (L-PFOS). The coefficients of variation do not exceed 30 % except for the PFNA for which the  $C_w$  are closed to the LOQ. All the PFASs are also quantified in X-AW/Nylon sampler with concentrations

comprised between 0.1 and 27.2 ng.g<sup>-1</sup> for the X-AW sorbent. The Pharm-POCIS did not allow to highlight the presence of PFPeA and mean PFAS concentrations range from 0.3 to 45.6 ng.g<sup>-1</sup>.

**Table 4: Data of the performance assessment experiment. PFAS water concentration (mean ± SD, ng.L<sup>-1</sup>) estimated from the four grab samplers, sorbent concentrations (µg.g<sup>-1</sup>) and TWAc (ng.L<sup>-1</sup>) estimated with laboratory and in situ sampling rates for the X-AW/Nylon sampler and Pharm-POCIS. Only the results for the detected PFAS are shown.**

PFASs	Grab sampler	X-AW/Nylon Sampler			Pharm-POCIS		
	C <sub>w</sub>	C <sub>s</sub>	TWAc (lab R <sub>s</sub> )	TWAc (in situ R <sub>s</sub> )	C <sub>s</sub>	TWAc (lab R <sub>s</sub> )	TWAc (in situ R <sub>s</sub> )
PFPeA	0.6 ± 0.1	2.5 ± 1.0	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFHxA	1.9 ± 0.6	8.4 ± 2.1	1.5 ± 0.4	2.0 ± 0.5	9.0 ± 2.1	1.7 ± 0.4	1.5 ± 0.4
PFHpA	1.0 ± 0.2	4.2 ± 0.5	1.5 ± 0.2	0.9 ± 0.1	7.4 ± 1.5	1.3 ± 0.3	0.9 ± 0.2
PFOA	1.7 ± 0.3	7.4 ± 2.3	1.5 ± 0.5	1.6 ± 0.5	14.2 ± 3.3	2.3 ± 0.5	2.1 ± 0.5
PFNA	0.2 ± 0.1	1.0 ± 0.3	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	2.0 ± 0.5	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1
PFDA	0.2 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.04	1.8 ± 0.6	0.6 ± 0.2	0.2 ± 0.1
PFUnDA	<LOQ	0.4 ± 0.1	NC	NC	0.4 ± 0.2	NC	NC
PFDoA	<LOQ	0.4 ± 0.1	NC	NC	0.4 ± 0.2	NC	NC
PFBS	1.1 ± 0.2	4.2 ± 0.9	NC	0.9 ± 0.2	5.0 ± 0.4	NC	1.1 ± 0.1
PFHxS	4.1 ± 0.6	17.7 ± 3.5	1.7 ± 0.3	3.3 ± 0.7	36.1 ± 6.7	3.6 ± 0.7	6.9 ± 1.4
PFHpS	0.2 ± 0.03	0.8 ± 0.1	NC	0.2 ± 0.03	1.7 ± 0.3	NC	0.4 ± 0.1
L-PFOS	4.7 ± 1.5	27.2 ± 3.7	4.1 ± 0.5	4.1 ± 0.6	45.6 ± 18.0	NC	NC
Br-PFOS	4.4 ± 0.6	23.1 ± 5.4	4.1 ± 0.8	3.9 ± 0.9	40.0 ± 13.2	NC	NC
62 FTSA	2.6 ± 0.6	14.8 ± 3.8	NC	3.5 ± 0.9	28.4 ± 6.4	NC	5.5 ± 1.3
FOSA	<LOQ	0.12 ± 0.03	NC	NC	0.3 ± 0.1	NC	0.05 ± 0.01
N-MeFOSAA	<LOQ	0.2 ± 0.1	NC	NC	0.4 ± 0.3	NC	NC
N-EtFOSAA	<LOQ	0.5 ± 0.2	NC	NC	1.3 ± 0.5	NC	NC

Estimation of TWA concentrations (TWAc) with the passive samplers is performed based on laboratory and *in situ* sampling rates. For each passive samplers, the extrapolated TWAc are compared with the mean C<sub>w</sub> in the Figure 6 (relative water concentration is referred as TWAc/mean C<sub>w</sub> from grab sampling multiplied by 100). A good agreement between grab water samples and X-AW/Nylon sampler is observed despite a deployment longer than the optimal period of the tool (7 days against 5 days) as indicated by relative concentrations ranging from 50 to 134 %. The *in situ* R<sub>s</sub> values enable a better agreement between the TWAc and the mean C<sub>w</sub> particularly for the PFHxS (relative concentration = 80 %) for which the use of laboratory R<sub>s</sub> underestimates the mean water concentrations (relative concentration = 50 %). Kaserzon et al. (2012) reported slight under-estimation of PFOS and PFOA concentrations with their POCIS-like whereas PFHxS TWAc was correct.

The TWAc extrapolated with the Pharm-POCIS are also in the same range as mean C<sub>w</sub> from grab sampling. The concentration of medium-sized chain carboxylates PFNA (200 %) and PFDA (300 %) are

over-estimated with the laboratory sampling rates (relative concentrations = 200 % and 300 % respectively). Over-estimation is also observed for PFHxS (169 %), PFHpS (200 %) and 6:2 FTSA (211 %) with the *in situ*  $R_s$  (until 1.7 times higher). This configuration do not allow to evaluate the PFPeA and PFOS TWAc since no  $R_s$  could be calculated during laboratory and *in situ* calibrations. However it is the only sampler which quantify the FOSA TWAc because, for this compound, no  $R_s$  has been obtained with the X-AW/Nylon due to a fast equilibrium.

Only a few studies about passive samplers were focused on PFASs. However, the quantitative performance of the Pharm-POCIS has already been reported for multi-classes of chemicals as polar pesticides and herbicides (Mazzella et al., 2007), pharmaceuticals (Coes et al., 2014), drugs and personal care products (Morin et al., 2013). For almost of all targeted chemicals, the authors reported a good agreement between both grab and passive sampling approaches. However, Mazzella et al. (2010) also indicated divergences for some herbicides such as atrazine, DEA, between the mean  $C_w$  and the TWAc extrapolated with the POCIS. Based on the results of several studies, Morin et al. (2012) discussed the issue of the reliability of POCIS  $R_s$  assessment. These authors highlighted that TWAc is in better agreement with mean  $C_w$  when sampling water is high frequency (i.e. in using an automated sampling for instance). Indeed, the grab sampling does not account for the variability of contaminant concentration especially in rivers of medium size with low dilution capacity and subject to variable discharges. In our study, the sampling strategy applied during the performance assessment did not take into account rapid  $C_w$  fluctuations (4 grab samplers for the 7 days). This can partly explain the differences observed with the passive samplers.

Morin et al. (2012) highlighted better TWAc estimation in most of the studies using *in situ* sampling rates. However, in these studies, the POCIS calibration and the performance assessment were often realized on the same site. These observations are confirmed with our results by the X-AW/Nylon sampler. Indeed, despite variable physico-chemical parameters between our two *in situ* experiments, TWAc extrapolation from *in situ* sampling rates are allow a better quantitative performance for almost all targeted PFASs. These results can be explained the chemical characteristics of the water. Li et al., (2011) highlighted the possible impact of the presence of organic matter or substances which can modify the chemical speciation of the pesticides or pharmaceuticals. River waters are often more enriched in mineral and organic matter than tap water changing the molecule speciation. Organic carbon rate influences for example the sorption of PFASs on particulate matter or sediment (Ahrens et al., 2011). As membranes play the role of filter and select the solutes inferior to the pore size, according to the size porosity of POCIS membranes and those of the glass microfiber used for the water filtration, the both approach could not give exactly the same information. In our case, membrane porosity was of 0.1  $\mu\text{m}$  versus 0.7  $\mu\text{m}$  for the glass microfiber that can explain partially the under-estimation of the PFHxS TWAc with the POCIS for instance.

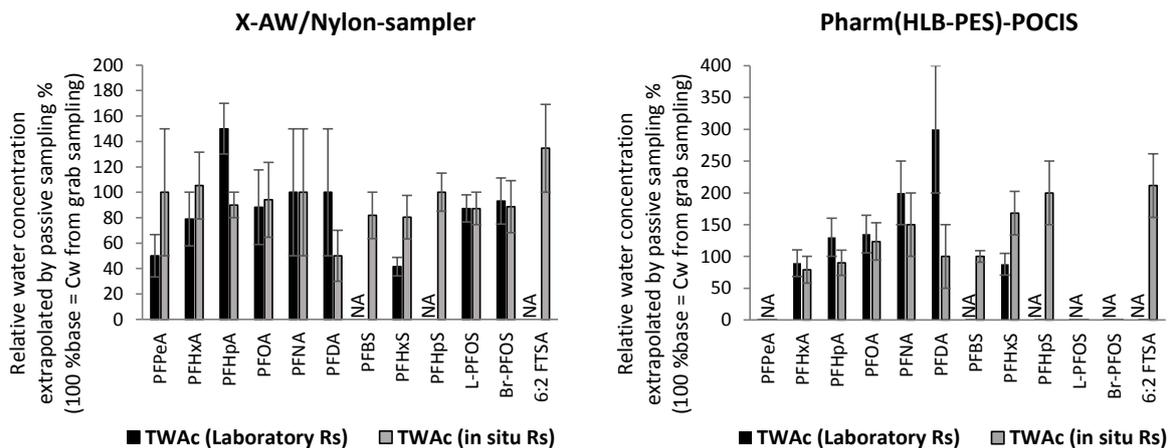


Figure 6: Comparison of TWAc extrapolated by laboratory Rs (Lab Rs) and *in situ* Rs according to the mean  $C_w$  from grab sampling. Error bars indicated the standard error ( $n = 4$  grab samples and 3 passive samplers).

#### 4. Conclusion

In this study, the uptake capacity of the Strata X-AW sorbent for a widest list of PFASs compared to the Oasis HLB sorbent has been confirmed. However, the optimal period for POCIS deployment is increased with HLB sorbent. In addition, we have shown that PFAS diffusion across membranes depends on the chain length, the polar functional group but also the nature of the polymeric support. The high PFAS-PES affinity accelerates the mass flow across the membrane but can compromise the quantitative analysis of certain PFASs such as the PFOS. In this respect, Nylon membranes seem to be a good alternative. The sampling rates of 17 PFASs have been documented for the X-AW/Nylon sampler over an optimal period of 5-7 days and good field performances have shown the robustness of the tool. In parallel, laboratory and *in situ* sampling rates of 11 PFASs have been documented for the Pharm-POCIS widening its application range. Differences between laboratory and *in situ* sampling rates is compound-dependent and suggest exposure conditions influence. Nevertheless, a good agreement between grab sampling and passive samplers is observed, especially with X-AW/Nylon sampler which seems to be more robust. Further studies, expanded to other hydrosystems, are needed to confirm these results and to better define the application range of the X-AW/Nylon and Pharm-(HLB/PES)-POCIS.

#### Références

Ahrens, L. (2011). Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (1), 20–31.

Ahrens, L., Felizeter, S., Sturm, R., Xie, Z., Ebinghaus, R. (2009). Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany. *Marine Pollution Bulletin*, 58 (9), 1326–1333.

Ahrens, L., Yeung, L. W. Y., Taniyasu, S., Lam, P. K. S., Yamashita, N. (2011). Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment. *Chemosphere*, 85 (5), 731–737.

Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., Manahan, S. E. (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (7), 1640–1648.

Alvarez, D. A., Stackelberg, P. E., Petty, J. D., Huckins, J. N., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T. (2005). Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere*, 61 (5), 610–622.

Bailly, E., Levi, Y., and Karolak, S. (2013). Calibration and field evaluation of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for monitoring pharmaceuticals in hospital wastewater. *Environmental Pollution*, 174, 100–105.

Belles, A. (2012). Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques. Thesis of Bordeaux University.

Belles, A., Pardon, P., and Budzinski, H. (2014). Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406 (4), 1099–1110.

Benskin, J. P., Muir, D. C. G., Scott, B. F., Spencer, C., De Silva, A. O., Kylin, H., Martin, J. W., Morris, A., Lohmann, R., Tomy, G., Rosenberg, B., Taniyasu, S., Yamashita, N. (2012). Perfluoroalkyl acids in the Atlantic and Canadian arctic oceans. *Environmental Science and Technology*, 46 (11), 5815–5823.

Booij, K., Smedes, F., and van Weerlee, E. M. (2002). Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*, 46 (8), 1157–1161.

Booij, K., Vrana, B., and Huckins, J. N. (2007). *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Comprehensive Analytical Chemistry (Vol. 48). Elsevier.

Butt, C. M., Berger, U., Bossi, R., and Tomy, G. T. (2010). Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment. *Science of the Total Environment*, 408 (15), 2936–2965.

Charlestra, L., Amirbahman, A., Courtemanch, D. L., Alvarez, D. A., Patterson, H. (2012). Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environmental Pollution*, 169, 98–104.

Coes, A. L., Paretto, N. V., Foreman, W. T., Iverson, J. L., and Alvarez, D. A. (2014). Sampling trace organic compounds in water: A comparison of a continuous active sampler to continuous passive and discrete sampling methods. *Science of the Total Environment*, 473–474, 731–741.

Fedorova, G., Golovko, O., Randak, T., & Grabic, R. (2013). Passive sampling of perfluorinated acids and sulfonates using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (3), 1344–1351.

Furl, C. V., Meredith, C. a., Strynar, M. J., and Nakayama, S. F. (2011). Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State rivers. *Science of the Total Environment*, 409 (15), 2902–2907.

Giesy, J. P., and Kannan, K. (2001). Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environmental Science & Technology*, 35, 1339–1342.

Gonzalez-Rey, M., Tapie, N., Le Menach, K., Dévier, M. H., Budzinski, H., Bebianno, M. J. (2015). Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. *Marine Pollution Bulletin*, 96 (1–2), 384–400.

Harman, C., Allan, I. J., and Vermeirssen, E. L. M. (2012). Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31 (12), 2724–2738.

Harman, C., Tollefsen, K. E., Bøyum, O., Thomas, K., Grung, M. (2008). Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere*, 72 (10), 1510–1516.

Kannan, K., Koistinen, J., Beckmen, K., Evans, T., Gorzelany, J. F., Hansen, K. J., Jones, P. D., Helle, E., Nyman, M., and Giesy, J. P. (2001). Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environmental Science & Technology*, 35, 1593–1598.

Kaserzon, S. L., Kennedy, K., Hawker, D. W., Thompson, J., Carter, S., Roach, A. C., Booij, K., Mueller, J. F. (2012). Development and calibration of a passive sampler for perfluorinated alkyl carboxylates and sulfonates in water. *Environmental Science and Technology*, 46 (9), 4985–4993.

Kaserzon, S. L., Vermeirssen, E. L. M., Hawker, D. W., Kennedy, K., Bentley, C., Thompson, J., Boij, K., Mueller, J. F. (2013). Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: Flow rate effects on chemical uptake. *Environmental Pollution*, 177, 58–63.

Labadie, P., and Chevreuil, M. (2011). Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environmental Pollution*, 159 (2), 391–397.

Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J. (2007). Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicological Sciences*, 99 (2), 366–394.

Li, H., Helm, P. A., Paterson, G., and Metcalfe, C. D. (2011). The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere*, 83 (3), 271–280.

Li, H., Vermeirssen, E. L. M., Helm, P. A., Metcalfe, C. D. (2010). Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29 (11), 2461–2469.

Li, Y., Yang, C., Bao, Y., Ma, X., Lu, G., Li, Y. (2016). Aquatic passive sampling of perfluorinated chemicals with polar organic chemical integrative sampler and environmental factors affecting sampling rate. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (16), 16096-16103.

MacLeod, S. L., McClure, E. L., and Wong, C. S. (2007). Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC*, 26(12), 2517–2529.

Mazzella, N., Dubernet, J. F., and Delmas, F. (2007). Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A*, 1154 (1–2), 42–51.

Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., Huckins, J. N. (2010). Evaluation of the use of performance reference compounds in an oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environmental Science and Technology*, 44 (5), 1713–1719.

Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., Miège, C. (2013). Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using “pharmaceutical” POCIS. *Talanta*, 109, 61–73.

Morin, N., Miège, C., Randon, J., Coquery, M. (2012). Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *Trends in Analytical Chemistry*, 36, 144–175.

Munaron, D., Tapie, N., Budzinski, H., Andral, B., Gonzalez, J. L. (2012). Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 114, 82–92.

Munoz, G., Giraudel, J.-L., Botta, F., Lestremau, F., Dévier, M.-H., Budzinski, H., Labadie, P. (2015). Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nation wide survey. *Science of The Total Environment*, 517, 48–56.

Parlement européen et Conseil de l'Union Européenne. (2013). Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. *Journal Officiel Des Communautés Européennes Du 24.8.2013 (JO L 226/1)*, 2013, 1–17. Retrieved from <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:226:0001:0017:FR:PDF>

Soulier, C. (2012). Présence et devenir des alkylphénols, de leurs dérivés et des composés pharmaceutiques dans les effluents. Thesis of Bordeaux University.

Togola, A., and Budzinski, H. (2007). Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical Chemistry*, 79 (17), 6734–6741.

Vermeirssen, E. L. M., Dietschweiler, C., Escher, B. I., Van Der Voet, J., Hollender, J. (2012). Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers pocis and chemcatcher. *Environmental Science and Technology*, 46 (12), 6759–6766.

Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 24 (10), 845–868.

Wund, P. (2013). Développements d'échantillonneurs passifs pour l'étude de la contamination des eaux par les micropolluants organiques. Thèse à l'université de Bordeaux 1.

Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M., Amelung, W. (2013). Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater - A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere*, 91(6), 725–732.



# CHAPITRE IV : Sources et conséquences sur le milieu naturel

---

**Publication n°2 : Apports en PFAS dans le réseau d'assainissement de l'agglomération de Bordeaux: contribution élevée de précurseurs en PFAA non identifiés.**

*(à traduire)*

***Annexes p 309-325***

**Publication n°3 : Influence d'un effluent de station d'épuration et d'un exutoire pluvial sur la contamination en substances poly- et perfluoroalkylées de la rivière réceptacle, la Jalle d'Eysines (Bordeaux, France).**

*(à traduire)*

***Annexes p 327-344***



## **Publication n°2 : Apports en PFAS dans le réseau d'assainissement de l'agglomération de Bordeaux: contribution élevée de précurseurs en PFAA non identifiés**

Caroline Simonnet-Laprade<sup>1</sup>, Pierre Labadie<sup>2</sup>, Patrick Pardon<sup>2</sup>, Hélène Budzinski<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>2</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

\* helene.budzinski@u-bordeaux.fr

### **Résumé**

Cette étude propose d'identifier l'origine des apports de 30 substances poly- et perfluoroalkylées (PFAS) vers le réseau d'assainissement d'une agglomération française, Bordeaux Métropole. Pour cela, des échantillons d'eaux usées impactées ou non par des activités industrielles et commerciales et d'eaux de ruissellement ont été collectés au sein même du réseau d'assainissement. Les effluents d'entrée, de sortie et les boues des 4 principales stations d'épuration (STEU) ont également été caractérisés pour évaluer les apports globaux et les rejets vers le milieu naturel. En complément et dans le but d'estimer la contribution de précurseurs d'acides perfluoroalkylés (PFAA) non identifiés, la méthode d'oxydation (TOP) développée par Houtz et Sedlack (2012) a été appliquée à des échantillons de chacune des matrices. Les résultats mettent en évidence des profils et niveaux de contamination distincts entre les différents rejets. Les eaux usées impactées par des apports industriels présentent les niveaux les plus élevés ( $\Sigma\text{PFAS} = 4,6\text{--}501,7 \text{ ng.L}^{-1}$ ) avec la présence majoritaire du PFOS, du PFHxS, des C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> PFCA et du 6:2 FTSA. Les eaux usées domestiques sont marquées par la prédominance du 6:2 diPAP à une concentration médiane de  $4,5 \text{ ng.L}^{-1}$ . La comparaison des profils avec les entrées de STEU à l'aide d'une analyse en composante principale a permis de mettre en évidence l'importance des rejets industriels et commerciaux sur les apports globaux. Les eaux de ruissellements peuvent également impacter par plus d'un facteur 2 les apports en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA, PFSA et 6:2 FTSA vers les STEU. Au total, environ  $14 \text{ g.j}^{-1}$  de PFAS sont apportés vers les STEU de l'agglomération et presque autant sont déversés vers le milieu naturel. Enfin la méthode TOP a révélé la présence de précurseurs non identifiés dans toutes les matrices, représentant 32 % à plus de 90 % des concentrations molaires totales, les proportions les plus élevées ont été retrouvées dans les eaux usées domestiques.

## 1. Introduction

Les composés poly- et perfluoralkylés (PFAS) sont des tensioactifs hydrofuges et oléofuges utilisés depuis les années 1950 dans de nombreuses applications courantes et industrielles (Buck et al., 2011). Leur présence ubiquiste dans l'environnement et notamment celle des perfluoroalkyles carboxylates (PFCA) et sulfonates (PFSA) constitue un réel problème en raison de leur caractère persistant, bioaccumulable et toxique (Ahrens et Bundschuh, 2014). Le perfluorooctane sulfonate (PFOS) et ses dérivés ont été inscrits sur les listes des substances couvertes par la convention de Stockholm en 2009 (UNEP, 2009) et des substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'eau (EU, 2013). Les PFCA à 8 carbones et plus ont été proposés à la liste des substances très préoccupantes soumises à autorisation en vertu de la réglementation européenne de mise sur le marché des substances chimiques (ECHA, 2013).

La densité urbaine a été identifiée comme l'un des facteurs explicatifs des niveaux en PFAS observés dans les eaux de surface (Ye et al., 2014). Les usages domestiques et industriels de produits à base de PFAS, ainsi que les eaux de ruissellement, peuvent contribuer à l'introduction de quantités non négligeables en PFAS dans les réseaux d'assainissement. Ainsi les effluents urbains constituent des vecteurs de contamination majeurs pour les eaux de surface (Ahrens, 2011).

En station d'épuration, les profils et niveaux de contamination observés dépendent de l'origine des apports (Ahrens et al., 2009 ; Xiao et al., 2012a) mais aussi des filières de traitement des eaux usées et des propriétés physico-chimiques des composés, ce qui peut compliquer l'identification des sources. Les acides perfluoroalkylés (PFAA) présentent un caractère persistant envers l'ensemble des procédés de traitement conventionnels et, en conséquence, leurs concentrations en entrée et sortie de station d'épuration (STEU) sont quasi-systématiquement identiques (Ahrens, 2011). Néanmoins, ceux à 8 carbones et plus peuvent être totalement ou partiellement éliminés vers les boues (Guo et al., 2010), de par leur coefficient d'adsorption élevé (Labadie et Chevreuil, 2011). Au contraire, des études rapportent également des concentrations croissantes dans les effluents après les systèmes de boues activées, en raison de la dégradation microbienne de précurseurs semi-fluorés (Kunacheva et al., 2011 ; Campo et al., 2014 ; Eriksson et al., 2017b).

La présence, le devenir et la contribution de ces substances polyfluorées sont encore peu étudiés. Il existerait pourtant plusieurs milliers de substances d'usage courant mais seulement quelques-unes d'entre elles ont pu être identifiées (Eriksson et al., 2017a). Par exemple, les fluorotéломères sulfonates (FTSA) sont utilisés depuis 1970 dans les peintures, revêtements, adhésifs, cires, vernis et comme alternatives au PFOS dans les procédés de placage du chrome (Field et Seow, 2017). Le plus étudié, le 6:2 FTSA, a déjà été retrouvé dans les effluents urbains, les eaux de surface et le biote (Ahrens et al., 2009 ; Möller et al., 2010 ; Munoz et al., 2015). Récemment, l'attention s'est également tournée vers les polyfluoroalkyles phosphoriques éthers (PAP) utilisés dans les emballages alimentaires et retrouvés dans des échantillons de sang humain et dans des boues de STEU (D'Eon et al., 2009 ;

Eriksson et al., 2017b). Or sous l'action de processus physico-chimiques et biotiques, ces substances sont susceptibles de générer à termes des PFCA et PFSA (Mabury, 2007 ; Lewis et al., 2016).

Récemment, Houtz et Sedlak (2012) ont développé une méthode pour évaluer la présence et la contribution des précurseurs de PFAA non analysés en routine dans les eaux de ruissellement urbain. Cette méthode consiste à convertir l'ensemble des précurseurs présents dans l'échantillon d'eau en PFCA à l'aide de persulfate de potassium qui à pH basique et avec apport d'énergie, génère des radicaux hydroxyles. La différence des concentrations en PFCA avant et après oxydation ( $[PFCA]_{ap-ox\ ydation} - [PFCA]_{av.ox\ ydation}$ ) permet d'estimer les teneurs en précurseurs. Cette méthode a permis de mettre en évidence des proportions élevées de précurseurs de PFAA non identifiés (> 30 % des concentrations molaires totales en PFAS) dans les eaux de ruissellement, les effluents de STEU ou encore en rivière (Houtz et Sedlak, 2012 ; Ye et al., 2014 ; Houtz et al., 2016 ; Dauchy et al., 2017).

L'objectif principal de cette étude était d'identifier l'origine des PFAS dans le réseau d'assainissement de l'agglomération de Bordeaux (France), représentative de grandes villes françaises avec une population de 750 000 habitants environ, en caractérisant les apports au plus près de la source. Des échantillons d'eaux usées impactées ou non par des activités industrielles et commerciales, ainsi que d'eaux de ruissellement ont été collectés au sein même du réseau d'assainissement. Le deuxième objectif consistait à quantifier les apports globaux sur l'agglomération et les rejets vers le milieu naturel en caractérisant les effluents d'entrée, de sortie et des boues des 4 principales STEU. Afin d'évaluer la contribution de tous les précurseurs de PFAA dans les apports et rejets, l'approche développée par Houtz et Sedlak (2012) a été appliquée à toutes les matrices.

## **2. Matériels et méthodes**

### **2.1. Sites d'études et échantillonnage**

L'étude a été réalisée sur l'agglomération de Bordeaux, zone urbaine dynamique et attractive située dans le sud-ouest de la France (carte Figure S1 dans la section des informations supplémentaires (IS)). La métropole compte environ 750 000 habitants répartis sur 57 000 hectares. La surface est occupée par des activités variées : urbaines, industrielles et agricoles en périphérie (viticulture et maraichage). Les eaux usées et pluviales sont collectées sur 3860 km de réseau (46 % de réseau d'eaux usées strictes, 32 % de réseau d'eaux pluviales et 22 % de réseau unitaire principalement dans la vieille ville) et sont acheminées vers 6 stations d'épurations ayant une capacité épurative totale d'environ 740 000 équivalent habitants.

Des échantillons d'eaux usées domestiques strictes (n = 16) ont été collectés sur 8 portions du réseau (en juin et décembre 2015) localisées dans des quartiers résidentiels variés en termes d'ancienneté et type d'habitats, et en tête de réseau séparatif pour limiter les effets de l'acheminement des eaux et

autres potentiels apports. 10 échantillons d'eaux usées ont également été collectés au niveau de zones industrielles où les eaux usées domestiques se mélangent à des apports industriels et commerciaux (eaux usées mixtes). Enfin, 4 échantillons ont été prélevés en réseau pluvial strict au cours d'évènements pluvieux pour caractériser les apports potentiels via les ruissellements sur les espaces urbains (un quartier résidentiel, un parking de centre commercial, un cimetière et l'aéroport de Bordeaux-Mérignac). Des détails complémentaires sur les échantillons (localisation des sites, code échantillon, date et type de prélèvements) sont apportés en IS1. Les diminutifs « DOM », « MIX » et « RR » seront employés par la suite pour faire référence aux eaux usées domestiques, mixtes et aux eaux de ruissellements respectivement.

Afin d'évaluer les apports globaux sur l'agglomération, des échantillons en entrée et sortie de 4 des 6 STEU (incluant les 2 plus importantes en termes de débit) ont été collectés sur l'année 2015 (deux campagnes de trois jours consécutifs pour les STEU notées A, E et I, et une campagne de deux jours pour la STEU-O) (Tableau S2). Ces 4 STEU reçoivent 93 % des eaux usées de l'agglomération. Un échantillon de boues a également été collecté sur chaque période (n = 7 au total). Des détails supplémentaires sur la capacité épuratrice et les filières de traitement des STEU sont indiqués dans le Tableau S3. Brièvement, pour les STEU A, E et I les eaux sont traitées par décantation lamellaire suivie d'une biofiltration et les boues sont traitées par centrifugation/séchage. Les eaux de la STEU-O sont traitées par un système de boues activées à aération prolongée.

Les méthodes d'échantillonnage pour chaque matrice étaient les suivantes : prélèvement asservi au débit sur 24h en zones mixtes et en STEU ; asservi au temps sur 24h pour les eaux usées domestiques strictes ; et asservi au débit sur la période de pluie pour les eaux pluviales (Tableau S3). Les boues ont été prélevées à l'aide de tiges métalliques (échantillon moyenné sur 2h). Des détails supplémentaires sur les échantillons et la méthode de prélèvement sont indiqués en IS1. Les échantillons (conservés dans des bouteilles Nalgène polypropylène haute densité HDPE) ont été transportés dans des glacières réfrigérées et conservés à -20°C jusqu'à utilisation.

## 2.2. Standards et réactifs

La liste des composés, leur nom, leur acronyme et leur étalon interne associé sont listés Tableau S4. 30 substances comprenant les C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, les C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> et C<sub>10</sub> PFSA, 4 fluorotéломères sulfonates (4:2, 6:2, 8:2 et 10:2 FTSA), 3 polyfluoroalkyles sulfonamides (FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA), 3 polyfluoroalkyles sulfonamides acétiques (FOSAA, N-MeFOSAA et N-EtFOSAA), 2 acides perfluoroalkyles phosphoriques diester (6:2 et 8:2 diPAP) ainsi que 2 alternatives éthers (HFPO-DA, ADONA) ont été analysées. Les solutions étalons proviennent du fournisseur Wellington Laboratory tout comme celles de 16 composés marqués par un isotope stable (<sup>13</sup>C-PFBA, <sup>13</sup>C-PFHxA, <sup>13</sup>C-PFHpA, <sup>13</sup>C-PFOA, <sup>13</sup>C-PFDA, <sup>13</sup>C-PFUnDA, <sup>13</sup>C-PFDoDA, <sup>13</sup>C-PFTeDA, <sup>13</sup>C-PFHxS, <sup>13</sup>C-PFOS, <sup>13</sup>C-6:2 FTSA, <sup>13</sup>C-FOSA, dN-MeFOSA, dN-MeFOSAA, dN-EtFOSAA et <sup>13</sup>C-6 :2 diPAP). La pureté des solutions est

supérieure à 98 %. La liste des réactifs et leur provenance sont également indiquées dans la partie IS2.2.

### 2.3. Préparation et extraction

Certains échantillons présentaient des teneurs en MES élevées ( $0,003\text{--}8,6\text{ g.L}^{-1}$ ). Ainsi pour déterminer les niveaux de contamination des PFAS sélectionnés, 100 mL d'échantillons ont été filtrés (filtres GF/F ( $0,7\ \mu\text{m}$ ) Whatman en microfibre de verre) pour éviter le colmatage des cartouches SPE, les fractions dissoutes et particulaires ont été analysées séparément. La phase dissoute a été extraite telle que détaillée par Munoz et al. (2015) avec un couplage de cartouches SPE X-AW/ENVI-Carb réalisé avant l'élution ( $2 \times 4\text{ mL}$  de méthanol (MeOH) + 0,2 % d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 28-30 %). Les cartouches ENVI-Carb sont préalablement rincées avec 4 mL de MeOH.

Les particules et boues ont été conservées, lyophilisées et pesées avant leur extraction réalisée telle que détaillée par Munoz et al. (2017) pour des échantillons de biote : extraction micro-onde au MeOH + 0,2 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 28-30 % suivie d'une double purification sur XAW-ENVI-Carb. Tous les extraits (100 % MeOH) ont été reconcentrés sous flux d'azote jusqu'à 300  $\mu\text{L}$ . Les étalons internes (EI) sont ajoutés en début de procédure pour assurer la quantification.

### 2.4. Procédures d'oxydation des précurseurs

Le principe de la méthode TOP (Total Oxidizable Precursors) développée par Houtz et Sedlak (2012) consiste à générer des radicaux hydroxyles suite à la thermolyse du persulfate à pH basique. En présence de ces radicaux, les précurseurs de PFAA sont convertis en PFCA de longueur égale voire inférieure.

L'approche a été appliquée aux 8 échantillons d'eaux usées domestiques (DOM) de la 1<sup>ère</sup> campagne (juin 2015), les 10 échantillons d'eaux usées mixtes (MIX), les 4 échantillons d'eaux de ruissellement (RR) et 1 échantillon d'entrée, de sortie de STEU en appliquant le protocole développé par Houtz et Sedlak (2012) et modifié pour les eaux usées (Houtz et al., 2016). Brièvement, 50 mL de chaque échantillon non filtré (contenu dans des bouteilles HDPE de 125 mL) ont été dilués par deux dans de l'eau ultra-pure à une concentration finale de 60 mM de persulfate et 150 mM de NaOH. Après thermolyse à 85 °C pendant 6 h (à l'étuve), les échantillons ont été neutralisés à pH 6–8 avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl, à 3 M dans l'eau ultra-pure). Après ajout des étalons internes, les eaux ont été extraites à l'aide du protocole décrits partie 2.3 en ajoutant un temps de repos de 15 min avant chaque élution pour assurer la mise en solution des PFAS adsorbés aux particules. Le protocole d'extraction sur matrice non filtrée, permettant notamment un gain de temps sur l'analyse, avait été validé au préalable par comparaison à l'analyse séparée du dissous et particulaire sur une entrée de STEU et les deux approches permettaient d'obtenir des résultats identiques (voir partie IS3.1).

La méthode TOP a également été appliquée à un échantillon de boues de chaque STEU en s'inspirant du protocole développé par Houtz et al.(2013) pour des sols. 80 mg d'échantillon ont été extraits par micro-onde avec 12 mL de MeOH + 0,2 % de NH<sub>4</sub>OH comme indiqué dans la partie 2.3. Les extraits ont été purifiés sur graphite (ENVI-Carb) avant oxydation comme préconisé par les auteurs pour assurer les performances d'oxydation par l'élimination de substances oxydables. Les extraits réduits à 300 µL (sous flux d'azote) ont été transférés dans des bouteilles en plastique HDPE de 125 mL puis évaporés à sec. 100 mL d'eau ultra-pure à 150 mM de NaOH et 60 mM de persulfate ont été ajoutés dans chaque bouteille. Les bouteilles ont été placées dans un bain à ultra-sons pendant 15 min, pour assurer la dissolution des PFAS, avant d'être placées à l'étuve à 85 °C durant 6h. Les échantillons ont été neutralisés puis repurifiés sur XAW comme indiqué partie 2.3 après ajout des EI.

## 2.5. Analyse des PFAS par LC-MS/MS

L'analyse des PFAS a été réalisée par chromatographie en phase liquide (Agilent 1200 LC) couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle en provenance d'Agilent (Massy, France). La méthode chromatographique est celle décrite par Munoz et al. (2017). Les détails de la méthode de détection sont indiqués dans le Tableau S5. L'identification et la quantification des composés ont été réalisées à l'aide d'une gamme de concentrations en natifs croissantes (0,5–40 pg/mg de MeOH) et de concentrations en EI constantes (10 pg/mg) pour la détermination des coefficients de réponse d'une part et par dilution isotopique pour la quantification des concentrations dans les échantillons. Les limites de détection instrumentales sont comprises entre 0,002 et 0,28 pg. Des blancs MeOH ont été injectés régulièrement et aucun composé n'a été détecté.

## 2.6. Contrôles qualité

### 2.6.1. Blancs, limites de détection procédure, justesse

Des contrôles qualité (blancs procédures et matrices dopées) ont été réalisés à chaque série d'extraction (détails en IS3.3). Les C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> PFCA ont été régulièrement détectés dans les blancs à l'état de trace (Tableau S6). Les limites de détection (LD) et les LQ pour les eaux sont de 0,01–0,7 et 0,02-2,3 ng.L<sup>-1</sup> respectivement et pour les boues de 0,02–0,45 et 0,08–1,5 ng.g<sup>-1</sup> (Tableau S7).

La justesse des procédures d'extraction des eaux et particules/boues, calculée à partir des tests sur matrices enrichies en PFAS (eau vittel et sable de Fontainebleau) est comprise entre 90 et 115 % à l'exception de certains composés non quantifiés avec leur propre étalon interne : PFHpS (117–140 %), PFDS (78–100 %), 8:2 FTSA (77–80 %), 10:2 FTSA (49–69 %), 8:2 diPAP (123–180 %) (Tableau S8). Pour ces composés, les concentrations ont été corrigées par la valeur de la justesse. Cependant pour le 8:2 diPAP aucune concentration ne sera indiquée puisqu'une variabilité importante (> 50%) a été

obtenue entre les réplicats. Il est à noter que de bonnes performances ont été obtenues pour les deux alternatives éthers HFPO-DA et ADONA (justesse = 95–99 % et 94–104 % respectivement) bien que le protocole n'ait été optimisé pour ceux-là.

### 2.6.2. Validation de la méthode d'oxydation

Les performances d'oxydation ont été au préalable évaluées sur de l'eau ultra-pure supplémentée avec 4 précurseurs (8:2 FTSA, 6:2 diPAP, FOSA, MeFOSAA) sélectionnés parmi ceux étudiés par Houtz et Sedlak (2012) (concentrations  $\approx 50\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Les détails de la procédure sont apportés dans la section IS4.

En vue d'utiliser la méthode sur des matrices chargées en matières oxydables, les protocoles cités précédemment ont été testés sur une entrée de STEU non filtrée et un extrait de boues afin de vérifier l'élimination complète des précurseurs identifiés dont la présence avait été vérifiée au préalable pour ces matrices. Pour l'entrée de STEU, l'échantillon a été aliquoté dans 6 bouteilles HDPE de 125 mL (volume d'échantillon : 50 mL). Trois réplicats ont été conservés pour l'analyse ciblée et les trois autres ont été oxydés tel que décrit dans la partie 2.4.

Pour le test sur boues, 600 mg de matrice ont été extraits et purifiés sur ENVI-Carb. L'extrait a été reconcentré à 300  $\mu\text{L}$  et homogénéisé. 50  $\mu\text{L}$  ont été transférés dans 6 bouteilles en HDPE-125 mL. 100 mL d'eau ultra-pure ont été ajoutés dans toutes les bouteilles et la procédure d'oxydation a été appliquée pour 3 des 6 réplicats.

### 2.7. Analyse statistique

Les données statistiques par type de matrice (moyenne, médiane, écart-type) ont été obtenues à l'aide de la fonction *cenfit* du package NADA sous R lorsque le taux de détection était inférieur à 100 % (Munoz et al., 2015). Les différences de concentrations entre eaux usées domestiques, mixtes et eaux pluviales ainsi qu'entre les entrées et sorties de STEU ont été évaluées à l'aide de la fonction *cendiff* du package NADA sous R lorsque des valeurs ont été censurées (c'est à dire inférieures à la LD) et dans le cas contraire à l'aide des tests de Mann-Whitney (2 échantillons) ou Kruskal-Wallis (k échantillons) (package Rcmdr sous R, version R 3.3.3, 2017). Les tendances entre composés et/ou composés et variables quantitatives descriptives ont été évaluées à l'aide du test de corrélation des rangs de Spearman. Une analyse en composante principale avec groupements a été réalisée à l'aide du plugin Facto Miner du package Rcmdr sous R dans le but de comparer les profils moléculaires dans les eaux du réseau et dans les effluents d'entrée de STEU. Le test t des échantillons appariés a été utilisé pour évaluer la différence des concentrations totales dans les échantillons avant et après oxydation.

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1. Contrôle d'oxydation

Les C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> et C<sub>11</sub> PFCA et le FOSA ont été détectés dans certains blancs oxydation mais toujours à des concentrations inférieures aux limites de quantification (Tableau S9). L'oxydation complète des 4 précurseurs sélectionnés comme témoins (8:2 FTSA, 6:2 diPAP, FOSA, N-MeFOSAA) a toujours été observée dans l'eau ultra-pure. Le profil et les taux de conversions sont similaires à ceux obtenus par Houtz et Sedlak, (2012) (Tableau S10). Il est à noter tout de même une légère sur-estimation des taux de conversion du FOSA et N-MeFOSAA en PFOA (128 et 120 % respectivement). Ces résultats n'ont pas pu être expliqués. Une bonne répétabilité et bonne reproductibilité entre les séries ont été évaluées par des coefficients de variation inférieurs à 20 %.

Les résultats des tests préliminaires sur l'entrée et les boues de STEU sont montrés Figure 1. Six précurseurs (6:2, 8:2 et 10:2 FTSA, FOSA, N-EtFOSAA et 6:2 diPAP) sont présents dans l'entrée de STEU à des concentrations comprises entre 0,3 et 4,8 ng.L<sup>-1</sup>. Après traitement au persulfate, tous les composés sont totalement convertis excepté le FOSA pour lequel il reste 36 % de la masse initiale. Dans l'échantillon de boues, sept précurseurs étaient présents (6:2, 8:2 et 10:2 FTSA, FOSA, N-EtFOSAA, 6:2 diPAP et le N-MeFOSAA) à des concentrations comprises entre 0,3 et 1,8 ng.g<sup>-1</sup>. L'oxydation complète de l'ensemble des précurseurs identifiés a été observée ce qui a permis de valider le protocole pour les boues avec une répétabilité correcte (< 18 %).

Lors de l'application sur les différentes matrices du réseau, l'oxydation a également été complète pour tous les échantillons excepté 4 : le D5 (eaux usées domestiques) et les M4, M6 et M10 (eaux usées mixtes) pour lesquels ils restent plus de 50 % des concentrations initiales en précurseurs identifiés. Pour le M4 par exemple, la concentration en 10:2 FTSA est passée de 79 ng.L<sup>-1</sup> avant oxydation à 261 ng.L<sup>-1</sup> après oxydation ce qui suggère la présence de précurseurs de 10:2 FTSA dans cet échantillon. Ces pertes de performance ont pu être associées aux teneurs élevées en MES (jusqu'à 8,8 g.L<sup>-1</sup> pour le D5) et probablement en matières oxydables qui consomment les réactifs.

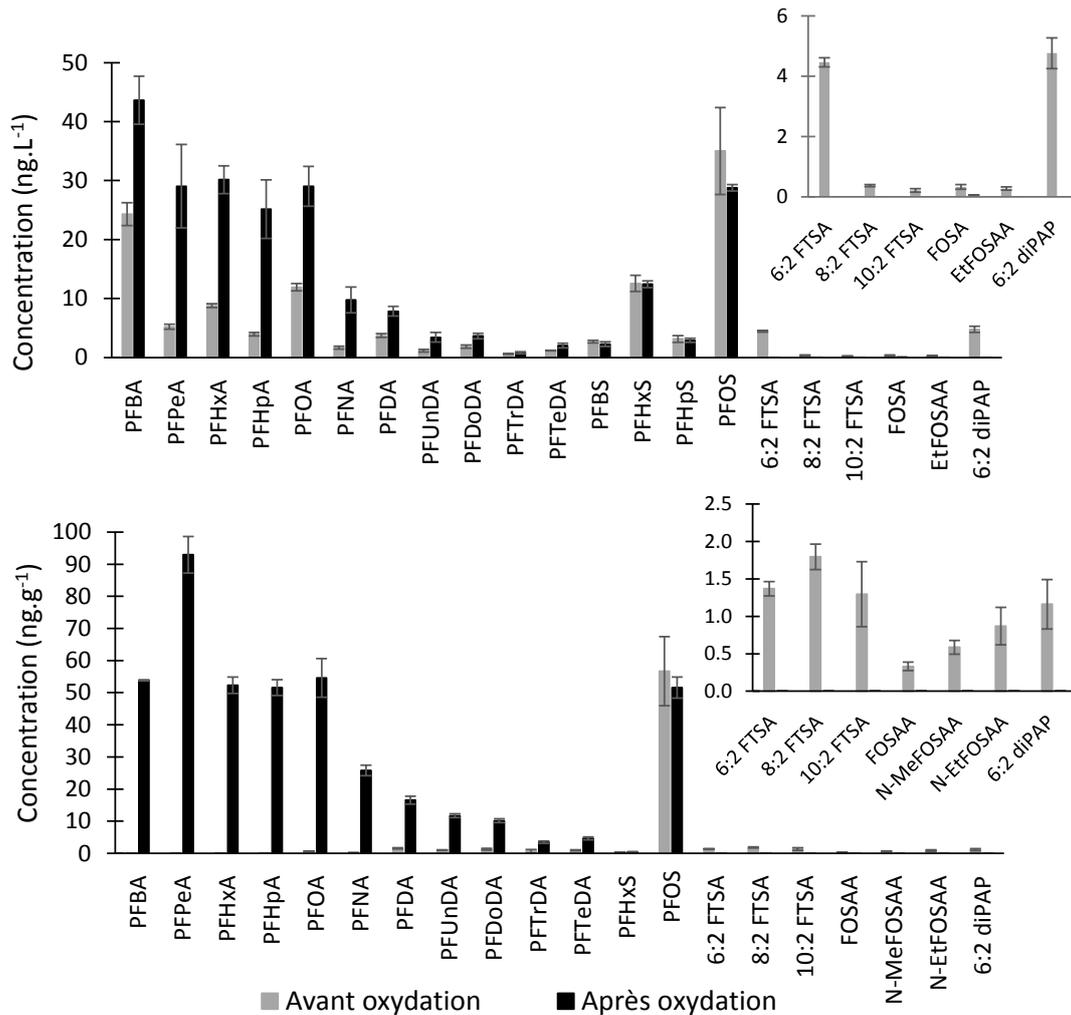


Figure 1 : Résultats des tests d'oxydation préliminaires sur a) un échantillon d'entrée de STEU (n = 3) et b) un extrait de boues de STEU (n = 3). Un zoom sur les précurseurs a été réalisé dans les deux cas pour une meilleure visibilité des concentrations avant oxydation. Les concentrations sont les moyennes des trois réplicats et les barres d'erreur représentent les écarts-types.

### 3.2. Caractérisation des apports en PFAS dans le réseau d'assainissement

Parmi les 30 PFAS analysés, 4 n'ont jamais été détectés dans le réseau d'assainissement : le PFDS, le 4:2 FTSA et les deux éthers HFPO-DA et ADONA. Le 8:2 diPAP a été détecté dans 2 échantillons d'eaux usées domestiques mais aucune valeur ne sera rapportée à cause de l'erreur analytique trop élevée pour ce composé. Dans l'état actuel des connaissances, la présence des substances polyfluoroalkylées éthers dans les compartiments environnementaux n'a été que peu étudiée. Celle de l'HFPO-DA a été rapportée uniquement dans les eaux du bas Rhin (Heydebreck et al., 2015) tandis que Fromme et al. (2017) ont rapporté récemment la présence de l'ADONA dans des échantillons de sangs de donneurs allemands.

Pour les 23 composés détectés, les concentrations totales (phase dissoute + particulaire) moyennes, médianes, minimales et maximales dans les eaux usées domestiques (DOM), les eaux usées mixtes (MIX) et les eaux de ruissellement urbain (RR) sont rapportées Tableau 1. Pour simplifier le discours, les concentrations se référeront toujours aux concentrations totales.

### 3.2.1. Niveaux et profils dans les eaux usées

La somme PFAS ( $\Sigma$ PFAS) dans les eaux usées varie de 4,6 à 501,7 ng.L<sup>-1</sup>. La médiane obtenue pour les eaux usées MIX (64,4 ng.L<sup>-1</sup>) est significativement supérieure à celle observée pour les eaux usées DOM (15,8 ng.L<sup>-1</sup>) ( $p$ -value = 2.10<sup>-4</sup>). Dans les eaux usées domestiques, les C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA, les C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, le PFHpS, le 10:2 FTSA et le N-EtFOSAA n'ont jamais été détectés. La  $\Sigma$ PFAS varie de 13,7 à 66,7 ng.L<sup>-1</sup> et aucune variabilité entre les deux périodes d'échantillonnage n'a été relevée. De manière générale, le profil moléculaire est dominé par le 6:2 diPAP (15–70 % de la  $\Sigma$ PFAS) suivi des isomères du PFOS (5-30 %), du PFOA (5–28 %) et du PFDA (0,2–13 %) dont les concentrations médianes respectives sont de 4,5, 1,9, 1,7 et 0,6 ng.L<sup>-1</sup>. En zones mixtes, excepté le FOSAA, les 22 autres composés ont été détectés dans au moins 1 des 10 échantillons. Les niveaux et profils sont plus variables et se distinguent de ceux observés en zones domestiques (à l'exception du M8 qui localisé en zone universitaire est finalement plus représentatif d'une zone résidentielle). Sur la totalité des échantillons, les composés majoritaires sont le PFOS suivi du PFHxS, PFBA, PFOA, PFHxA et PFPeA avec des concentrations médianes respectives de 20,8, 5,3, 4,1, 4,0, 3,9 et 3,0 ng.L<sup>-1</sup>. Néanmoins, les concentrations les plus élevées ont été observées pour les FTSA. Les niveaux en 8:2 FTSA et 10:2 FTSA sur le site M4 (site le plus contaminé correspondant à la zone portuaire) sont de 202 ng.L<sup>-1</sup> et 79 ng.L<sup>-1</sup> respectivement, expliquant 50 % de la  $\Sigma$ PFAS (502 ng.L<sup>-1</sup>). Le 6:2 FTSA a été retrouvé à un niveau comparable (102,3 ng.L<sup>-1</sup>) sur le site M2, deuxième site le plus contaminé et localisé dans une zone où la présence d'industries de l'aéronautique, de l'armement et de métallurgies ont pu être identifiées ( $\Sigma$ PFAS = 300 ng.L<sup>-1</sup>). Le PFBA et les C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> PFCA sont majoritaires sur les sites M10 et M9 respectivement.

En plus d'un nombre de composés détectés plus importants en zones mixtes qu'en DOM (22 vs 15), les concentrations médianes en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> PFCA, en PFSA et FTSA sont significativement plus élevées d'un facteur 1,2 (10:2 FTSA) à 17 (PFHxS) que dans les eaux usées domestiques ce qui suggère une influence non négligeable des sources industrielles et commerciales pour ces composés ( $p$ -value < 0.0001). A notre connaissance, les PFAS n'ont jamais été recherchés dans les eaux usées collectées au sein même du réseau d'assainissement. Néanmoins, ces gammes de concentrations sont comparables à celles observées précédemment dans des effluents de STEU (Huset et al., 2008 ; Ahrens et al., 2009 ; Guo et al., 2010 ; Arvaniti et al., 2012 ; Campo et al., 2014). Certaines de ces études ont également relevé l'impact des rejets industriels sur les niveaux en PFAS (Sinclair et Kannan, 2006 ; Ahrens et al., 2009 ; Guo et al., 2010) en accord avec cette étude. Ahrens et al. (2009) ont suggéré que des niveaux élevés en C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> PFCA pouvaient être expliqués par des activités liées à l'industrie de revêtements, de tapis ou des papeteries tandis que les niveaux élevés en 6:2 FTSA seraient la

conséquence de rejets d'industries du textile. De plus, les FTSA ont été sélectionnés comme alternatives au PFOS dans de nombreux produits tels que les peintures, revêtements, adhésifs et certains produits nettoyants industriels (Field et Seow, 2017). Quant aux PFSA, les niveaux les plus élevés ont généralement été attribués aux activités en lien avec les industries de semi-conducteurs (utilisés dans l'étape de photolithographie) (Lin et al., 2009). La prédominance du PFOS malgré l'arrêt de sa production en 2002 suggère l'utilisation de produits commercialisés antérieurement à cette date et dont les stocks ne sont toujours pas écoulés ainsi que la présence potentielle de précurseurs. Certains d'entre eux ont été retrouvés dans les échantillons comme le FOSA, le N-MeFOSAA et le N-EtFOSAA mais toujours à de faibles niveaux ( $< 1,4 \text{ ng.L}^{-1}$ ).

A l'inverse des composés précédemment cités, le 6:2 diPAP présentent des niveaux significativement plus élevés dans les eaux usées domestiques (médiane =  $4,5 \text{ vs } 1,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $p\text{-value} = 0,004$ ). Ce composé est utilisé dans les emballages alimentaires et a déjà été retrouvé dans des effluents urbains de STEU municipales à des niveaux comparables à ceux observés dans cette étude (Mabury, 2007 ; D'Eon et al., 2009 ; Liu et al., 2013 ; Taxvig et al., 2014). La diminution des concentrations en zones mixtes suggère un effet dilution des rejets commerciaux et industriels qui donc n'apportent pas de 6:2 diPAP ou dans une moindre mesure. Une hypothèse supplémentaire consiste à supposer la dégradation de ce composé au cours de l'acheminement des eaux usées au sein du réseau d'assainissement. Lee et al.(2010) et Lewis et al. (2016) ont observé une transformation microbienne rapide du 6:2 diPAP dans des eaux usées et des boues de STEU respectivement. Celle-ci se traduit par une perte de plus de 5 % de la masse initiale dès le premier jour d'incubation et la formation de 6:2 FTCA et FTUCA (majoritairement), du 5:2 FTOH et des  $C_4\text{-}C_7$  PFCA. Dans cette étude, les eaux usées domestiques ont été collectées en tête de réseau tandis que les sections en zones mixtes présentent une longueur de réseau amont comprise entre 2 608 et 32 451 m (à l'exception du point M8, 542 m). Le test de Spearman a permis de mettre en évidence une corrélation significative entre le rapport  $\sum C_4\text{-}C_7 \text{ PFCA}$  (produits de dégradation)/ 6:2 diPAP et la longueur du réseau amont ( $p\text{-value} = 0,0002$ ) avec un coefficient de corrélation de 0,6. Ces résultats indiquent que l'origine des  $C_4\text{-}C_7$  PFCA en zones mixtes peut être attribuée aux rejets industriels et commerciaux directs et/ou aux émissions indirectes par la dégradation de précurseurs tels que le 6:2 diPAP. L'origine des rejets n'est donc peut être pas le seul facteur influençant les profils et niveaux de contamination observés au sein même du réseau d'assainissement.

**Tableau 1 : Concentrations totales (ng.L<sup>-1</sup>) en PFAS en réseau d'assainissement. Statistiques descriptives (moyennes = moy, médianes = med, écarts-types = ET et valeurs minimales (min) et maximales (max)) des concentrations en PFAS dans les eaux usées domestiques (DOM), les eaux usées en zones mixtes (MIX) et les eaux de ruissellement urbains (UR). DV correspond au nombre de valeurs au-dessus de la limite de détection, n = nombre d'échantillons. NA = valeurs non calculées (taux de détection trop faible) et nd = non détecté.**

	DOM (n = 16)					MIX (n = 10)					RR (n = 4)				
	DV	med	moy	ET	min-max	DV	med	moy	ET	min-max	DV	med	moy	ET	min-max
PFBA	0	nd	nd			6	4,1	6,3	4,4	<LD-18,1	3	2,8	5,5	4,8	<LD-12,3
PFPeA	0	nd	nd			9	3,0	4,3	4,0	<LD-12,7	4	1,8	11,2	17,4	0,4-37,2
PFHxA	0	nd	nd			10	3,9	6,8	7,7	0,4-25,8	3	3,8	10,8	12,7	<LD-28,6
PFHpA	14	0,6	0,9	0,8	<LD-3,6	9	1,8	3,3	3,0	<LD-9,2	4	3,9	5,0	3,9	0,3-9,8
PFOA	16	1,7	2,5	1,6	1,0-6,6	10	4,0	6,6	6,3	0,8-22,3	4	4,2	7,7	7,8	1,0-19,0
PFNA	13	0,3	0,4	0,4	<LD-1,7	10	0,8	1,1	0,9	0,2-3,5	4	0,4	1,4	1,7	0,4-4,0
PFDA	15	0,6	0,9	0,8	<LD-2,7	5	NA	2,0	6,4	<LD-19,0	3	0,6	2,9	4,4	<LD-9,0
PFUnDA	6	NA	0,2	0,5	<LD-2,0	6	0,2	0,4	0,5	<LD-1,8	4	NA	0,8	0,3	<LD-1,1
PFDoDA	15	0,3	0,6	0,8	<LD-3,5	8	0,2	1,3	3,4	<LD-10,7	2	NA	1,6	0,4	<LD-2,2
PFTTrDA	0	nd	nd			4	NA	0,2	0,1	<LD-0,5	1	NA	0,3	NA	<LD-1,4
PFTeDA	0	nd	nd			3	NA	0,7	0,7	<LD-2,3	1	NA	0,4	NA	<LD-1,7
PFBS	15	0,3	0,4	0,3	<LD-1,4	7	1,9	3,3	3,5	<LD-11,6	3	0,9	2,0	1,4	<LD-3,3
PFHxS	15	0,3	0,9	1,0	<LD-3,7	9	5,3	14,8	18,3	<LD-50,3	3	0,2	8,7	10,7	<LD-19,8
PFHpS	0	nd	nd			5	NA	0,4	0,2	<LD-0,9	2	NA	0,5	0,6	<LD-1,2
L.PFOS	16	1,4	2,0	2,3	0,4-8,1	10	8,6	15,2	14,0	0,5-36,8	4	0,8	8,5	10,9	0,4-23,8
Br.PFOS	16	0,9	1,3	1,7	<LD-7,3	10	6,9	13,2	12,1	<LD-31,1	4	0,6	7,8	9,7	0,2-20,9
ΣPFOS	16	1,9	3,3	3,6	0,6-15,3	10	20,8	28,3	25,7	0,5-64,3	4	1,0	16,3	20,7	1,0-44,7
6:2 FTSA	16	0,2	0,3	0,2	0,1-0,8	10	2,2	13,7	31,4	0,3-102,3	2	NA	15,6	NA	<LD-60,9
8:2 FTSA	16	0,4	0,7	0,9	0,1-4,0	8	0,5	21,1	64,6	<LD-202,4	1	NA	0,1	NA	<LD-1,4
10:2 FTSA	0	nd	nd			6	0,1	8,4	25,9	<LD-79,2	2	NA	0,0	0,1	<LD-0,2
FOSA	13	0,1	0,1	0,1	<LD-0,4	9	0,1	0,1	0,1	<LD-0,3	2	NA	0,1	0,0	<LD-0,1
FOSAA	9	0,1	0,3	0,4	<LD-1,5	0	nd	nd			1	NA	0,2	NA	<LD-0,2
N-MeFOSAA	1	NA	1,4	NA	<LD-1,4	3	NA	0,1	0,0	<LD-0,1	1	NA	0,1	NA	<LD-0,1
N-EtFOSAA	0	nd	nd			4	NA	0,3	0,4	<LD-1,4	1	NA	0,2	NA	<LD-0,2
6:2 diPAP	16	4,5	9,8	10,0	1,3-32,5	7	1,3	4,0	5,6	<LD-18,3	0	nd	nd		
ΣPFCA	16	4,2	5,4	3,6	1,3-13,7	10	23,7	30,8	28,6	3,0-94,7	4	36,7	44,7	37,6	9,7-95,8
ΣPFSA	16	2,6	4,5	4,6	1,0-20,3	10	43,3	51,4	42,6	0,9-126,7	4	19,4	27,2	28,0	1,2-69,0
ΣPFAS	16	15,8	21,2	15,5	7,8-51,4	10	64,4	124,4	148,0	4,6-501,7	4	56,4	87,9	82,5	11,7-227

### 3.2.2. Niveaux et profils dans les eaux de ruissellement urbain

Quelques échantillons d'eaux de ruissellement urbain (n = 4) ont été caractérisés pour évaluer les concentrations des apports supplémentaires dans le réseau en temps de pluie. A part le 6:2 diPAP, les 22 autres composés ont été détectés dans au moins 1 des 4 échantillons. La somme PFAS varie de 11,7 à 227 ng.L<sup>-1</sup> et les niveaux les plus élevés ont été observés en aval de l'aéroport (RR4). Sur ce site les composés majoritaires sont le 6:2 FTSA, le PFOS, le PFPeA et le PFHxA avec des concentrations respectives de 61, 45, 37 et 29 ng.L<sup>-1</sup>. La prédominance du PFOS et du 6:2 FTSA dans des zones impactées par des mousses anti-incendie type AFFF ou dans des STEU connectées aux aéroports a déjà été rapportée (Houtz et al., 2013 et 2016).

Sur les 3 autres sites, la ΣPFAS est comprise entre 11,7 et 66 ng.L<sup>-1</sup> soit 4 à 11 fois plus faible qu'en aval de l'aéroport. Le PFOS et le PFHxS représentent respectivement 30 et 24 % de la ΣPFAS sur le site

R2 localisé en aval d'une grande zone commerciale, tandis qu'au niveau des zones résidentielles (RR1 et RR3) les apports sont majoritairement marqués par les PFCA (86 % du profil global). En termes de niveaux, ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Xiao et al. (2012b) pour des eaux de ruissellement collectées au niveau de quartiers résidentiels et commerciaux d'une agglomération japonaise. Les auteurs ont noté que les niveaux les plus élevés en PFOS et PFOA avaient été observés dans le secteur d'une zone commerciale dense. Dans ces zones, le trafic urbain et l'utilisation excessive d'emballages alimentaires ont déjà été suspectés comme vecteurs de contamination en PFAS (Kim and Kannan, 2007 ; Murakami et al., 2008 ; Xiao et al., 2012b).

### 3.3. Apports globaux sur l'agglomération et rejets vers le milieu naturel

#### 3.3.1. Concentrations et profils moléculaires en entrée de STEU

Parmi les 23 composés détectés dans les eaux du réseau, 22 ont été retrouvés en entrée de STEU. Les C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> et C<sub>12</sub> PFCA, le PFBS, le PFHxS, le PFOS, les 3 FTSA, le FOSA et le 6:2 diPAP sont retrouvés dans plus de 80 % des échantillons. Le FOSAA pourtant présent dans 50 % des échantillons d'eaux usées domestiques n'a pas été retrouvé en entrée de STEU. Ce composé est un intermédiaire dans la dégradation de substances plus complexes tels que le perfluorooctane sulfonamide éthanol ou acide acétique qui génère *in fine* du PFOA voire du PFOS (Buck et al., 2011). Ceci peut donc expliquer sa présence occasionnelle à des niveaux toujours proches de la LQ.

Les moyennes des  $\Sigma$ PFAS dans les effluents d'entrée sont comprises entre 68,8 (STEU-E) et 165,9 ng.L<sup>-1</sup> (STEU-O) (Tableau 2). Les composés présentant les concentrations médianes les plus élevées sont le PFOS (31,4 ng.L<sup>-1</sup>) et le PFHxS (13,4 ng.L<sup>-1</sup>). Pour les autres PFAA à courte et moyenne longueur de chaîne, celles-ci varient de 2,2 (PFBS) à 8,2 (PFHxA) ng.L<sup>-1</sup>. Le PFHpS et les C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> PFCA sont toujours retrouvés à des concentrations proches ou inférieures à la LQ lorsqu'ils sont détectés. Ces niveaux sont comparables à ceux rapportés pour des STEU municipales recevant majoritairement des apports domestiques (Schultz et al., 2006a ; Loganathan et al., 2007 ; Bossi et al., 2008 ; Sánchez-Avila et al., 2010 ; Arvaniti et al., 2012 ; Campo et al., 2014 ; Zhang et al., 2015 ; Kwon et al., 2017).

En cohérence avec les résultats du réseau, les précurseurs majoritaires sont le 6:2 FTSA, le 6:2 diPAP, et les 8:2 et 10:2 FTSA, à des concentrations médianes respectives de 4,6, 3,7, 1,0 et 0,9 ng.L<sup>-1</sup>. Lorsqu'ils sont détectés, les dérivés sulfonamides perfluoroalkylés présentent toujours des concentrations proches ou inférieures aux LQ. Tous ces composés sont beaucoup plus rarement étudiés. Houtz et al. (2016) ont rapporté des concentrations en 6:2 et 8:2 FTSA similaires à celles-ci (médianes = 3,4 et 0,9 ng.L<sup>-1</sup> respectivement) dans des stations d'épurations municipales de San Francisco (Etats-Unis), tandis que les niveaux en N-MeFOSAA et N-EtFOSAA sont supérieurs à celles des STEU de Bordeaux (2,1 et 1,4 ng.L<sup>-1</sup> respectivement). Pour le 6:2 diPAP, les concentrations sont comparables à celle rapportée dans l'effluent de la station Umea en Suède par exemple (Eriksson et al., 2017).

En termes de profil de contamination, la somme des PFAA explique entre 78 et 92 % de la  $\Sigma$ PFAS (Figure S2). Les PFSA sont majoritaires par rapport aux PFCA dans les effluents des STEU A, E et I avec un rapport PFCA/PFSA compris entre 0,5 et 0,9. Le PFOS et le PFHxS représentent à eux deux entre 40 et 58 % du profil global. Le rapport PFCA/PFSA est inversé dans l'effluent de la STEU O (1,4). Les concentrations en PFPeA (31,9 ng.L<sup>-1</sup>) et PFHxA (23,2 ng.L<sup>-1</sup>) sont jusqu'à 12 et 5 fois plus élevées que dans les autres effluents et expliquent 34 % de la  $\Sigma$ PFAS. Les concentrations en 6:2 FTSA sont également 4 à 6,5 fois plus élevées (17,3 vs 2,6–4,6 ng.L<sup>-1</sup>) dans cette STEU ce qui suggère la présence d'une source spécifique de ces composés sur le bassin versant. Un profil similaire a été observé par Houtz et al. (2016) dans l'effluent de la STEU industrielle de l'aéroport de San Francisco mais avec des concentrations de plusieurs centaines de ng.L<sup>-1</sup> pour chacun des composés. Dans cette étude, la STEU-O ne correspond pas à celle raccordée à l'aéroport de l'agglomération. Plus généralement, les composés majoritaires dans les effluents de STEU municipales sont le PFOA ou le PFOS (Ahrens et al., 2009; Kunacheva et al., 2011 ; Guerra et al., 2014). Néanmoins, la prédominance d'homologues à chaîne courte tels que le PFPeA et le PFHxA a déjà été observée (Arvaniti et al., 2012 ; Kim et al., 2012 ; Zhang et al., 2015 ; Eriksson et al., 2017a). Ces résultats montrent l'engagement des industriels à réduire les émissions des PFAS à chaîne longue au caractère bioaccumulable.

### 3.3.2. Hiérarchisation des apports vers les STEU

Dans le but d'apporter plus d'explications aux profils observés en entrée de STEU, les profils moléculaires ont été confrontés à ceux observés dans le réseau à l'aide d'une analyse en composante principale avec groupement. Afin de réduire le nombre de variables (abondances relatives des PFAS), une matrice de corrélation a été réalisée ce qui a permis de réunir les C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> PFCA, les C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, les C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> PFCA et les 8:2-10:2 FTSA (résultats détaillés en IS5.1). Parmi les sulfonamides perfluoroalkylés, seul le FOSA a été pris en compte, les autres présentent des fréquences de détection faibles quelle que soit la matrice. Les résultats sont présentés Figure 2. 33 % de la variance totale sont expliqués par la dimension 1 qui caractérise la prédominance des C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> PFSA, des C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> PFCA et du 6:2 FTSA. Cette dimension donne lieu à un premier cluster (bleu) constitué : des effluents de STEU (excepté l'entrée de la STEU-I sur la période de décembre notée li(2)), des eaux usées en zones mixtes (M1, M2, M3, M5, M6, M7) et des eaux de ruissellements urbains en aval de l'aéroport et du centre commercial (RR4 et RR2). Les autres sites sont tous situés à gauche ou proche de la dimension 2 et sont donc caractérisés par la prédominance de 6:2 diPAP et C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> PFCA. La dimension 2 qui explique seulement 14 % de la variance divise ce groupe en deux clusters distincts : le premier (noir) marqué par des rapports d'abondance en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> PFCA élevés est principalement constitué d'eaux usées domestiques et d'un échantillon de ruissellement en zone résidentielle. Le second, exclusivement marqué par le 6:2 diPAP et les C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> PFCA est constitué d'eaux usées domestiques, de deux eaux usées mixtes (dont celui collecté à proximité de la faculté), et de l'entrée de la STEU-I (décembre 2015). Les échantillons RR3, M9 et M10 ont été intégrés dans un cluster à part (vert) qui se superpose au cluster rouge ; cependant, ces échantillons sont très peu marqués par le 6:2 diPAP. Ces résultats tendent donc à montrer

l'influence des activités industrielles et commerciales sur les profils observés dans les STEU A, E et O de l'agglomération. Pour la STEU-I, les apports domestiques semblent avoir davantage leur importance sur la période de décembre 2015 (li2) et inversement en mars 2015 (li1). La période de mars a été marquée par un évènement pluvieux comme en témoigne les débits en entrée de cette STEU : ~20000 contre ~12000 m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> en moyenne sur cette année-là. En termes de concentrations, ceci se traduit par des niveaux en C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> PFCA et en PFSA deux fois plus élevés en mars qu'en décembre 2015 indiquant l'influence des ruissellements urbains sur les apports vers cette STEU. La STEU A a également été étudiée sur ces deux périodes mais aucune différence nette des concentrations n'a été observée pour tous les composés.

Pour mieux comprendre les effets de tels évènements et pour évaluer les apports globaux sur l'agglomération, les flux ont été calculés en multipliant la concentration de chaque composé par le débit mesuré en entrée et ceci pour les 4 STEU et chacune des périodes (lorsqu' il y en avait deux). La Figure 3 montre les résultats obtenus pour les C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> PFCA, les PFSA, les FTSA et le 6:2 diPAP (composés majoritaires). Les moyennes et écarts types pour tous les composés sont indiqués dans les Tableaux S11 et S12. Pour les deux STEU étudiées en mars et décembre 2015 (STEU-A et I), les apports journaliers des C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> PFCA, des PFSA et du 6:2 FTSA sont significativement plus élevés sur la période pluvieuse (mars 2015) (*p-value* < 0,008). Néanmoins, bien que les débits en entrée soient multipliés par le même facteur pour les deux STEU (≈1,8), l'impact sur les flux en PFAS est davantage prononcé pour la STEU-I. En effet, les apports en mars sont multipliés par un facteur 1,4 (PFOS) à 3,8 (PFBS) en entrée de la STEU-A contre 3 (6:2 FTSA) à 14 (PFBS) en entrée de la STEU-I. Ceci indique donc que les eaux de ruissellement en provenance du bassin versant de la STEU-I présentent des niveaux en PFAS plus élevés (sur cette période), probablement en lien avec la présence de nombreuses industries et établissements du secteur de l'aéronautique et de l'armement sur son bassin de collecte (utilisation de mousses anti-incendies, traitements de surface, fluides hydrauliques). En considérant seulement les données obtenues par temps sec (apports via les eaux usées), les flux totaux vers les STEU sont compris entre 0,4 et 8,9 g.j<sup>-1</sup> : 0,2–2,2 g.j<sup>-1</sup> pour les PFCA, 0,1–5,8 g.j<sup>-1</sup> pour les PFSA et 0,1–0,8 g.j<sup>-1</sup> pour la somme des précurseurs. Les STEU A et E concentrent plus de 80 % de ces apports (en cohérence avec les débits en entrée).

Chapitre IV : Sources et conséquences sur le milieu naturel

**Tableau 2 : Concentrations en STEU. Statistiques descriptives (médianes, moyennes et écarts-types) des concentrations totales en PFAS détectées dans les effluents (entrée et sortie en ng.L<sup>-1</sup>) et valeurs des concentrations obtenues dans les boues des 4 STEU étudiées. Pour la STEU O, la médiane n'a pas été calculée puisque seuls 2 échantillons en entrée et sorties ont été analysés.**

	STEU-A					STEU-E					STEU-I					STEU-O				
	Entrée (n = 6)		Sortie (n = 6)		Boues (n = 2)	Entrée (n = 6)		Sortie (n = 6)		Boues (n = 2)	Entrée (n = 6)		Sortie (n = 6)		Boues (n = 2)	Entrée (n = 2)		Sortie (n = 2)		Boues (n = 1)
	Moy	ET	Moy	ET	Valeurs	Moy	ET	Moy	ET	Valeurs	Moy	ET	Moy	ET	Valeurs	Moy	ET	Moy	ET	Valeur
PFBA	6,0	1,6	5,1	1,0	<LD	5,2	2,4	2,8	0,1	<LD	3,2	2,3	<LD	<LD	<LD	6,8	0,8	5,5	0,3	<LD
PFPeA	6,5	1,4	5,4	1,1	<LD	3,3	1,3	3,8	0,6	<LD	4,4	2,2	4,8	2,2	<LD, 0,5	31,9	2,9	64,5	7,8	2,1
PFHxA	10,7	2,3	10,4	2,1	0,3, 0,4	5,1	0,9	6,1	0,7	1,3, 0,3	6,2	2,9	7,3	2,6	0,2, 0,5	23,2	1,9	33,0	2,9	2,0
PFHpA	3,8	0,9	3,8	0,7	<LD, 0,1	2,1	0,3	2,3	0,4	0,2, 0,1	3,1	2,0	3,6	1,9	0,1, 0,2	9,5	0,1	12,3	0,2	1,0
PFOA	7,9	1,5	8,4	1,4	0,7, 0,8	4,7	0,8	5,4	0,5	0,4, 1,0	6,8	3,0	8,2	2,6	0,4, 0,8	8,9	0,3	20,3	0,5	3,6
PFNA	1,3	0,2	0,9	0,2	0,5, 0,3	1,2	0,3	0,8	0,2	0,4, 0,4	1,3	0,5	0,9	0,2	0,3, 0,5	1,2	0,1	0,8	0,2	2,1
PFDA	0,6	0,2	1,3	0,8	2,1, 3,0	0,3	0,3	0,4	0,4	1,7, 2,0	0,8	0,3	1,0	0,4	0,3, 1,9	2,4	1,2	0,3	0,1	5,4
PFUnDA	0,2	0,0	<LD	NA	1,5, 1,3	0,2	0,0	<LD	NA	0,6, 1,4	0,2	0,1	<LD	NA	0,6, 0,9	0,1	0,0	<LD	NA	1,4
PFDoDA	0,8	0,3	0,1	0,1	6,5, 2,5	0,7	0,4	0,2	0,2	3,3, 4,6	0,6	0,3	0,1	NA	2,5, 2,9	0,8	0,1	<LD	NA	2,1
PFTTrDA	0,2	NA	<LD	NA	1,6, 1,0	<LD	NA	0,2	NA	<LD, 1,1	<LD	NA	<LD	NA	<LD, 0,7	<LD	NA	<LD	NA	0,5
PFTeDA	<LD	NA	<LD	NA	3,4, 1,3	<LD	NA	<LD	NA	1,4, 1,6	<LD	NA	<LD	NA	1,0, 1,7	<LD	NA	<LD	NA	1,1
PFBS	4,1	1,9	4,4	1,2	<LD	1,6	0,5	2,1	0,5	<LD	1,6	1,3	2,3	1,7	<LD	3,6	0,677	7,3	0,7	<LD
PFHxS	21,9	6,5	21,7	5,5	<LD	8,7	2,3	10,1	1,1	<LD	9,2	6,4	10,0	2,3	<LD	20,9	2,0	19,2	2,2	2,7
PFHpS	0,7	0,4	0,7	0,2	<LD	0,5	NA	<LD	NA	<LD	0,3	0,0	0,4	0,1	<LD	0,4	0,1	0,4	0,0	0,9
PFOS	57,0	31,4	53,3	16,7	20,8, 44,5	23,4	20,4	21,1	3,2	4,0, 20,9	23,5	18,4	31,0	14,1	6,8, 17,0	33,7	3,6	15,0	2,3	72,1
6:2 FTSA	5,5	1,9	3,7	1,8	0,5, 2,6	6,3	5,6	3,2	3,2	0,3, 0,5	5,5	1,9	3,7	1,8	0,2, 2,0	17,3	5,7	2,0	0,8	0,9
8:2 FTSA	1,1	0,4	1,0	0,3	1,1, 1,8	1,0	0,5	0,7	0,3	0,5, 0,5	1,0	0,6	0,9	0,2	1,0, 1,3	1,3	0,1	0,1	0,1	1,8
10:2 FTSA	1,0	0,7	0,1	0,1	3,7, 1,3	0,9	0,3	0,1	0,1	0,8, 1,1	1,2	0,6	0,1	0,1	1,2, 1,9	1,1	0,7	0,0	NA	2,5
FOSA	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2, 0,3	0,07	0,01	0,06	0,02	0,2, 0,3	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1, 0,2	0,4	0,1	0,3	0,1	0,7
FOSAA	<LD	NA	<LD	NA	<LD, 2,5	<LD	NA	<LD	NA	<LD	<LD	NA	<LD	NA	<LD, 0,3	<LD	NA	<LD	NA	0,4
MeFOSAA	0,04	0,02	0,1	0,1	0,5, 1,8	0,1	0,02	0,1	0,05	<LD, 0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4, 0,8	<LD	NA	<LD	NA	1,0
EtFOSAA	0,2	0,1	0,1	0,0	<LD, 0,9	0,2	0,2	0,1	NA	0,8, 2,6	<LD	NA	0,0	NA	<LD, 0,6	<LD	NA	<LD	NA	1,7
6:2 diPAP	2,8	1,1	3,4	NA	2,1, 4,3	3,7	0,8	1,1	NA	1,6, 3,1	5,1	2,3	0,9	NA	2,2, 7,3	4,1	0,5	<LD	NA	0,9
ΣPFCA	38,2	7,5	35,4	5,8	10,4, 16,9	22,8	4,9	19,9	2,3	10,0, 11,9	26,3	12,3	25,8	9,4	7,3, 8,7	83,1	5,5	138,8	11,3	21,3
ΣPFSA	83,7	37,6	80,0	22,4	20,8, 44,5	33,8	23,1	33,4	4,7	4,0, 20,9	34,4	26,2	43,5	22,6	6,8, 17,0	58,6	4,8	41,9	3,7	75,6
ΣPFAS	132,4	43,9	121,8	27,7	48,0, 69,2	68,8	24,3	57,6	6,4	37,8, 23,7	71,9	33,3	78	29,6	34,1, 27,5	165,9	2,4	183	4,7	107,0

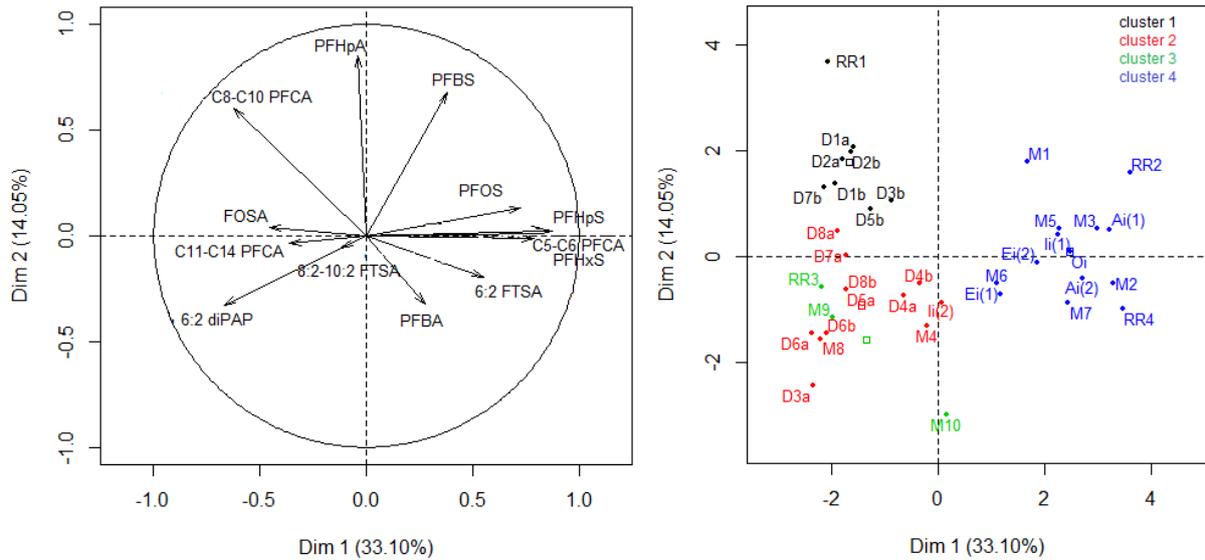


Figure 2 : Analyse en composante principale du profil moléculaire en PFAS (eaux usées domestiques et mixtes, eaux pluviales et effluents d'entrées de STEU).

### 3.3.3. Effets des filières de traitements et rejets vers le milieu naturel

Dans les effluents de sortie, 19 composés ont été détectés au moins une fois. Contrairement aux entrées de STEU, le PFUnDA et le PFTeDA n'ont pas été retrouvés et les fréquences de détection des sulfonamides et du 6:2 diPAP sont moins élevées (< 40 %). Les  $\Sigma$ PFAS ne sont pas significativement différentes de celles mesurées en entrées ( $p$ -value = 0,8) : 121,8, 57,6, 78 et 183 ng.L<sup>-1</sup> en sortie des STEU-A, E, I et O respectivement (Tableau 2). Pour autant, des concentrations décroissantes ont été observées pour les C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, le 10:2 FTSA, et le 6:2 diPAP ( $p$ -value = <0,0001–0,03).

Aucune différence n'a été observée pour les C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> PFCA, les PFSA et les 6:2 et 8:2 FTSA ( $p$ -value > 0,09) excepté en sortie de la STEU-O. En effet, pour cette dernière, les concentrations en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> PFCA et en PFBS sont 1,5 à 2,3 fois plus élevées en sortie qu'en entrée. Cette différence avec les autres STEU peut s'expliquer par le système de traitement secondaire employé : boues activées pour la STEU-O et biofiltration pour les trois autres. Or, plusieurs auteurs ont signalé des concentrations croissantes en PFCA et PFSA dans les effluents suite au traitement par boues activées, probablement en conséquence de la dégradation des précurseurs favorisée dans ces systèmes (Sinclair et Kannan, 2006 ; Guo et al., 2010). Les concentrations du PFOS et du 6:2 FTSA sont au contraire 2 à 8 fois plus faibles en sortie de cette STEU-O. Comme les PFCA à chaîne longue, le PFOS peut être éliminé vers les boues en raison de sa capacité d'adsorption élevée (Guo et al., 2010).

Dans les boues, les composés les plus fréquemment détectés sont les C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, le PFOS, les FTSA, les dérivés sulfonamides et le 6:2 diPAP tandis que les PFCA et PFSA à chaîne courte ne sont pas retrouvés (Tableau 2). Le composé majoritaire quelle que soit la STEU est le PFOS à des niveaux compris entre 4 et 72 ng.g<sup>-1</sup>, comparables aux ordres de grandeurs rapportés dans la littérature (Zareitalabadi

et al., 2013). La concentration en PFOS la plus élevée a été observée dans les boues de la STEU-O ce qui peut expliquer la diminution des concentrations observée dans l'effluent de celle-ci. Contrairement aux effluents, les C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> PFCA sont majoritaires par rapport aux C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> PFCA, en raison de leur capacité d'adsorption plus élevée. Parmi les précurseurs, le 6:2 diPAP est majoritaire (0,9–7,3 ng.g<sup>-1</sup>) suivi des FTSA (0,2 et 3,7 ng.g<sup>-1</sup>). La présence de 6:2 diPAP et des 6:2 et 8:2 FTSA dans les boues domestiques a déjà été rapportée et à des niveaux comparables (Lee et al., 2010 ; Liu et al., 2013 ; Eriksson et al., 2017) tandis que le 10:2 FTSA n'avait jamais été recherché à notre connaissance.

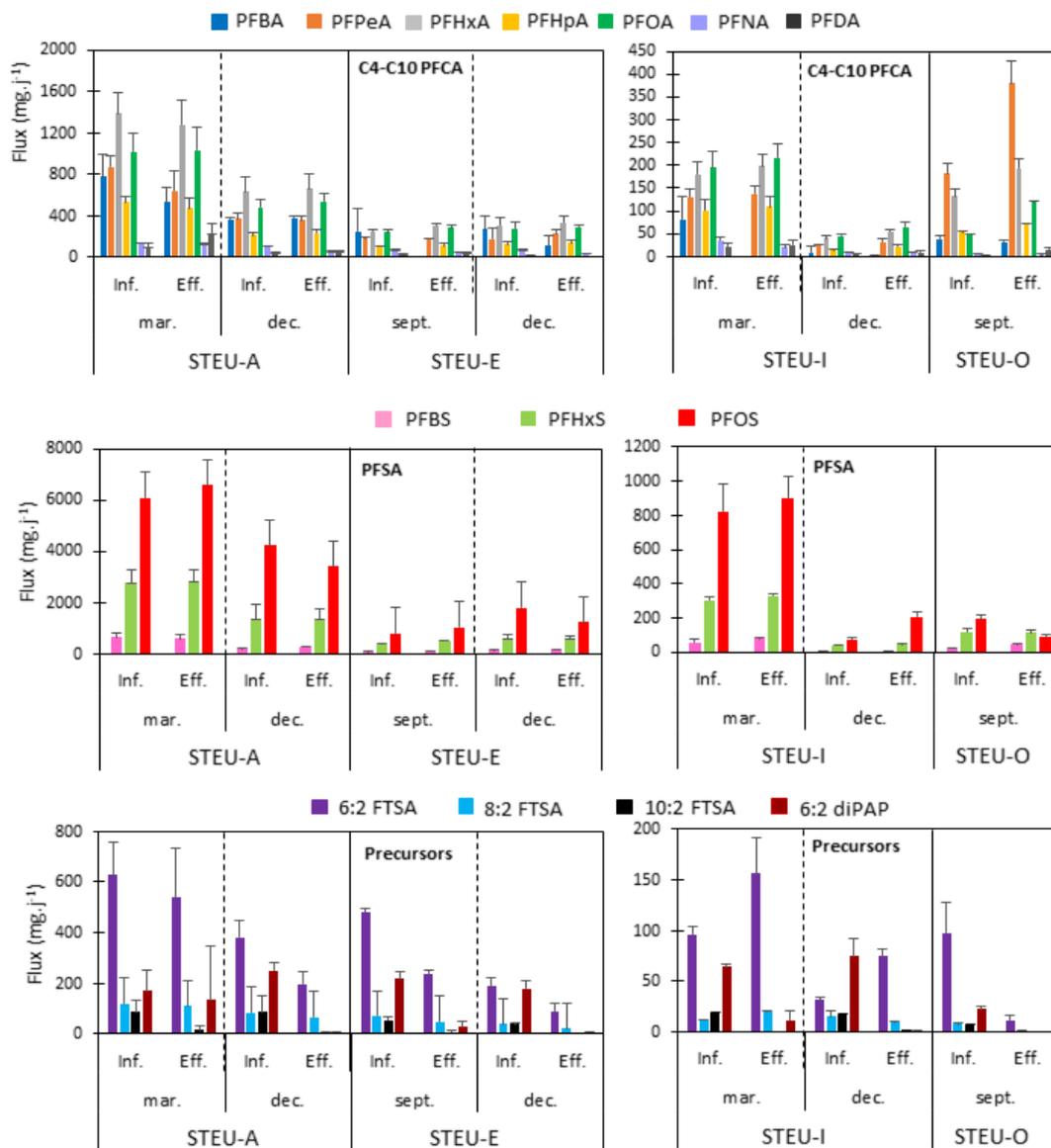


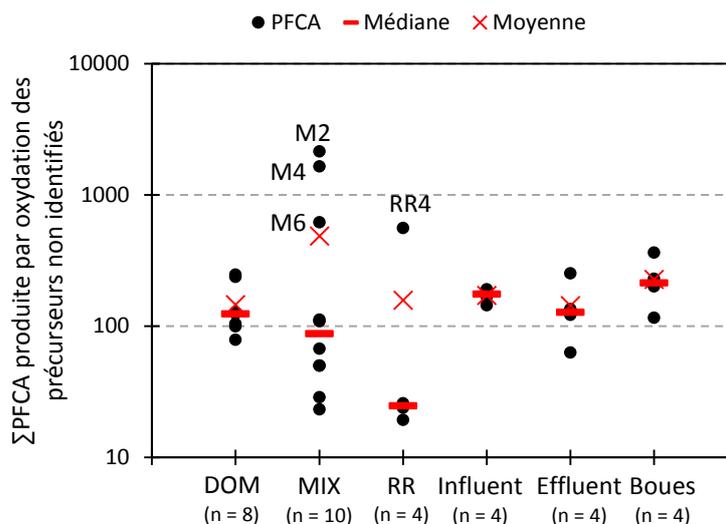
Figure 3 : Flux en PFAS en entrée et sortie des 4 STEU et en fonction de la période d'échantillonnage.

En conséquence, les 4 STEU contribuent aux rejets en PFCA, PFSA et précurseurs à hauteur de 0,2–2,3 g de PFCA/j, 0,2–5,0 g de PFSA/j et 0,01–0,3 g des précurseurs identifiés/j. Pour ces derniers ainsi

que les PFAA à chaîne longue, les filières de traitement ont un impact positif, les rejets étant 2 à 30 fois moins importants que les apports sur les périodes étudiées. Au total 10,8 g de PFAS/j sont déversés vers la Garonne (fleuve traversant l'agglomération de Bordeaux) et 1,5 g de PFAS.j<sup>-1</sup> sont déversés dans la Jalle d'Eysines (rivière de taille moyenne en périphérie). Ces apports sont comparables à ceux estimés pour les STEU localisées le long de rivières et fleuves européens tel que l'Elbe, Llobregat, le Jucar, le Guadalquivir et l'Ebre (Ahrens et al., 2009 ; Campo et al., 2014).

### 3.4. Contribution des précurseurs non identifiés

L'oxydation des eaux usées domestiques et mixtes, des eaux pluviales et des effluents et boues de STEU révèle la présence de précurseurs en PFAA non identifiés dans toutes les matrices. La Figure 4 rapporte les concentrations totales en PFCA formées suite à la dégradation de ces précurseurs non identifiés (contribution des précurseurs identifiés soustraite au  $\Delta$ PFCA). Celles-ci varient de 19,2 ng.L<sup>-1</sup> à 2138 ng.L<sup>-1</sup>. Les concentrations formées les plus élevées ont été observées pour trois échantillons d'eaux usées mixtes identifiés M2 (2138 ng.L<sup>-1</sup>), M4 (1649 ng.L<sup>-1</sup>) et M6 (618 ng.L<sup>-1</sup>) Figure 4. L'oxydation des précurseurs étudiés en analyse ciblés dans les échantillons M4 et M6 ne fut pourtant que partielle : jusqu'à 58 % de la masse initiale en 8:2 FTSA reste après oxydation dans le M4. La concentration en 10:2 FTSA dans cet échantillon a augmenté d'un facteur  $\approx 3$  (79 à 261 g.L<sup>-1</sup>). Ceci pourrait indiquer la présence de polymères à chaînes latérales à base de FTSA ou de fluorotélomères plus complexes utilisés dans les revêtements, traitements de surface et emballages alimentaires (Buck et al., 2011). La production des PFCA dans l'échantillon des eaux de ruissellements de l'aéroport (identifié RR4 sur la Figure 4) est également élevée (558 ng.L<sup>-1</sup>) ce qui est peu surprenant sur ce type de zones où l'utilisation des mousses anti-incendie peut entraîner le déversement d'importantes quantités de PFAS sur les sols (Houtz et al., 2016). Pour tous les autres échantillons l'oxydation des précurseurs non identifiés a entraîné au maximum une augmentation de 252 ng.L<sup>-1</sup> en PFCA. La comparaison des médianes ne révèle aucune différence significative entre les matrices (*p-value* = 0,45), ni même entre les entrées et sorties de STEU, certainement en raison de la variabilité élevée entre échantillons de même type : 10 % pour les entrées de STEU à 150 % pour les eaux usées mixtes et les eaux de ruissellements. Dans les boues, la production de PFCA est estimée à 120–370 ng.g<sup>-1</sup> ce qui suggère que des quantités en PFAS non négligeables sont éliminées vers les boues.



**Figure 4 : Concentrations totales en PFCA formées suite à la dégradation des précurseurs non identifiés (en ng.L<sup>-1</sup> pour les eaux et ng.g<sup>-1</sup> pour les boues)**

Le rapport  $\Delta[\text{PFCA}]/[\text{PFCA}]_{\text{initiale}}$ , qui traduit l'augmentation des concentrations en PFCA suite à l'oxydation des précurseurs, révèle cependant une différence significative ( $p\text{-value} = 0,008$ ). Celui-ci est en effet plus élevé dans les eaux usées domestiques (médiane = 3731 %) que dans les autres matrices (médianes = 166–1284 %). Ainsi, la proportion molaire ( $P_m$ ) des précurseurs non identifiés telle que définie par Houtz et al. (2016), explique 90 à 96 % des concentrations molaires totales dans les eaux usées domestiques (Figure 5) ; et cette contribution est plus élevée que dans les eaux usées MIX (36 à 92 %), les RR (31 à 78 %), et les influents (57 à 88 %) et effluents de STEU (28 à 90 %). Plusieurs hypothèses peuvent être soumises : (1) les formulations des produits à usages domestiques sont initialement constituées de proportions en précurseurs non identifiés plus importantes, (2) les précurseurs à usages domestiques sont susceptibles de produire un plus grand nombre de PFCA (ex. une mole de di et tri-PAP peut respectivement former 2 et 3 moles de PFCA), (3) les précurseurs se dégradent au cours de l'acheminement des eaux dans le réseau expliquant des proportions moins importantes en zones mixtes (cf. discussion paragraphe 3.2). Par comparaison aux résultats rapportés pour 8 STEU de la baie de San Francisco (Houtz et al., 2016), ces fractions molaires sont globalement plus élevées. Les auteurs rapportaient en effet une contribution des précurseurs non identifiés comprise entre 33 et 63 %. Ye et al. (2014) montraient que pour certains PFCA tel que le PFBA, l'augmentation de la concentration peut s'élever à 670 % dans des échantillons d'eau de la rivière Tama au Japon.

Les profils moléculaires des PFCA formés par oxydation sont présentés sur la Figure 6 et permettent d'évaluer la longueur de chaîne des précurseurs majoritaires. Les C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> PFCA ne sont pas rapportés en raison de concentrations non significativement croissantes après oxydation, en accord avec les résultats de Houtz et Sedlak (2012), Ye et al. (2014) et Houtz et al. (2016). Ceci indique donc que les précurseurs de PFAA à plus de 11 atomes de carbone perfluorés ne sont pas ou faiblement

présents dans le réseau. Les composés majoritairement produits sont les C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> PFCA avec une prédominance du PFBA (29 à 39 % en moyenne du  $\Delta$ PFCA) et du PFPeA (11 à 29 %), en accord avec les études précédemment citées. Néanmoins, ces composés peuvent être générés par oxydation de précurseurs de taille égale mais aussi par des précurseurs de longueur de chaîne plus importante.

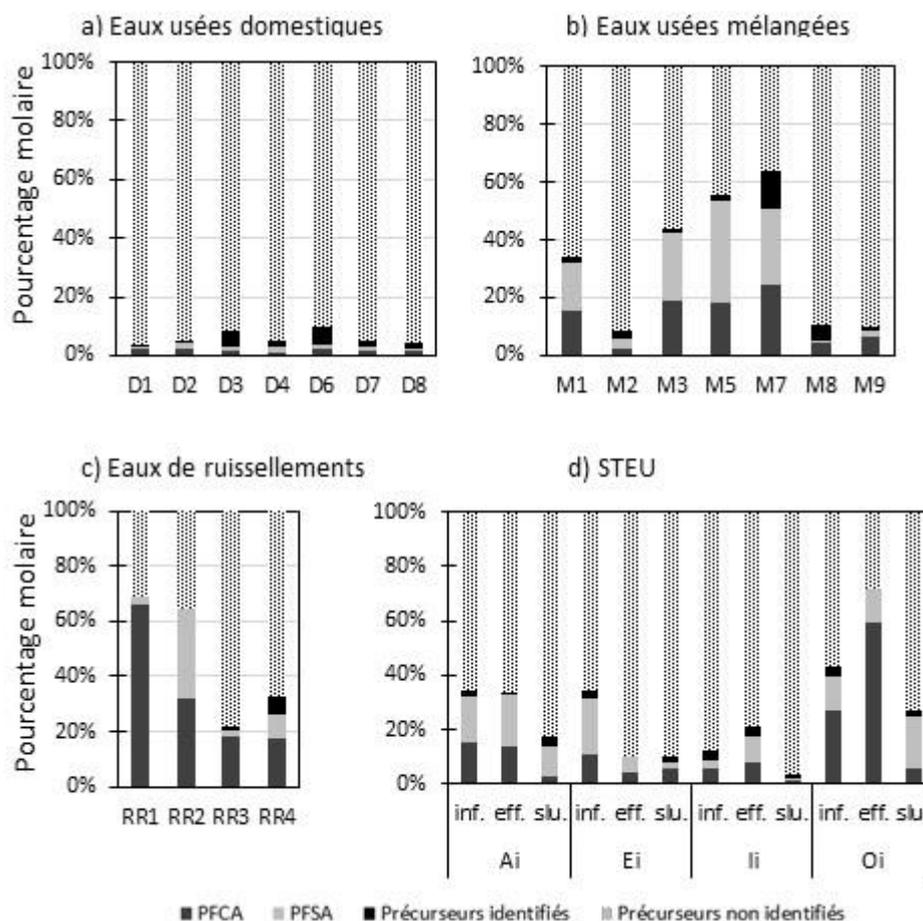


Figure 5 : Proportions molaires des précurseurs non identifiés par rapports à celles des PFCA, PFSA et précurseurs identifiés (a) dans les eaux usées domestiques, (b) dans les eaux usées mixtes, (c) dans les eaux de ruissellements et (d) en station d'épuration (entrées = inf., sorties = eff. et boues = slu.).

Le profil est quelque peu différent dans les eaux usées domestiques, les entrées et les boues de STEU, davantage marqué par les C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> PFCA (11–15 % du  $\Delta$ PFCA). Ces résultats suggèrent donc que les proportions des précurseurs à 7 atomes de carbone perfluorés et plus sont plus importantes dans ces matrices. Ceci est peu surprenant pour les boues de STEU puisqu'elles constituent des « puits » pour les composés les plus hydrophobes (c'est-à-dire les PFAS à chaîne longue). Certains précurseurs sont connus pour leur application à usages courants. Les mono-, di- et tri-PAP sont utilisés, en mélange, dans les emballages alimentaires (Taxvig et al., 2014). Certains d'entre eux (ex. 6:2 et 8:2 diPAP) ont été détectés dans des échantillons de sang humain (D'Eon et al., 2009) ce qui suggère leur transfert de l'emballage vers l'alimentation et donc un possible transfert vers le réseau d'assainissement

également. Dans cette étude, le 6:2 diPAP a été détecté comme composé majoritaire dans les eaux usées domestiques (paragraphe 3.2.1). Pour autant, ce composé ne se dégrade pas en PFCA à plus de 7 atomes de carbone contrairement à son homologue le 8:2 diPAP. Ce dernier n'a été détecté que dans 2 échantillons d'eaux usées domestiques. Cependant les performances d'analyse pour ce composé restent à optimiser. Eriksson et al. (2017) ont mis en évidence la présence de nombreux précurseurs dans les effluents et boues de 3 STEU en Suède. Parmi les PAP susceptibles de générer du PFOA, les 8:2 mono et di-PAP ont été retrouvés à des niveaux supérieurs aux limites de quantification et le 8:2 monoPAP était majoritaire par rapport au 8:2 diPAP (5–18 ng.g<sup>-1</sup> contre 2–4 ng.g<sup>-1</sup>). Les auteurs ont montré également la présence d'intermédiaires réactionnels tels que le 7:3 FTCA et 8:2 FTUCA.

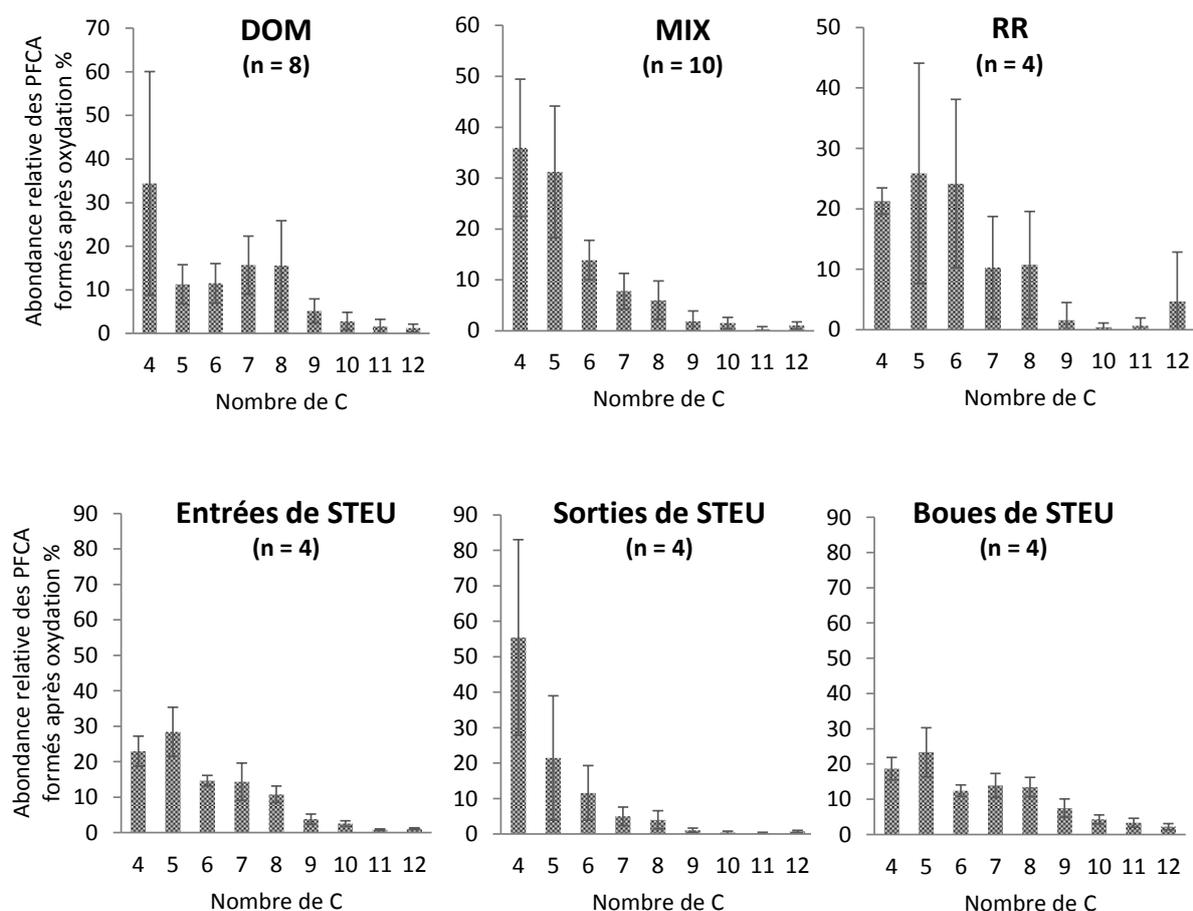


Figure 6 : Valeurs d'abondances relatives des C4-C12 PFCA formés suite à l'oxydation des précurseurs non identifiés par rapport à la  $\Sigma$ PFCA formée dans chacune des matrices

#### 4. Conclusion

Cette étude a permis d'identifier les apports de PFCA, PFSA et de plusieurs de leurs précurseurs (FTSA, dérivés sulfonamides et diPAP) au sein du réseau d'assainissement de l'agglomération de Bordeaux.

Les usages domestiques ont été identifiés comme vecteurs de contamination en 6:2 diPAP et en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> PFCA majoritairement tandis que les PFSA, les C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA et les FTSA sont principalement apportés par les zones industrielles et commerciales. L'influence de ces zones jusqu'en entrée de STEU a été mise en évidence à l'aide d'une analyse en composante principale. La diminution des concentrations en 6:2 diPAP et en contrepartie l'augmentation des concentrations de ses produits de dégradation (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> PFCA) le long du réseau pourraient néanmoins indiquer des évolutions de profil au cours de l'acheminement des eaux. Les eaux de ruissellements sont également susceptibles d'impacter par plus d'un facteur 2 les apports en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> PFCA et en PFSA vers les STEU en période de pluies.

Les apports totaux ont été estimés à  $\approx 14 \text{ g.j}^{-1}$  et des quantités journalières comparables sont finalement rejetées vers le milieu naturel. Seul les précurseurs et PFAA à chaîne longue, minoritaires par rapport aux PFAA à 8 atomes de carbone et moins, sont en partie éliminés vers les boues. L'application de la méthode d'oxydation développée par Houtz et Sedlak (2012) révèle la présence de précurseurs en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> PFCA non identifiés dans toutes les matrices dans des proportions non négligeables par rapport aux PFAS ciblés. Ceci met en évidence une sous-estimation des apports sur l'agglomération et des rejets vers l'environnement aussi bien via les effluents de STEU que par l'épandage des boues. Or ces composés polyfluorés non identifiés peuvent contribuer à termes aux émissions de PFAA plus persistants, ce qui montre la nécessité d'élargir les listes des PFAS couramment suivis et de considérer cette classe de composés dans son ensemble.

## **Références**

Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13, 20–31.

Ahrens, L., Bundschuh, M., 2014. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 1921–1929.

Ahrens, L., Felizeter, S., Sturm, R., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1326–1333.

Arvaniti, O.S., Ventouri, E.I., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., 2012. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients. *J. Hazard. Mater.* 239–240, 24–31.

Bossi, R., Strand, J., Sortkjaer, O., Larsen, M.M., 2008. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. *Environ. Int.* 34, 443–450.

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.J., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513–541.

- Campo, J., Masiá, A., Picó, Y., Farré, M., Barceló, D., 2014. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants. *Sci. Total Environ.* 472, 912–922.
- D'Eon, J.C.D., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L., 2009. Observation of a commercial fluorinated material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in human sera, wastewater treatment plant sludge, and paper fibers. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4589–4594.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Rosin, C., Munoz, J., 2017. Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. *Sci. Total Environ.* 576, 549–558.
- ECHA, 2013. (European Chemical Agency). Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation. <http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>, 2013 [WWW Document].
- Eriksson, U., Haglund, P., Kärrman, A., 2017a. Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs). *J. Environ. Sci.* 1–11.
- Eriksson, U., Mueller, J.F., Toms, L.L., Hobson, P., 2017b. Temporal trends of PFASs, PFCAs and selected precursors in Australian serum from 2002 to 2013\*. *Environ. Pollut.* 220, 168–177.
- EU, 2013. DIRECTIVE 2013/39/EU [WWW Document]. URL <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32013L0039>
- Field, J.A., Seow, J., 2017. Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates (critical reviews). *Environ. Sci. Technol.* 47, 643–691.
- Fromme, H., Wöckner, M., Roscher, E., Völkel, W., 2017. ADONA and perfluoroalkylated substances in plasma samples of German blood donors living in South Germany. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 220, 455–460.
- Guerra, P., Kim, M., Kinsman, L., Ng, T., Alaei, M., Smyth, S.A., 2014. Parameters affecting the formation of perfluoroalkyl acids during wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 272, 148–154.
- Guo, R., Sim, W.J., Lee, E.S., Lee, J.H., Oh, J.E., 2010. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. *Water Res.* 44, 3476–3486.
- Heydebreck, F., Tang, J., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2015. Alternative and Legacy Perfluoroalkyl Substances: Differences between European and Chinese River/Estuary Systems. *Environ. Sci. Technol.* 49, 8386–8395.
- 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.
- 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.

- Houtz, E.F., Sutton, R., Park, J.S., Sedlak, M., 2016. Poly- and perfluoroalkyl substances in wastewater: Significance of unknown precursors, manufacturing shifts, and likely AFFF impacts. *Water Res.* 95, 142–149.
- Huset, C.A., Chiaia, A.C., Barofsky, D.F., Jonkers, N., Kohler, H.-P.E., Ort, C., Giger, W., Field, J.A., 2008. Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6369–6377.
- Kim, S.K., Im, J.K., Kang, Y.M., Jung, S.Y., Kho, Y.L., Zoh, K.D., 2012. Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs). *J. Hazard. Mater.* 201–202, 82–91.
- Kim, S.K., Kannan, K., 2007. Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and Lakes: relative importance of pathways to contamination of urban lakes. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8328–8334.
- Kunacheva, C., Tanaka, S., Fujii, S., Boontanon, S.K., Musirat, C., Wongwattana, T., Shivakoti, B.R., 2011. Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand. *Chemosphere* 83, 737–744.
- Kwon, H., Kim, H., Park, Y., Seok, K., Oh, J., Choi, S., 2017. Updated national emission of per fluoroalkyl substances (PFASs) from wastewater treatment plants in South Korea. *Environ. Pollut.* 220, 298–306.
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environ. Pollut.* 159, 391–397.
- Lee, H., Deon, J., Mabury, S.A., 2010. Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3305–3310.
- Lewis, M., Hee, M., Liu, E.J., Wang, N., Chu, K., 2016. Biotransformation of 6:2 polyfluoroalkyl phosphates (6:2 PAPs): effects of degradative bacteria and co-substrates. *J. Hazard. Mater.* 320, 479–486.
- Lin, A.Y., Panchangam, S.C., Lo, C., 2009. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environ. Pollut.* 157, 1365–1372.
- Liu, R., Ruan, T., Wang, T., Song, S., Yu, M., Gao, Y., Shao, J., Jiang, G., 2013. Trace analysis of mono-, di-, tri-substituted polyfluoroalkyl phosphates and perfluorinated phosphonic acids in sewage sludge by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta* 111, 170–177.
- Loganathan, B.G., Sajwan, K.S., Sinclair, E., Senthil Kumar, K., Kannan, K., 2007. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. *Water Res.* 41, 4611–4620.

- Mabury, S.A., 2007. Production of Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) from the Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants (PAPS): Exploring Routes of Human Contamination. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4799–4805.
- Möller, A., Ahrens, L., Surm, R., Westerveld, J., Van Der Wielen, F., Ebinghaus, R., De Voogt, P., 2010. Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. *Environ. Pollut.* 158, 3243–3250.
- Munoz, G., Babut, M., Drouineau, H., Lauzent, M., Menach, K. Le, Selleslagh, J., Simonnet-laprade, C., Labadie, P., 2017. Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 51, 8450–8459.
- Munoz, G., Giraudel, J.-L., Botta, F., Lestremau, F., Dévier, M.-H., Budzinski, H., Labadie, P., 2015. Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey. *Sci. Total Environ.* 517, 48–56.
- Murakami, M., Imamura, E., Shinohara, H., Kiri, K., Muramatsu, Y., Harada, A., Takada, H., 2008. Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in rivers in Japan. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6566–6572.
- Sánchez-Avila, J., Meyer, J., Lacorte, S., 2010. Spatial distribution and sources of perfluorochemicals in the NW Mediterranean coastal waters (Catalonia, Spain). *Environ. Pollut.* 158, 2833–2840.
- Schultz, M.M., Higgins, C.P., Huset, C.A., Luthy, R.G., Barofsky, D.F., 2006. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7350–7357.
- Sinclair, E., Kannan, K., 2006. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1408–1414.
- Taxvig, C., Rosenmai, A.K., Vinggaard, A.M., 2014. Polyfluorinated alkyl phosphate ester surfactants - current knowledge and knowledge gaps. *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 115, 41–44.
- UNEP, 2009. Listing of POPs in the Stockholm Convention [WWW Document]. URL <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs>
- Wang, N., Liu, J., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., 2011. 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere* 82, 853–858.
- Xiao, F., Halbach, T.R., Simcik, M.F., Gulliver, J.S., 2012a. Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: Source discrimination by exploratory data analysis. *Water Res.* 46, 3101–3109.
- Xiao, F., Simcik, M.F., Gulliver, J.S., 2012b. Perfluoroalkyl acids in urban stormwater runoff: Influence of land use. *Water Res.* 46, 6601–6608.

Ye, F., Tokumura, M., Islam, M.S., Zushi, Y., Oh, J., Masunaga, S., 2014. Spatial distribution and importance of potential perfluoroalkyl acid precursors in urban rivers and sewage treatment plant effluent - Case study of Tama River, Japan. *Water Res.* 67, 77–85.

Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M., Amelung, W., 2013. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater - A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* 91, 725–732.

Zhang, C., Yan, H., Li, F., Zhou, Q., 2015. Occurrence and fate of perfluorinated acids in two wastewater treatment plants in Shanghai, China. *Environ.Sci. and Pollut. Res.* 1804–1811.



## **Publication n°3 : Influence d'un effluent de station d'épuration et d'un exutoire pluvial sur la contamination en substances poly- et perfluoroalkylées de la rivière réceptacle, la Jalle d'Eysines (Bordeaux, France)**

Caroline Simonnet-Laprade<sup>1</sup>, Pierre Labadie<sup>2</sup>, Céline Chollet<sup>1</sup>, Karyn LeMenach<sup>2</sup>, Vincent Dufour<sup>1</sup>, Patrick Pardon<sup>2</sup>, Hélène Budzinski<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>2</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

\* helene.budzinski@u-bordeaux.fr

### **Résumé**

Cette étude a pour objectif d'évaluer les apports en PFAS via l'effluent d'une station d'épuration (STEU) et celui d'un exutoire pluvial (EP) recevant les eaux de ruissellement d'une rocade autoroutière et d'un aéroport (Bordeaux, France) sur une rivière réceptacle. 25 PFAS incluant 16 acides perfluoroalkyles, 4 fluorotéломères sulfonates (FTSA), 3 dérivés sulfonamides et 2 polyfluoroalkyles phosphates (diPAPs) ont été analysés à la sortie des deux infrastructures et dans le milieu en amont et aval des deux rejets par temps sec. Le rejet de l'EP a également été caractérisé par temps de pluie. La moyenne de la  $\Sigma$ PFAS dans l'effluent de la STEU est de 43,8 ng.L<sup>-1</sup> soit 8 fois plus faibles que dans les eaux pluviales (331 ng.L<sup>-1</sup>). Les composés majoritaires dans l'effluent de la STEU sont le PFOS (29%) suivi du 6:2 FTSA (18%), du PFOA (12%) et du PFHxA (11%). Les eaux de l'exutoire présentent des niveaux et profils comparables par temps sec et temps de pluie et sont marquées par la prédominance du PFOS (26%) ou du 6:2 FTSA (26%) en fonction de la période d'échantillonnage suivi du PFPeA (12%) et du PFHxA (11%). Par temps sec, les deux rejets contribuent à un apport en PFAS moyen de 0,4 et 0,3 g.j<sup>-1</sup> respectivement pour la STEU et l'EP. Par temps de pluie, l'EP contribue à des apports totaux vers la rivière de 2,3 à 7,8 g par évènement pluvieux. Ainsi, en milieu naturel les flux varient en fonction du site et de la période d'échantillonnage. Par temps sec, l'influence de l'effluent de la STEU sur les flux en PFAS mesurés dans la rivière est supérieure à celui de l'exutoire pluvial. Cependant, par temps de pluie, la contribution des eaux de ruissellement de l'aéroport et du trafic urbain entraînent une hausse significative du flux global. Ces résultats suggèrent que les actions d'amélioration de la qualité des eaux de cette rivière doivent être menées aussi bien sur les filières de traitement des eaux usées que pluviales. Il a également été montré qu'un échantillonnage trop précoce des eaux du milieu naturel par rapport au démarrage de la pluie pouvait entraîner une sous-estimation de l'effet de l'exutoire pluviale sur les concentrations en PFAS de la rivière.

## **1. Introduction**

Les eaux de surface continentales sont soumises à de nombreuses pressions anthropiques. Les activités urbaines, industrielles et domestiques contribuent aux émissions de multiples substances inorganiques et organiques impactant fortement l'état écologique et chimique des rivières. Ainsi en Europe, un cadre réglementaire, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), a été mis en place en 2000 dans le but de préserver et restaurer la qualité des eaux du territoire (Directive 2000/60) (Commission Européenne, 2000). Cette préservation des ressources consiste en partie à réduire les apports des substances problématiques et nécessite en amont l'identification de leurs origines.

Parmi ces substances, les composés poly-et perfluoroalkylés (PFAS) constituent une préoccupation environnementale majeure en raison de leur ubiquité, de leur caractère persistant dans les compartiments environnementaux, de leur bioaccumulation et de leurs effets toxiques (Ahrens, 2011). Ces substances sont utilisées depuis 1950 dans de nombreux produits tels que les mousses anti-incendie, les traitements de surface ou les emballages alimentaires (Buck et al., 2011). En 2009, le perfluorooctane sulfonate (PFOS) et ses dérivés ont été ajoutés à l'annexe B de la convention de Stockholm faisant référence aux polluants organiques persistants (UNEP, 2009) et 4 ans plus tard à la liste des substances prioritaires de la DCE (EU, 2013). Plus récemment, le perfluorooctane carboxylate (PFOA) a également été enregistré en annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques (REACH).

En France, plusieurs programmes de recherches ont été lancés dans le but de répondre aux objectifs de la DCE. Ainsi en 2012, une campagne nationale sur l'occurrence des substances organiques dans les eaux de surface (133 rivières et lacs) a révélé la présence de 11 PFAS dans plus de 50 % des masses d'eau étudiées (Munoz et al., 2015). La concentration médiane en PFOS dépassait la norme de qualité environnementale et de manière générale, les niveaux les plus élevés étaient observés dans les zones industrielles et urbaines. Les effluents de station d'épuration et les eaux de ruissellement urbain ont été identifiés comme vecteurs de contamination en PFAS (Ahrens et al., 2009 ; Murakami et al., 2009 ; Kim et al., 2012). Leur origine dans les effluents a été attribuée à leurs usages domestiques et industriels (Clara et al., 2008 ; Ahrens et al., 2009) ; or les filières de traitements des eaux usées ne permettent pas leur élimination (Sinclair et Kannan, 2006 ; Guo et al., 2010 ; Campo et al., 2014 ; Zhang et al., 2015). En France, la réglementation sur le traitement des eaux pluviales est adaptée aux problématiques locales, si bien qu'elles peuvent être redirigées vers les stations d'épuration et être traitées au même titre que les eaux usées, ou bien être directement rejetées vers le milieu naturel via des exutoires pluviaux. Or, plusieurs auteurs ont montré que les aires de trafics routiers et les zones aéroportuaires pouvaient être responsables d'un enrichissement en PFAS conséquent des eaux pluviales en raison de l'application de mousses anti-incendie type AFFF et de l'utilisation des PFAS dans divers composants automobiles (Xiao et al., 2012 ; Houtz et Sedlak, 2012 ; Kim et al., 2014).

L'objectif de cette présente étude était d'évaluer les apports d'un effluent de STEU et d'un exutoire pluvial dans une rivière péri-urbaine de taille moyenne, la Jalle d'Eysines, localisée au nord de l'agglomération de Bordeaux (Sud-Ouest de la France). Cette rivière a été classée parmi les masses d'eau devant atteindre d'ici 2021 le « bon état écologique et chimique » tel qu'il est défini dans la DCE. Cette exigence a été particulièrement adressée à la partie aval de la rivière pour laquelle deux vecteurs potentiels de contamination en PFAS ont été identifiés. Le premier est l'effluent d'une station d'épuration municipale, qui en période d'étiage, peut contribuer jusqu'à un tiers du débit de la rivière. Le deuxième est l'exutoire du bassin de collecte des eaux pluviales de la rocade Nord (portion du périphérique Nord de l'agglomération) et de l'aéroport de Bordeaux-Mérignac. Ainsi, 25 PFAS dont 16 acides perfluoroalkylés (PFAA) et 9 précurseurs ont été analysés en sortie de ces deux installations et dans la Jalle en amont et aval des deux rejets. L'influence du rejet de la STEU a principalement été évaluée par temps sec. En ce qui concerne l'exutoire pluvial, plusieurs aspects ont été étudiés : (1) l'origine des apports puisque celui-ci est également le réceptacle d'un petit cours d'eau souterrain, (2) les apports globaux en sortie par temps sec et temps de pluie, (3) la représentativité de l'échantillonnage à l'aide de prélèvements haute fréquence, (4) et la conséquence sur les niveaux et flux en PFAS en milieu naturel.

## **2. Matériel et Méthode**

### **2.1. Sites de prélèvement et méthodes d'échantillonnage**

La Figure 1 propose une visualisation de la localisation de la Jalle d'Eysines, de l'effluent de la STEU ainsi que de l'exutoire pluvial. La station d'épuration localisée à Eysines, présente une capacité épuratrice de 85000 équivalents habitants et son débit moyen en sortie était de  $15\,500\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$  par temps sec en 2015 (visualisation du bassin versant Figure S1-A). 8 échantillons de l'effluent ont été collectés entre mars 2015 et novembre 2016 à l'aide d'un préleveur automatique (échantillons moyens 24h asservis au débit).

L'exutoire pluvial est localisé environ 4,5 km en aval de la STEU sur le bras principal de la Jalle. Son réseau de collecte de 84 km de long reçoit en amont les eaux pluviales de l'aéroport, les eaux de ruissellement du périphérique urbain jusqu'au site de Bois Gramont et les eaux d'un petit cours d'eau canalisé (Le Limancet), juste en amont du Bois Gramond (carte Figure S1-B). Afin de caractériser l'origine des apports en PFAS, trois échantillons ont été collectés par temps de pluie à la sortie de l'aéroport, dans le réseau en amont de la confluence avec le Limancet, et dans la partie aval du Limancet. Pour évaluer les apports globaux à la sortie de l'exutoire, 3 échantillons ont été collectés par temps sec (échantillonnage moyenné-24h asservi au temps) le 04/12/15, le 18/12/15 et le 13/12/15 et 4 par temps de pluie (échantillonnage asservi au débit sur la période de l'évènement pluvieux) le 03/02/16, le 08/02/16, le 22/05/16 et le 07/11/16. Enfin, la représentativité de l'échantillonnage par

temps de pluie a été évaluée à l'aide d'un prélèvement haute fréquence à la sortie de l'exutoire consistant à collecter ponctuellement de l'eau (n = 16) à intervalles de temps restreints au cours d'un évènement pluvieux qui s'est produit le 13/09/16 (voir Figure S2 pour plus de précisions).

Sur la Jalle, des prélèvements asservis au temps sur 24h ont été réalisés en amont et aval des deux rejets sur 3 périodes de temps secs le 24/06/15, le 20/08/15 et le 06/09/16 (sites d'échantillonnage Figure S3). L'amont et l'aval du collecteur rocade ont également été caractérisés sur deux périodes de pluies (07/02/16 et 05/11/16) par le biais de prélèvement asservi au temps sur la durée de l'évènement pluvieux. Enfin l'aval de l'exutoire a été caractérisé tous les jours (échantillonnage asservi au temps sur 24h) pendant 2 semaines pour suivre l'effet d'un évènement pluvieux majeur. Les débits de la Jalle, de l'exutoire et la pluviométrie sur les périodes de pluie et le suivi de 15 jours sont indiqués Figure S4 et S5.

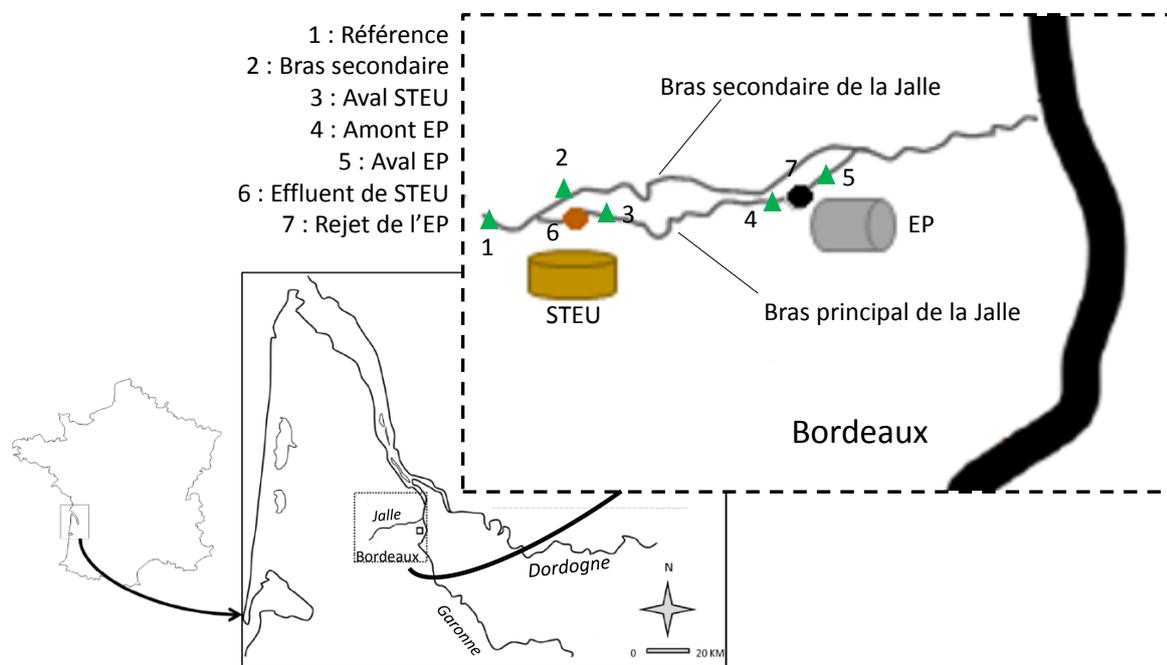


Figure 1 : Localisation de la Jalle, de l'effluent de la station d'épuration (STEU), de l'exutoire pluvial de la rocade Nord (EP) et des sites de prélèvement sur la Jalle (triangles verts).

## 2.2. Composés et réactifs

La liste des PFAS étudiés, leur nom complet, acronyme et leur étalon interne associé sont donnés en annexes (Tableau S1). Les solutions des 11 perfluoroalkyles carboxylates (C4-C14 PFCA), 5 perfluorooctane sulfonates, 4 fluorotéломères sulfonates (4:2, 6:2, 8:2 et 10:2 FTSA), 4 dérivés sulfonamides (FOSA, FOSAA, N-MeFOSAA, N-EtFOSA), 2 polyfluoroalkyles phospho-diesteres (6:2 diPAP, 8:2 diPAP) et celles des 16 étalons internes (pureté > 98 %) proviennent de Wellington Laboratories (Irigny, France).

La liste des réactifs et leur origine sont fournies en annexes (partie 2-Analyse des PFAS).

### 2.3. Préparation, extraction et analyse des PFAS

Tous les échantillons ont été filtrés (0.7 µm GFF) et conservés dans des bouteilles en HDPE à -20 °C. Les particules ont été pesées avant et après lyophilisation et conservées pour l'analyse. Cependant, pour les eaux de la Jalle, les teneurs en particules étaient insuffisantes (< 20 mg.L<sup>-1</sup>), cette fraction sera donc considérée négligeable. Pour l'effluent de la STEU et les eaux pluviales les teneurs moyennes en MES étaient de 33 ± 11 mg.L<sup>-1</sup> et 56 ± 54 mg.L<sup>-1</sup> respectivement.

Les phases dissoutes et particulaires ont été extraites selon les procédures décrites par Munoz et al. (2015) pour la phase dissoute et les sédiments respectivement (Munoz et al., 2015). Les prises d'essai étaient de 125 mL pour les eaux et dépendaient de la quantité de matrice disponible pour les particules (50-90 mg).

L'analyse a été réalisée par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) avec une source d'ionisation de polarité négative (ESI-) (méthodes LC et MS/MS détaillées en S12), avec un système LC 1200 Agilent et un spectromètre triple quadripôle 6490 Agilent d'Agilent Technologies (Massy, France).

La quantification a été réalisée par étalonnage interne avec calcul des coefficients de réponse à plusieurs niveaux (0,2, 0,4, 0,8, 2,5, 10 ng injectés en natifs et 2,5 ng d'étalons internes). Les limites de détection instrumentale vont de 2 à 200 fg injectés.

### 2.4. QA/QC

Aucun composé (natifs et EI) n'a été détecté dans les blancs d'injection (MeOH). Les quantités dans les blancs d'extraction des eaux étaient systématiquement inférieures à 61 pg. Pour les particules, le PFBA, le PFPeA, le PFOA et le PFDA ont été détectés à des niveaux proches de la centaine de pg dans 2/8 blancs (de la même série). Les quantités ont été soustraites à celles des échantillons de la même série (Tableau S3).

La justesse a été contrôlée en appliquant la procédure à des matrices supplémentées en PFAS (eau minérale Vittel supplémentée à 10 ng.L<sup>-1</sup> pour l'eau et du sable enrichi à 2 ng.g<sup>-1</sup> pour les particules). Celle-ci est toujours comprise entre 85 et 115 % excepté pour le PFHpS (145 % pour l'eau), le 4:2 FTSA (75 % pour l'eau), le 8:2 FTSA (77-81 %), le 10:2 FTSA (50-70 %) et le 8:2 diPAP (204 % pour l'eau, 123 % pour les particules) non quantifiés avec leur propre étalon interne (Tableau S4). Néanmoins, excepté pour le 8:2 diPAP, la reproductibilité est bonne (variabilité < 10 %). Ainsi, pour ces composés les concentrations ont été corrigées par la valeur de la justesse, et les concentrations en 8:2 diPAP sont

données à titre indicatif. Les rendements d'extraction étaient compris entre 34 % (PFDS) et 104 % (6:2 FTSA) pour les eaux et entre 57 % (FOSAA) et 97 % (PFHpS) pour les particules (excepté pour le 8:2 diPAP : 148 %). Les limites de détection procédure (LOD) sont comprises entre 0,002 et 0,85 ng.L<sup>-1</sup> pour la phase dissoute et entre 0,003 et 0,31ng.g<sup>-1</sup> pour les particules. Les limites de quantification (LOQ) ont été définies comme 10/3 x LOD.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Caractérisation de l'effluent de la STEU

Les concentrations (totales, dissoutes, particulaires) et les fréquences de détection sont indiquées dans le Tableau S6. 17 PFAS ont été détectés dans 100 % des échantillons de l'effluent de la STEU: les C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> PFCA, le PFBS, le PFHxS, le PFOS, les 6:2, 8:2 et 10:2 FTSA, le N-MeFOSAA, le N-EtFOSAA et le 6:2 diPAP. La majorité était principalement retrouvée dans la phase dissoute expliquant 89 % de la concentration totale de la  $\Sigma$ PFAS, excepté pour les dérivés sulfonamides et le 6:2 diPAP principalement retrouvés en phase particulaire. Néanmoins, il est à noter que certains composés dont les plus hydrophobes peuvent s'adsorber aux filtres lors de la filtration mais ces effets sont limités par l'utilisation de filtres en fibre de verre (25 % d'adsorption au maximum) (Chandramouli et al., 2015).

La  $\Sigma$ PFAS totale varie de 28,1 à 52,6 ng.L<sup>-1</sup> et la fraction dissoute explique 89 % de la concentration totale (Table S6). Le rapport moyen PFCA/PFSA est équilibré puisque proche de 1 ( $\approx$  0,9). Le PFOS présente la concentration totale moyenne la plus élevée (13,6  $\pm$  6,8 ng.L<sup>-1</sup>), comparable à celles rapportées pour d'autres STEU municipales en Grèce (Arvaniti et al., 2012), en Allemagne (Ahrens et al., 2009) ou en Espagne (Campo et al., 2014) et représente 30 % de la  $\Sigma$ PFAS. L'isomère linéaire explique 54 % de la somme PFOS ce qui est comparable à sa proportion moyenne dans les eaux de surface en France métropolitaine (Munoz et al., 2015). Le 6:2 FTSA est le deuxième composé majoritaire suivi du PFOA et des PFAA à moins de 7 carbones avec des niveaux moyens compris entre 1,64 et 7,40 ng.L<sup>-1</sup>. Le 6:2 FTSA, bien que produit depuis 1970, est utilisé comme alternative au PFOS depuis le début des années 2000 dans de nombreuses applications telles que les mousses anti-incendie, le chromage, et certains traitements de surface puisqu'il est moins persistant et que sa dégradation mène à la formation de PFCA non bioaccumulables ( $n_c < 8$ ) (Hoke et al., 2015 ; Field et Seow, 2017). Ahrens et al. (2009) ont rapporté sa prédominance dans l'effluent d'une station d'épuration localisée vers Lauenburg en Allemagne à des niveaux 5 fois plus élevés (37,1 ng.L<sup>-1</sup>). Les auteurs soupçonnaient une industrie de textile comme étant à l'origine des apports en 6:2 FTSA, ce composé peut en effet être utilisé dans le traitement des fibres textiles. Des concentrations davantage comparables (3,1 ng.L<sup>-1</sup>) ont été rapportées par Eriksson et al. (2017a). Dans cette étude, la station est raccordée à plusieurs établissements industriels de l'aviation, de traitement de surface et une blanchisserie qui pourraient expliquer la prédominance du PFOS et du 6:2 FTSA dans l'effluent. Pour

les autres précurseurs, les concentrations totales sont toujours proches ou inférieures à la LOQ excepté pour le 8:2 FTSA retrouvé à des teneurs environ 10 fois plus faibles que le 6:2 FTSA, en accord avec Eriksson et al. (2017a).

Les flux en sortie de STEU ont été estimés pour chaque période en multipliant la concentration totale de chaque composé par le débit de l'effluent. Les flux moyens des composés présentant un taux de quantification de 100 % sont reportés Figure 2 (détails Tableau S7). Pour les deux composés majoritaires, ceux-ci s'élevaient à  $152 \pm 76 \text{ mg.j}^{-1}$  pour le PFOS et  $83 \pm 13 \text{ mg.j}^{-1}$  pour le 6:2 FTSA. Pour les autres composés, ils varient de 1 (PFUnDA) à  $59 \text{ mg.j}^{-1}$  (PFOA). Ces flux sont comparables à ceux rapportés pour des STEU municipales de même capacité épuratrice (Ahrens et al., 2009 ; Guo et al., 2010 ; Campo et al., 2015).

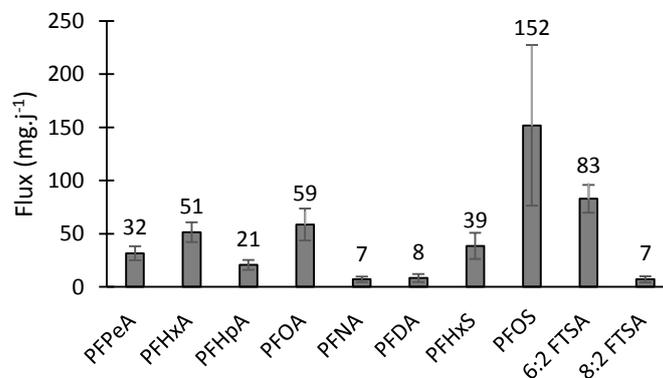


Figure 2: Flux massiques moyens (n = 5) en PFAS en sortie de la station d'épuration. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types, le nombre indique la valeur moyenne).

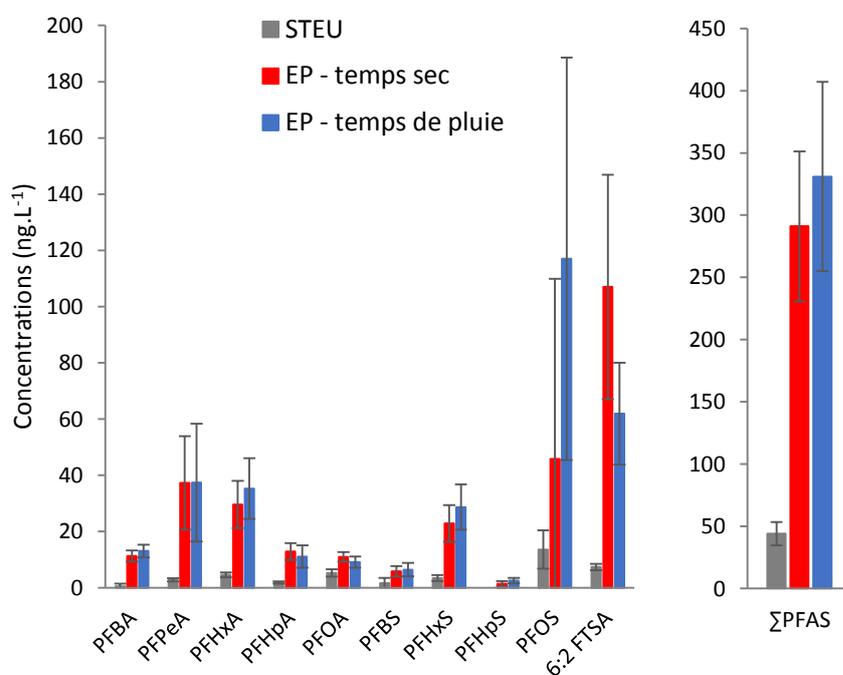
### 3.2. Caractérisation des apports en PFAS via l'exutoire pluvial

#### 3.2.1. Apports globaux par temps secs et temps de pluie

Le rejet de l'exutoire pluvial a été caractérisé par temps sec (apport du Limancet principalement) et par temps de pluie. Les concentrations moyennes totales et pour chacune des deux phases (dissoute et particulaire) sont indiquées Tableau S8. Comme pour l'effluent de la STEU, la phase dissoute explique la majorité de la contamination (99 %). Sur les 24 composés, seuls le 4:2 FTSA et le 8:2 diPAP n'ont jamais été retrouvés. Les C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub> PFCA, les PFSA (excepté le PFDS), les 6:2, 8:2 et 10:2 FTSA ainsi que le FOSA ont été détectés dans tous les échantillons. Les concentrations totales des 10 composés majoritaires sont comparées à celles retrouvées dans l'effluent de la STEU Figure 3.

Par temps sec, la moyenne de la  $\Sigma$ PFAS totale dans le rejet de l'exutoire pluviale est de  $291 \pm 60 \text{ ng.L}^{-1}$ , soit environ 7 fois plus élevée que pour l'effluent de la STEU (M-W :  $p\text{-value} < 0,003$ ). Ceci se traduit principalement par des niveaux moyens en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> PFCA, en PFSA et en 6:2 FTSA de 2 (PFOA) à 27 (PFBA) fois plus élevés. Comme dans l'effluent de la STEU, le 6:2 FTSA et le PFOS présentent les niveaux

moyens les plus élevés (107 et 45.8 ng.L<sup>-1</sup>) avec une variabilité supérieure à 100 % entre les 3 périodes étudiées. La somme de ces deux composés explique plus de 50 % de la  $\Sigma$ PFAS en moyenne. Les autres composés majoritairement présents sont les PFAA à moins de 8 atomes de carbone perfluorés dont les concentrations moyennes sont comprises entre 1.5 ng.L<sup>-1</sup> (PFHpS) et 37.3 ng.L<sup>-1</sup> (PFPeA). Les flux totaux en sortie de l'exutoire ont été estimés à 112, 154 et 793 mg.j<sup>-1</sup> sur les 3 temps secs, la dernière période est marquée par un débit 7 fois plus élevé que ceux des deux premières (Figure 4-A). Les flux en PFOA, PFNA, PFDA et 8:2 FTSA sont plus faibles qu'en sortie de la STEU avec un seuil tout de même proche de la significativité (K-W, *p-value* = 0,036). Pour les autres composés, aucune différence significative n'a été observée. Cependant, un nombre de données plus important pour chacune des matrices permettrait une meilleure évaluation comparative des apports. Ainsi, les flux des composés majoritaires étaient de 29-244 mg.j<sup>-1</sup> pour le 6:2 FTSA, 21-169 mg.j<sup>-1</sup> pour le PFOS, 13-99 mg.j<sup>-1</sup> pour le PFPeA et 11-82 mg.j<sup>-1</sup> pour le PFHxA.



**Figure 3 :  $\Sigma$ PFAS et concentrations moyennes (dissous + particulaire) des 10 composés majoritairement retrouvés dans l'effluent de STEU (n = 5) et le rejet de l'exutoire pluvial par temps sec (n = 3) et temps de pluie (n = 4). Les barres d'erreur correspondent aux écarts types.**

Par temps de pluie, la  $\Sigma$ PFAS dans le rejet de l'exutoire est comprise entre 234 et 410 ng.L<sup>-1</sup> et la moyenne (331 ± 76 ng.L<sup>-1</sup>) n'est pas significativement différente de celle mesurée par temps sec (291 ± 60 ng.L<sup>-1</sup>). Les composés majoritaires sont à nouveau le PFOS et le 6:2 FTSA qui représentent 44 à 65 %. La concentration moyenne du PFOS par temps de pluie (117 ± 72 ng.L<sup>-1</sup>) est environ deux fois plus élevée que par temps sec, et à l'inverse, celle du 6:2 FTSA (62 ng.L<sup>-1</sup>) est deux fois plus faible. Cependant la concentration de ces deux composés est extrêmement variable entre les différentes

périodes étudiées (26-192 ng.L<sup>-1</sup> pour le PFOS et 42-165 ng.L<sup>-1</sup> pour le 6:2 FTSA). Ainsi aucune différence significative n'est observée par temps de pluie et temps sec. Les autres composés majoritairement présents sont le PFPeA, le PFHxA et le PFHxS avec des concentrations moyennes respectives de 37,4, 32,9 et 26,2 ng.L<sup>-1</sup>. Pour ces composés les concentrations moyennes ne sont également pas différentes de celles rapportées par temps sec. Les PFAA à moins de 7 carbones représentent ainsi 25 à 47 % de la  $\Sigma$ PFAS. Ces composés ont été peu étudiés dans les eaux de ruissellements urbains, les études précédentes mentionnent principalement la présence du PFOS, PFOA et certains PFCA à chaîne longues (ex. PFDA et PFDoDA) dans les ruissellements urbains (Murakami et al., 2009 ; Xiao et al., 2012).

Pour le PFOS, la concentration moyenne dans les eaux de l'exutoire pluvial est 2 à 20 fois plus élevée que celles rapportées pour des eaux de ruissellement de la ville de San Francisco (Houtz et Sedlak, 2012), d'Albany (Kim et Kannan, 2007), de Minneapolis et St-Paul (Xiao et al., 2012b). Murakami et al. (2009) ont montré que les eaux de ruissellement des quartiers au trafic routier dense de la ville d'Albany présentent de manière générale les niveaux les plus élevés. Le 6:2 FTSA, peu étudié, a été détecté dans seulement 5 des 33 échantillons d'eau de ruissellement en provenance de San Francisco et toujours à des concentrations proches de la LOQ (Houtz et Sedlak, 2012). Des niveaux supérieurs à la centaine de ng.L<sup>-1</sup> ont cependant été rapportés dans des eaux souterraines (Houtz et al., 2013) ou dans des eaux de surface à proximité de zones aéroportuaires (Ahrens et al., 2015) en lien avec l'usage de mousses anti-incendie. Favreau et al. (2017) ont montré des teneurs élevées en PFSA (notamment PFOS) et PFCA à moins de 8 carbones dans les mousses anti-incendie type AFFF (Aqueous Fire Fighting Foams) utilisées sur des sites industriels sur la période de 1990 à 2010 tandis que les nouvelles formulations (commercialisées entre 2012 et 2013) sont principalement composées de 6:2 FTSA (Favreau et al., 2017). Les eaux pluviales de la zone aéroportuaire de Bordeaux-Mérignac ont été caractérisées en sortie du bassin de collecte de l'aéroport et présentent en effet de fortes teneurs en 6:2 FTSA (195 ng.L<sup>-1</sup>), PFPeA (126 ng.L<sup>-1</sup>) et PFHxA (85 ng.L<sup>-1</sup>) (Tableau S9). La concentration en PFOS est moins élevée (28 ng.L<sup>-1</sup>) probablement en raison de son usage désormais restreint.

Par temps de pluie, le flux total en sortie de l'exutoire pluvial varie de 2,3 à 7,8 g de PFAS en fonction de l'intensité de l'évènement pluvieux (Figure 4-B). Pour le 6:2 FTSA et le PFOS ils varient de 0,3 à 1,2 et 0,5 à 4,0 g/évènement ce qui suggère un impact non négligeable sur le milieu naturel. Plus de 96 % de ces apports proviendraient bien de l'aéroport et du trafic routier et non du Limancet (Figure S6). Le débit du rejet a été suivi durant 1 an, le débit moyen par temps sec a été estimé à 3 700 m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. Le volume total rejeté sur les 365 jours était de 3 000 000 de m<sup>3</sup>. Ainsi, le volume total par temps sec était de 1 375 000 de m<sup>3</sup> contre 1 655 000 de m<sup>3</sup>. En multipliant la concentration moyenne totale au volume totale, le flux en PFAS vers la Jalle peut être estimé à 0.40 kg par temps sec et 0.54 kg par temps de pluie.

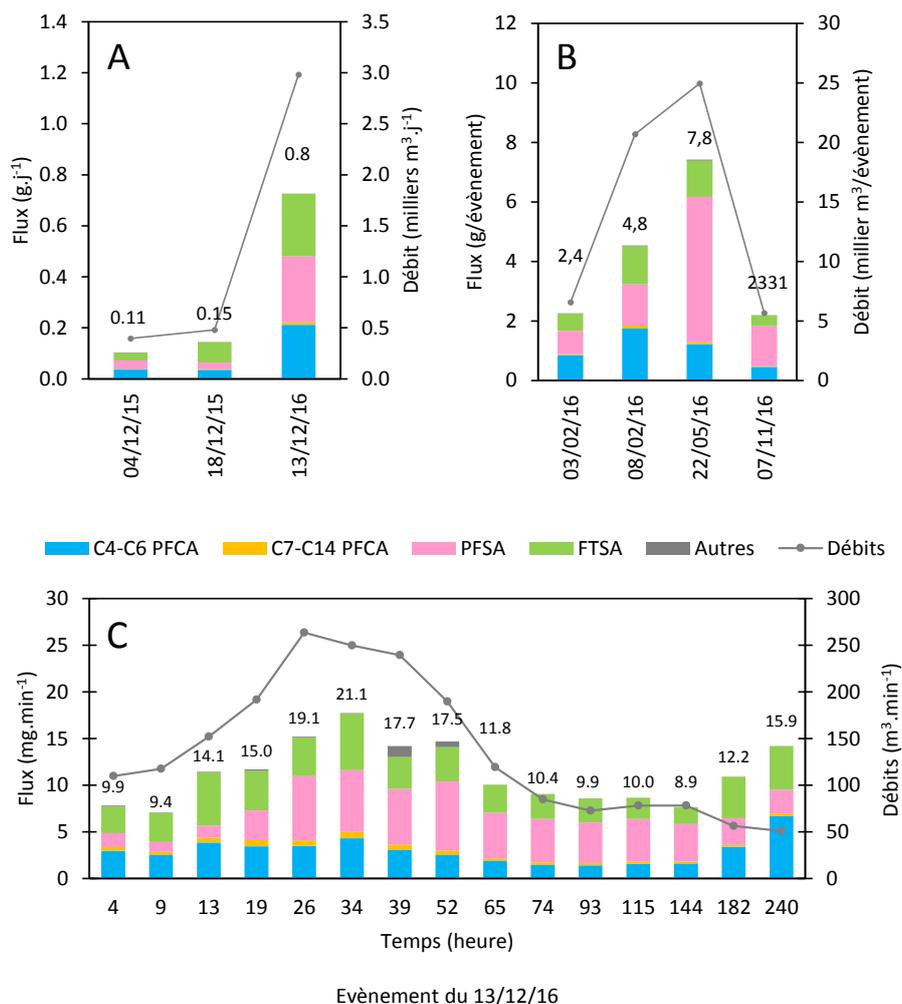


Figure 4 : Flux en PFAS au niveau de l'exutoire pluvial. (A) flux journaliers en temps sec, (B) flux par évènement pluvieux, (C) flux au cours du prélèvement haute fréquence.

### 3.2.2. Evaluation de la représentativité de l'échantillonnage

Un prélèvement haute fréquence a été réalisé à la sortie de l'exutoire afin d'identifier à quel moment les apports en PFAS sont majoritaires au cours d'un évènement pluvieux. Pour les 16 composés toujours quantifiés, les flux ont été calculés en tenant compte des débits mesurés et de l'intervalle de temps entre chaque prélèvement. Les flux totaux exprimés en mg.min<sup>-1</sup> sont reportés sur la Figure 4-C (le détail par composé est fourni en SI, Figure S7). Le flux total augmente d'un facteur 2 (9,9 à 21,1 mg.min<sup>-1</sup>) sur la première demi-heure, puis diminue à 8,9 mg.min<sup>-1</sup> sur les 110 min qui suivent et augmente à nouveau sur la fin du prélèvement atteignant 15,9 mg.min<sup>-1</sup>. Une matrice de corrélation de Pearson a permis de regrouper les composés pour lesquels les flux sont corrélés et présentent donc la même tendance au cours du temps (Figure S8). Ainsi, les flux en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, PFBS, 8:2 FTSA, 10:2 FTSA et FOSA sont significativement corrélés entre eux (*p-value* = 0,01–0,0001, coefficient de Pearson = 0,63–0,96) : ils augmentent au départ jusqu'à 30 min puis diminuent nettement jusqu'à la fin. Pour les C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> PFCA et le 6:2 FTSA, la même tendance est observée avec à nouveau une augmentation au

temps 13 et 14. Ceci suggère la présence d'une source spécifique pour ces composés probablement éloignée du site de prélèvement ce qui pourrait correspondre à l'Aéroport au vu du profil observé dans les eaux de ruissellement sur cette zone. En effet le 6:2 FTSA, le PFPeA, le PFHxA, le PFHpA et le PFBA sont majoritaires dans les eaux de ruissellement de l'Aéroport, à des concentrations respectives de 195, 126, 85, 42 et 36 ng.L<sup>-1</sup> et expliquant 33, 22, 15, 7 et 6 % de la  $\Sigma$ PFAS. Enfin, les flux en PFHxS et en PFOS ne sont pas corrélés au débit, augmentent brusquement à partir du temps 4 et ne diminuent que très progressivement jusqu'à la fin.

Pour évaluer la représentativité de la méthode de prélèvement asservi au débit, les concentrations des 12 composés majoritaires au cours du prélèvement haute fréquence sont montrées Figure 5. Les concentrations en PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA et 6:2 FTSA sont peu variables sur toute la période excepté sur la fin où un pic de contamination apparaît. Or, lors du prélèvement asservi au débit, l'échantillonnage se multiplie lorsque le débit augmente, ce qui dans ce cas signifie que l'échantillon final est majoritairement représentatif de la période comprise 30 min et 60 min. Ainsi, le pic de contamination final serait dilué. Dans le cas du PFBS, du PFOA, du PFNA, du PFDA et du 8:2 FTSA, les concentrations sont constantes au cours du temps ce qui indique que la méthodologie d'échantillonnage n'influence pas le résultat final. Enfin pour le PFHxS et le PFOS, les concentrations augmentent du début jusqu'à la fin, finalement l'échantillon serait assez bien représentatif de la concentration moyenne.

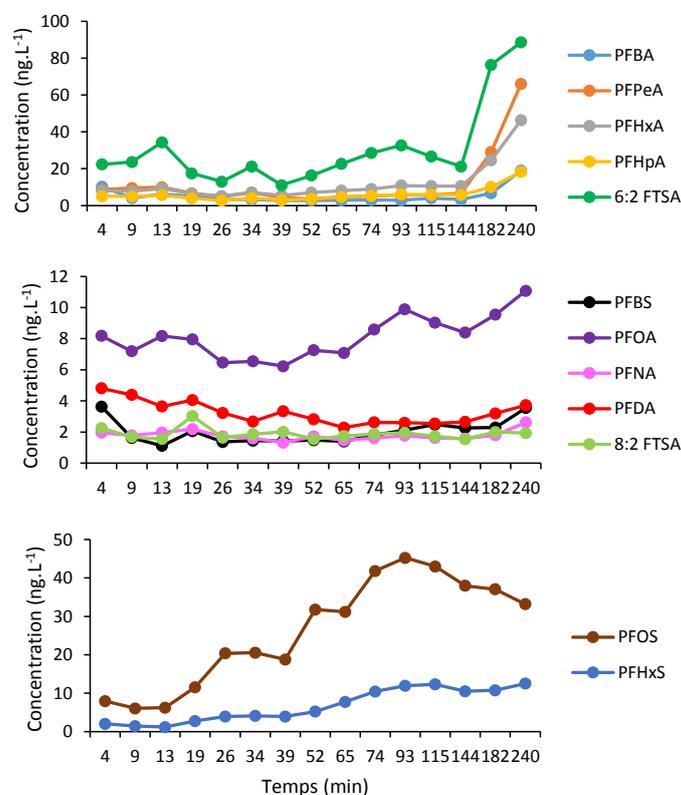


Figure 5 : Evolution des concentrations en PFAS dans les eaux de l'exutoire pluvial au cours de prélèvement haute-fréquence.

### 3.3. Le milieu naturel

#### 3.3.1. Effet des deux rejets par temps sec

En milieu naturel, seule la phase dissoute a pu être caractérisée (teneur en MES < 20 mg.L<sup>-1</sup>). Les 17 composés retrouvés en sortie de STEU ont également été détectés dont 9 à des fréquences de détection de 100 % : les C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> PFCA, le PFHxS, le PFOS et le 6:2 FTSA. Les concentrations moyennes sur chaque site sont rapportées dans le Tableau S10. La  $\Sigma$ PFAS varie de 31,1 ng.L<sup>-1</sup> en amont (site de référence) à 59,9 ng.L<sup>-1</sup> en aval. Ces niveaux sont plus élevés que la médiane nationale estimée à 7,9 ng.L<sup>-1</sup> par Munoz et al. (2015). Les profils de contamination sont peu variables d'un site à l'autre et sont dominés par le PFOS à 25 % suivi du PFHxS (15,4 %), PFOA (12,6 %), PFHxA (10,7 %), PFPeA (10 %), PFBA (7,7 %). Le 6:2 FTSA, composé majoritaire avec le PFOS dans l'effluent de STEU et les eaux pluviales, explique seulement 2 à 8 % de la  $\Sigma$ PFAS. La concentration moyenne en PFOS varie de 5,8 à 12,8 ng.L<sup>-1</sup> et dépasse donc la Norme de Qualité Environnementale moyenne annuelle définie par la DCE (0,65 ng.L<sup>-1</sup>). Sur chaque période la  $\Sigma$ PFAS tend à augmenter de l'amont vers l'aval. Ainsi la moyenne de la  $\Sigma$ PFAS au point de référence est de 25,4 ng.L<sup>-1</sup> soit environ deux fois plus faible qu'à l'aval de l'exutoire pluvial (47,2 ng.L<sup>-1</sup>). Une augmentation d'un facteur 3 a été observée pour le 6:2 FTSA (3,7 à 10,3 ng.L<sup>-1</sup>) indiquant l'influence des deux rejets sur la concentration de ce composé dans la Jalle d'Eysines.

Afin d'évaluer l'impact des deux rejets, les flux sur chaque site ont été calculés. Le site de référence ne peut être directement comparé à l'aval de la STEU puisque la rivière se divise en deux bras entre ces deux points. En faisant l'hypothèse que la répartition de la contamination se fait de manière homogène, les flux en amont de la STEU ont été déduits des flux calculés au point de référence corrigés par le rapport  $\text{débit}_{\text{amont STEU}}/\text{débit}_{\text{référence}} (\approx 0,6$  sur les trois périodes). Cette approximation semble plutôt correcte puisque la somme des flux au niveau des deux bras était égale au flux mesuré au point de référence à 10 % près (le bras secondaire a été caractérisé sur 2 des 3 périodes).

Ainsi par temps sec, les flux totaux varient de 0,4 à 2,1 g.j<sup>-1</sup> en fonction du site et de la campagne d'échantillonnage (Figure 6), et sont comparables à ceux mesurés pour des rivières de taille équivalente (Furl et al., 2011). En aval de la STEU, il est en moyenne 1,8 fois plus élevé qu'en amont de la STEU. Cette augmentation est expliquée à plus de 85 % par les apports de la station d'épuration. On peut considérer que les 15 % restant sont principalement liés aux approximations, à l'erreur analytique et à la variabilité temporelle des flux (périodes d'échantillonnage du milieu et des rejets différentes). L'effet le plus marqué a été observé pour le 6:2 FTSA (x 4), le PFNA (x 2,3) et le PFOS (x2). En ce qui concerne l'effet de l'exutoire pluvial, l'augmentation du flux de l'amont à l'aval est de seulement 1,3. Ainsi, l'effet est moins prononcé que celui de la STEU. Ces résultats sont en accord avec les apports en PFAS mesurés pour ces deux infrastructures. En effet, sur deux des trois périodes de temps sec pour lesquelles l'exutoire a été caractérisé, les flux en sortie étaient environ 3 fois plus faibles que ceux mesurés en sortie de la STEU sur 5 autres périodes de temps sec. Les flux en 6:2 FTSA sont deux fois

plus élevés à l'aval de l'exutoire ( $185 \pm 60 \text{ mg.j}^{-1}$ ) qu'en amont ( $85 \pm 11 \text{ mg.j}^{-1}$ ) et cette augmentation est expliquée à 100 % par les rejets moyens de l'exutoire pluvial par temps sec.

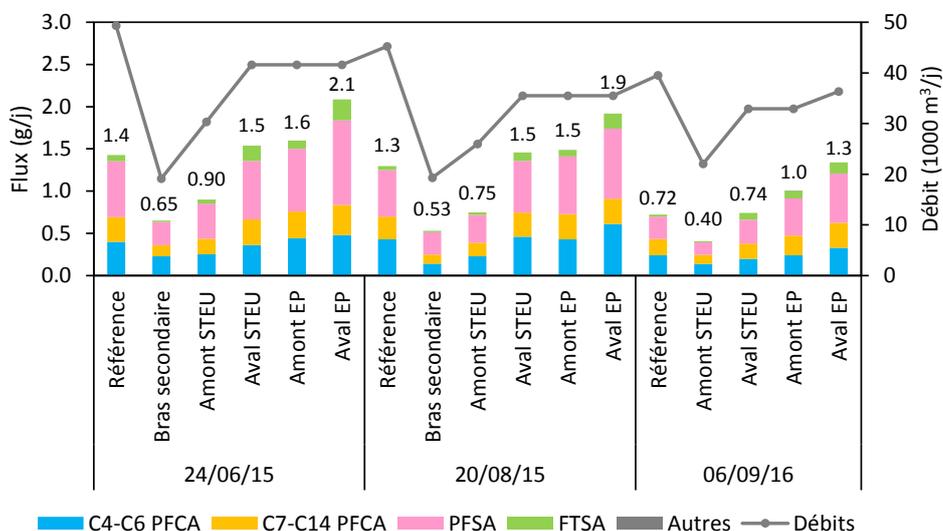


Figure 6 : Flux massiques en PFAS dans le milieu naturel par temps sec (A) et temps de pluie (B).

En période de temps sec, on peut s'attendre à ce que les apports majeurs vers les eaux de surface proviennent essentiellement des stations d'épuration (Murakami et al., 2008 ; Furl et al., 2011). L'impact sur les concentrations et flux mesurés dans le milieu peuvent dépendre de la taille du système étudié et donc de l'effet dilution (Furl et al., 2011). Dans cette étude, le rejet de la STEU est dilué seulement d'un tiers ce qui peut expliquer l'impact assez prononcé sur les flux des composés retrouvés majoritaires dans l'effluent. Notons également des apports en PFAS compris entre 0,7 et  $1,4 \text{ g.j}^{-1}$  depuis la partie amont de la Jalle qui pourraient être attribués à d'autres sources en PFAS non prises en compte dans cette étude (stations d'épurations municipales/industrielles, décharges) ou bien à des sources diffuses tels que les dépôts secs, les infiltrations des sols etc.

### 3.3.2. Effet de l'exutoire par temps de pluie

Des échantillons en amont et aval de l'exutoire pluvial ont été collectés dans la rivière durant deux événements pluvieux (le 07/02/16 en même temps que le rejet de l'exutoire pluvial (P1) et le 05/11/16 (P2)) afin d'évaluer l'effet des eaux de ruissellement de la rocade bordelaise et de l'aéroport sur le milieu. Les concentrations en phase dissoute de la  $\Sigma$ PFAS et des 10 composés majoritaires sont données Figure 7 (toutes les valeurs sont indiquées Tableau S11). En amont de l'exutoire, la  $\Sigma$ PFAS est de  $58,3 \text{ ng.L}^{-1}$  à P1, soit environ deux fois supérieure que celle mesurée à P2 ( $31,9 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et qu'en temps sec (cf Tableau S11). Cette différence peut notamment s'expliquer par des niveaux en C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> PFCA et 6:2 FTSA de 2 à 5 fois plus élevés à P1. Ainsi ces composés expliquent 71 % de la  $\Sigma$ PFAS à P1,

contre seulement 33 % à P2. Ces deux prélèvements ont été réalisés sur des périodes bien distinctes puisqu'en effet les débits de la Jalle sur les 5 jours qui ont précédés P1 ( $\approx 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) étaient 7 fois plus élevés que les débits mesurés sur les 5 jours qui ont précédés P2 ( $\approx 4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le premier évènement pluvieux (P1) s'est donc produit en période de crue où les ruissellements contribuent probablement à d'importants apports en PFAS et notamment en C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> PFCA et 6:2 FTSA comme cela a été montré pour les eaux de l'exutoire pluviale. Le second évènement pluvieux (P2) s'est produit en période d'étiage. Ces résultats tendent donc à montrer une saisonnalité de la contamination en PFAS des eaux de cette rivière.

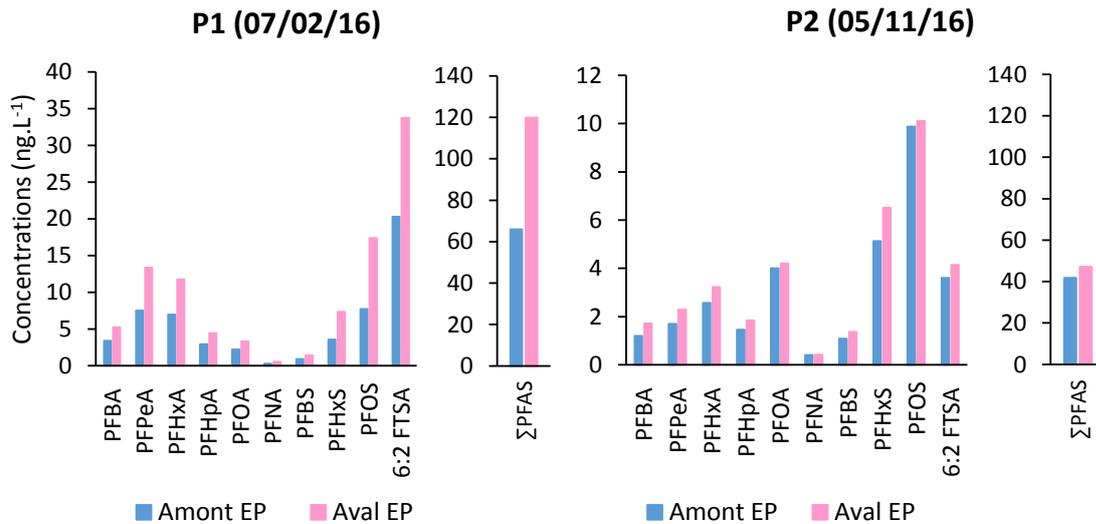
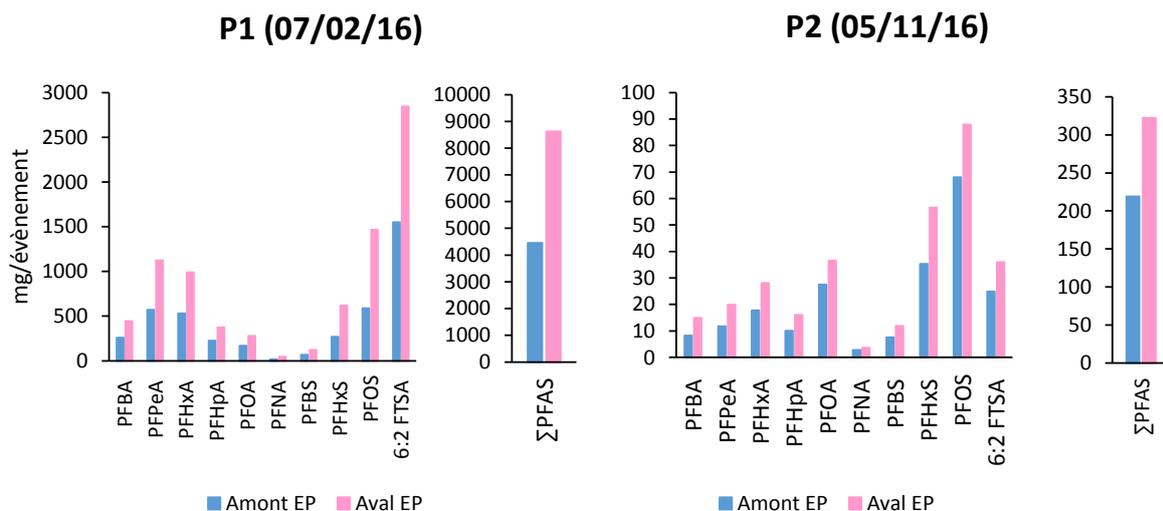


Figure 7 : Concentrations en PFAS dans la Jalle en amont et aval de l'exutoire pluvial au cours de deux évènements pluvieux.

L'impact de l'exutoire est observé aussi bien sur les concentrations (Figure 7) que sur les flux (Figure 8). A P1, la  $\Sigma$ PFAS est 57 % supérieure à l'aval de l'exutoire pluviale qu'à l'amont ( $102,5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  vs  $58,3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ), l'augmentation à P2 est de seulement 16 % ( $37,1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  vs  $31,9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Les flux, calculés sur la durée de l'évènement pluvieux (5h et 3h40 pour P1 et P2 respectivement) sont 1,9 et 1,4 fois plus importants en aval qu'en amont à P1 et P2 respectivement. Ainsi, sur le deuxième évènement pluvieux, l'impact de l'exutoire est comparable à celui observé par temps sec (cf § 3.3.1). Comme montré dans la partie 3.2.1 l'intensité de l'évènement pluvieux influence les apports de l'exutoire pluvial vers le milieu ce qui pourrait expliquer que l'effet à P1 soit supérieur à l'effet à P2. Il est néanmoins possible que l'impact soit sous-estimé dans les deux cas si les principaux apports de l'exutoire ont été déversés dans les heures qui ont suivi le prélèvement. A nouveau, les composés pour lesquels l'augmentation amont/aval est la plus élevée sont les C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA, le PFHxS, le PFOS et le 6:2 FTSA (augmentation d'un facteur 2 à P1).



**Figure 8 : Flux en PFAS dans la Jalle en amont et aval de l'exutoire pluvial (EP) au cours de deux événements pluvieux.**

Pour une meilleure évaluation de la conséquence d'un événement pluvieux sur les concentrations en PFAS de la Jalle d'Eysines, des échantillons moyennés-24h ont été collectés en aval de l'exutoire pluvial sur 2 semaines consécutives durant lesquelles une pluie majeure s'est produite (au 8<sup>ème</sup> jour). L'évolution du débit du cours d'eau et des concentrations des 10 composés majoritaires au cours de ce suivi est montrée Figure 9. Sur ces 15 jours, deux périodes peuvent être distinguées : les périodes pré-pluie (avant J8) et post-pluie (après J8). Le débit de la Jalle avant l'évènement pluvieux est en moyenne de  $4,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  soit du même ordre de grandeur que celui observé à P2 et 4 fois plus faible qu'à P1. Avant l'évènement pluvieux, la moyenne de la  $\Sigma\text{PFAS}$  est de  $57 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  soit comparable à celle observée en temps sec ( $59,9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  en moyenne) et à P2 ( $58,3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et deux fois plus faible qu'à P1 ( $102,5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) sur ce même site. Cependant, le profil de contamination expliqué à plus de 60 % par les  $\text{C}_4\text{-C}_6$  PFCA et le 6:2 FTSA est similaire à celui observé à P1. Les deux expériences ayant été menées sur la même période à un an d'intervalle (février 2015 et 2016), ces résultats tendent à confirmer l'effet de saisonnalité sur les profils en PFAS dans la Jalle.

L'augmentation du débit de la Jalle suite à l'évènement pluvieux est significative dès le jour suivant l'évènement pluvieux (9<sup>ème</sup> jour). Pour l'ensemble des 10 composés majoritaires (les  $\text{C}_4\text{-C}_9$  PFCA, le PFBS, le PFHxS, le PFOS et le 6:2 FTSA), les concentrations moyennes journalières restent constantes du 1<sup>er</sup> au 8<sup>ème</sup> jour. A titre d'exemple, la concentration du 6:2 FTSA (composé majoritaire) est de  $12,3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  à J1 et de  $12,1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  à J8. Celle du PFOS oscille entre  $8,1$  (à J4) et  $13,1$  (à J7). A J9, l'augmentation des concentrations en PFPeA, PFHxA, PFNA, PFBS, PFHxS et 6:2 FTSA n'est pas significative (< 20 % de la concentration à J8). Celle du PFOS augmente de  $11,1$  à  $17,1$  entre J8 et J9 puis rediminue à J10 à  $13,2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  ce qui suggère un apport ponctuel pour ce composé. Ce pic de contamination est également observé pour le PFOA mais dans une moindre mesure ( $3,3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  à J8 contre  $4,2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  à J9). Ceci indiquerait la présence d'une source de contamination particulièrement commune au PFOS et PFOA. Enfin pour l'ensemble des composés, le maximum est atteint à J11, soit 3 jours après le début de l'évènement pluvieux. Ainsi, la concentration du 6:2 FTSA atteint  $32,6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  soit un niveau deux fois

plus élevé qu'à J8 et rediminue à 19,9 ng.L<sup>-1</sup> à J12. Le pic de contamination est également particulièrement marqué à J11 pour les C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA (hausse de + de 50 % de la concentration à J8). Ces composés, ainsi que le 6:2 FTSA et le PFOS était majoritaire dans les eaux de l'exutoire pluvial ce qui suggère que l'effet du rejet de l'exutoire sur les concentrations en PFAS de la rivière n'est pas directe (3 jours après le début de la pluie). Ainsi, ces résultats tendent à confirmer que la réalisation du prélèvement des échantillons en milieu naturel pendant la pluie serait trop précoce pour évaluer l'effet global du rejet de l'exutoire.

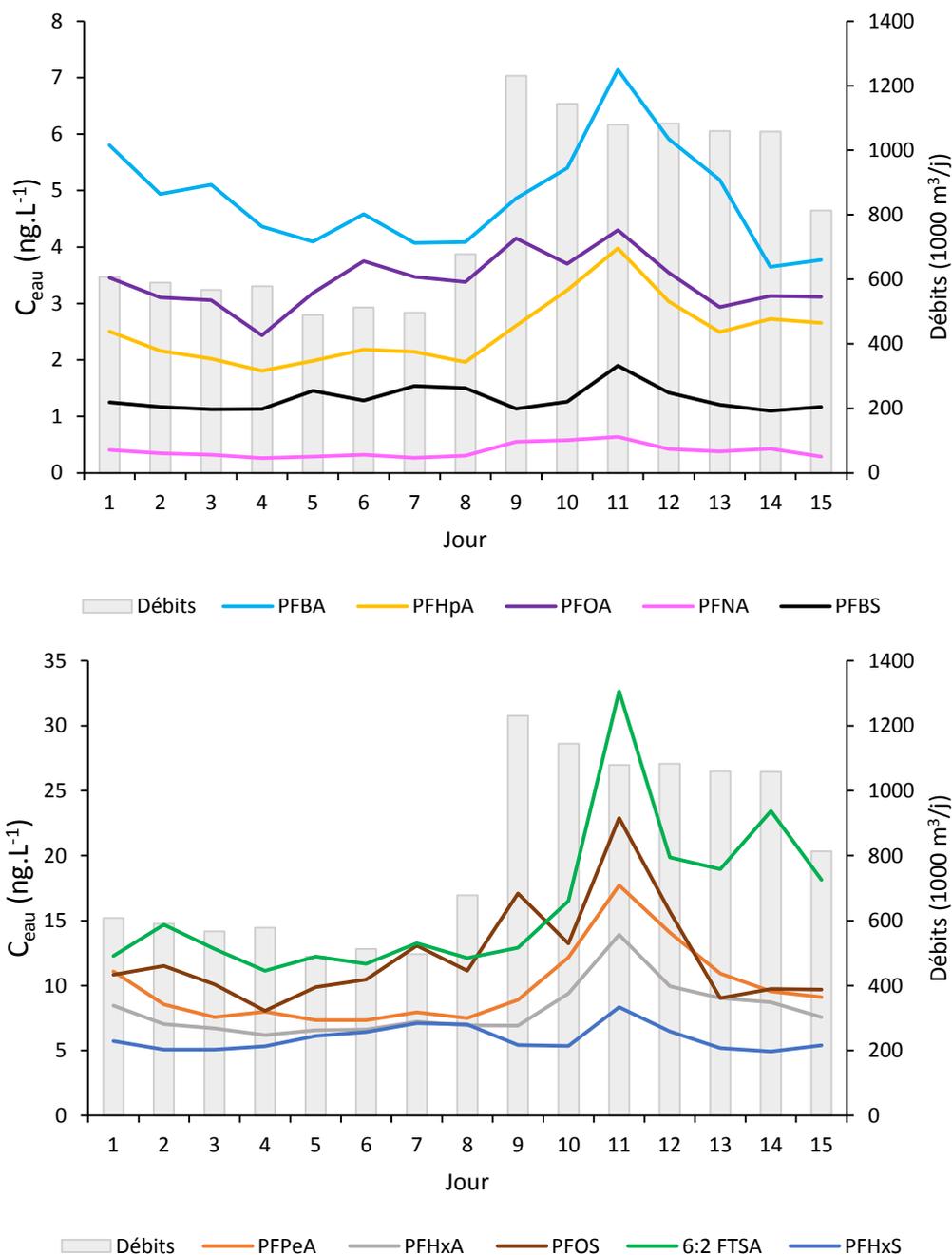


Figure 9 : Effet d'un évènement pluvieux sur les concentrations en PFAS dans la Jalle, en aval de l'exutoire pluvial.

#### 4. Conclusion

Cette étude a consisté à évaluer l'influence de l'effluent d'une station d'épuration et du rejet d'un exutoire pluvial de la métropole bordelaise sur les concentrations et flux en PFAS de la rivière péri-urbaine, la Jalle d'Eysines. Par temps sec, le rejet de l'exutoire présente une concentration totale moyenne environ 8 fois plus élevée que celle mesurée pour l'effluent de la STEU, atteignant 291 ng.L<sup>-1</sup>. Les deux rejets étaient marqués par la prédominance du PFOS et du 6:2 FTSA. La proportion des C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA était plus élevée dans les eaux de l'exutoire pluvial (> 30 %) que dans l'effluent de la STEU (< 20 %) en contrepartie plus marqué par le PFOA (12 % vs 3 % en moyenne). Néanmoins, le débit à la sortie de l'exutoire (principalement lié à un cours d'eau canalisé) est 7 fois plus faible que celui de l'effluent ainsi les apports de ces deux rejets par temps sec sont équivalents et estimés à environ 0.4 g par jour. Cependant, en termes d'effet sur les concentrations et flux en PFAS dans la Jalle, celui de l'effluent de la STEU est plus prononcé (augmentation par 2 contre 1.3) en lien avec un facteur de dilution moins important de l'effluent de STEU par la rivière. Par temps de pluie, l'exutoire pluvial présente des niveaux et profils de contamination en PFAS comparables à ceux mesurés par temps sec. Les flux en PFAS par évènement pluvieux sont estimés à plusieurs g de PFAS et ces apports proviennent essentiellement de la zone aéroportuaire et de la rocade autoroutière. L'effet de l'exutoire par temps de pluie sur les concentrations de la rivière dépend de l'intensité et de la durée de l'évènement pluvieux. Notons que la stratégie d'échantillonnage doit être considérée dans l'évaluation de cet effet. Sur la base du débit annuel de l'effluent de la STEU et de l'exutoire pluviale, les apports en PFAS pour l'année 2016 ont été estimés à 0.4 kg pour l'effluent de la STEU contre 1 kg pour l'exutoire pluvial (0,4 kg par temps sec et 0.6 kg par temps de pluie). Ceci suggère donc que les actions à mener pour améliorer la qualité des eaux de la Jalle en termes de contamination en PFAS, doivent être portées aussi bien sur les rejets d'eaux usées que sur les eaux pluviales de l'exutoire. Par la même approche, les apports de l'amont (au point de référence) ont été estimés à au moins 3,9 kg pour 2016 (calcul basé sur la concentration moyenne au point de référence sur les 3 périodes de temps sec) indiquant la nécessité dans de futures études d'identifier également les sources en PFAS dans la partie amont.

#### Références

Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13, 20–31.

Ahrens, L., Felizeter, S., Sturm, R., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1326–1333.

Ahrens, L., Norström, K., Viktor, T., Cousins, A.P., Josefsson, S., 2015. Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish. *Chemosphere* 129, 33–38.

- Arvaniti, O.S., Ventouri, E.I., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., 2012. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients. *J. Hazard. Mater.* 239–240, 24–31.
- 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.J., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513–541.
- Campo, J., Masiá, A., Picó, Y., Farré, M., Barceló, D., 2014. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants. *Sci. Total Environ.* 472, 912–922.
- Campo, J., Pérez, F., Masiá, A., Picó, Y., Barceló, D., 2015. Perfluoroalkyl substance contamination of the Llobregat River ecosystem (Mediterranean area, NE Spain). *Sci. Total Environ.* 503–504, 48–57.
- Chandramouli, B., Benskin, J.P., Hamilton, M.C., Cosgrove, J.R., 2015. Sorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) on filter media: Implications for phase partitioning studies. *Environ. Toxicol. Chem.* 34, 30–36.
- Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S., Gans, O., 2008. Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFASs) from point sources - identification of relevant branches. *Water Sci. Technol.* 58, 59–66.
- Eriksson, U., Haglund, P., Kärrman, A., 2017. Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs). *J. Environ. Sci.* 1–11.
- EU, 2013. DIRECTIVE 2013/39/EU [WWW Document]. URL <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32013L0039>
- European Commission, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Off. J. Eur. Commun. L 327 (22) Dec. 2000.
- Favreau, P., Poncioni-rothlisberger, C., Place, B.J., Bouchex-bellomie, H., Weber, A., Tremp, J., Field, J.A., Kohler, M., 2017. Multianalyte profiling of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in liquid commercial products. *Chemosphere* 171, 491–501.
- Field, J.A., Seow, J., 2017. Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates (critical reviews). *Environ. Sci. Technol.* 47, 643–691.
- Furl, C. V., Meredith, C. a., Strynar, M.J., Nakayama, S.F., 2011. Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State Rivers. *Sci. Total Environ.* 409, 2902–2907.
- Guo, R., Sim, W.J., Lee, E.S., Lee, J.H., Oh, J.E., 2010. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. *Water Res.* 44, 3476–3486.

- Hoke, R.A., Ferrell, B.D., Ryan, T., Sloman, T.L., Green, J.W., Nabb, D.L., Mingoia, R., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2015. Aquatic hazard, bioaccumulation and screening risk assessment for 6:2 fluorotelomer sulfonate. *Chemosphere* 128, 258–265.
- 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.
- 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.
- Kim, S.K., Im, J.K., Kang, Y.M., Jung, S.Y., Kho, Y.L., Zoh, K.D., 2012. Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs). *J. Hazard. Mater.* 201–202, 82–91.
- Kim, S.K., Kannan, K., 2007. Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and Lakes : relative importance of pathways to contamination of urban lakes. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8328–8334.
- Kim, S.K., Li, D.H., Shoeib, M., Zoh, K.D., 2014. Contribution of diffuse inputs to the aqueous mass load of perfluoroalkyl acids in river and stream catchments in Korea. *Sci. Total Environ.* 470–471, 1430–1440.
- Munoz, G., 2015. Ecodynamique des composés poly- et perfluoroalkylés dans les écosystèmes aquatiques. Thèse de l'Université de Bordeaux.
- Munoz, G., Giraudel, J.-L., Botta, F., Lestremay, F., Dévier, M.-H., Budzinski, H., Labadie, P., 2015. Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey. *Sci. Total Environ.* 517, 48–56.
- Murakami, M., Imamura, E., Shinohara, H., Kiri, K., Muramatsu, Y., Harada, A., Takada, H., 2008. Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in rivers in Japan. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6566–6572.
- Murakami, M., Shinohara, H., Takada, H., 2009. Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSS). *Chemosphere* 74, 487–493.
- Silva, A.O. De, Benskin, J.P., Silva, A.O. De, Martin, J.W., 2014. Isomer profiling of perfluorinated substances as a tool for source tracking: A review of early findings and future... *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 208, 111–160.
- Simcik, M.F., Dorweiler, K.J., 2005. Ratio of perfluorochemical concentrations as a tracer of atmospheric deposition to surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8678–8683.
- Sinclair, E., Kannan, K., 2006. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1408–1414.
- Xiao, F., Simcik, M.F., Gulliver, J.S., 2012. Perfluoroalkyl acids in urban stormwater runoff: Influence of land use. *Water Res.* 46, 6601–6608.

Zhang, C., Yan, H., Li, F., Zhou, Q., 2015. Occurrence and fate of perfluorinated acids in two wastewater treatment plants in Shanghai, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 1804–1811.





# CHAPITRE V: Transfert trophique en milieu lotique

---

**Publication n°4: Evidence for the spatial variability of poly- and perfluoroalkyl substance (PFAS) trophodynamics in French rivers**

*Annexes p 347-365*

**Publication n° 5: Potential contribution of targeted and unknown precursors to the apparent biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAA) in the food web of an urban river**

*Annexes p 367-383*



**Publication n°4: Evidence for the spatial variability of poly- and perfluoroalkyl substance (PFAS) trophodynamics in French rivers**

Caroline Simmonet-Laprade<sup>a</sup>, Marc Babut<sup>b</sup>, Hélène Budzinski<sup>ac</sup>, Karyn Le Menach<sup>ac</sup>, Gabriel Munoz<sup>a</sup>, Mathilde Lauzent<sup>a</sup>, Benoît JD Ferrari<sup>d</sup>, Pierre Labadie<sup>ac\*</sup>

<sup>a</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805 CNRS, LPTC, 351 cours de la Libération, 33400 Talence, France

<sup>b</sup>Irstea, UR MALY, Centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, BP 32108, 69616 Villeurbanne Cedex, France

<sup>c</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805 CNRS, LPTC, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

<sup>d</sup>Swiss Centre for Applied Ecotoxicology, Eawag/EPFL, EPFL ENAC IIE-GE, Station 2, CH-1015 Lausanne, Switzerland

\* pierre.labadie@u-bordeaux.fr

contact : pierre.labadie@u-bordeaux.fr

**Abstract:**

The trophodynamics of 17 PFASs, including perfluoroalkyl acids (PFAA), perfluoroalkyl sulfonamids and a fluorotelomer sulfonate was investigated in multiple riverine freshwater food webs. Two fish species (*Barbus barbus* and *Squalius cephalus*) and various invertebrate taxa, representing different trophic levels, were collected at five locations to assess the spatial variability of trophic magnification factors (TMFs). Particular attention was devoted to sample and data processing, in order to minimize potential biases associated with the TMF calculation (e.g. sampling design, expression of concentration in fish on a whole-body basis, consideration of left-censored data, regression model...). Fish were consistently at the top of the trophic web (trophic levels determined from  $\delta^{15}\text{N}$ ) and were significantly more contaminated than invertebrates ( $\Sigma\text{PFAS} = 6\text{--}2321$  Vs  $0.8\text{--}205$  ng.g<sup>-1</sup> ww). Fish from the Rhône River presented significant highest levels than those from the other sites due to high level of PFUnDA (406 ng.g<sup>-1</sup> ww) and PFTrDA (566 ng.g<sup>-1</sup> ww). PFOS was dominant in the other sites with mean concentration ranged from 11.3 to 46.9 ng.g<sup>-1</sup> ww, systematically higher than the Environmental Quality Standard for the biota (9.1 ng.g<sup>-1</sup> ww). The comparison of two linear regression models (i.e. Kendall regression vs Generalized Linear Mixed-Effect Model, glmm) showed that TMF from non-taxonomic weighted regression (Kendall regression) is almost always over-estimated compared to the glmm. TMF computed with the glmm approach were consistently  $> 1$  for C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>PFCAs, PFOS and PFDS indicating their biomagnification in all or almost all the investigated food webs. On the contrary, 6:2 FTSA and N-EtFOSAA, less often detected, were never biomagnified probably because of their metabolism. High spatial variability of TMF was observed for PFTrDA (1.8–14.9), PFNA (0.6–9.9), PFDA (2.6–10.9) and the branched isomers of PFOS (1.4–8.3). This variability might be attributed to varying food web characteristics and but the contribution of identified and non-analysed precursors.

## 1. Introduction

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) have been synthesized since the 1960s for a wide range of industrial and commercial applications (Kissa, 2001), generating numerous direct or indirect inputs into the environment (Prevedouros et al., 2006; Furl et al., 2011). The presence of perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and sulfonates (PFASs) in all aquatic compartments has been abundantly demonstrated (Giesy and Kannan, 2001; Kannan et al., 2001; Labadie and Chevreuil, 2011b; Gewurtz et al., 2013). Numerous studies have reported high concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and several PFCAs in aquatic biota (Kannan et al., 2001; Houde et al., 2006b, 2011a) indicating their bioaccumulative potential. Exposure to such substances can, for instance, induce adverse effects on cellular functions (Hu et al., 2003) and on the endocrine system (Jarque and Piña, 2014; Liu et al., 2011). As a consequence, PFOS was added in 2009 to annex B of the list of Persistent Organic Pollutants (POP) of the Stockholm Convention (UNEP, 2009). PFOS was also included in the list of priority substances of the European Framework Directive, which defined environmental quality standard has been defined for biota ( $EQS_{\text{biota PFOS}} = 9.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  wet weight) (EU, 2013). In the meantime, the United States Environmental Protection Agency set up a stewardship agreement with chemical industries in order to reduce the production and uses of long-chain PFCAs ( $\geq C_8$ ) (US-EPA, 2009).

The bioaccumulative (B) character of a contaminant is often predicted on the basis of its octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ). Owing their hydrophobic and oleophobic properties (Cahill et al., 2003), this approach cannot be applied to PFASs. Common metrics used to assess the bioaccumulative potential of chemicals include the BioConcentration Factor (BCF) and the BioAccumulation Factor (BAF), as well as the biomagnification factor (BMF) or the Trophic Magnification Factor (TMF) (Gobas et al., 2009). The latter account for trophic exposure pathways and thereby provide a more relevant assessment of the B property. In a regulatory perspective, the biomagnification potential is attested when the TMF (or BMF) value is greater than 1. As a matter of fact, the published TMFs for PFOS and a few PFCAs include values both below and above this threshold (Franklin, 2016). Such a variability might be due to food web properties, to different environmental conditions, or to the study design and data processing (Borga et al., 2012; Burkhard et al., 2013). For instance, due to the peculiar organotropism of PFASs, the use of concentrations determined in whole organisms or in specific tissues (e.g. liver, muscle or plasma) can directly impact the calculated TMF values (Houde et al., 2006). In addition, some studies suggest also the biotransformation of PFAA precursors would contribute to the biomagnification of PFAAs (Franklin, 2016; Gebbink et al., 2016).

Until now, TMF studies have been essentially carried out in lakes or marine areas (Houde et al., 2008; Franklin, 2016). Furthermore, the use of TMFs has been suggested in the context of freshwater monitoring (European Commission, 2014). This approach requires, however, a preliminary assessment of the spatial variability of this metrics. In the present study, we investigated, for the first time for riverine trophic webs, the biomagnification potential of 17 PFASs including PFCAs, PFASs and some of their precursors. Biota samples, including two fish species (*Barbus barbus* and *Squalius cephalus*) and

benthic invertebrates, were collected at five different locations in South Eastern France and TMFs were determined with a particular attention dedicated to data acquisition, handling and processing.

## 2. Material and methods

### 2.1. Study sites

The five sampling sites were selected in four basins corresponding to the Rhône, the Bourbre, the Furan and the Luynes rivers which are characterized by different hydrological features and located in South-East France (Table S1 and Figure S1 in supplementary information, SI). This region is particularly marked by the presence of industrial activities and dense urban areas. While site 1 (Rhône River) is located about 50 km downstream from the city of Lyon, a major urban area, and about 40 km downstream from a fluoropolymer manufacturing plant (Dauchy et al., 2012), the other sites were located downstream of areas hosting a variety of small or medium sized industrial areas.

### 2.2. Sample collection

Sampling was carried out between 2013 and 2014. At each site, benthic invertebrates (crustaceans, bivalve mollusks, gastropods, insect larvae, and worms) were collected with a surber net and pooled by family or genus. Fish were caught by electrofishing, targeting two benthic-pelagic species, the common barbel (*Barbus barbus*) and the chub (*Squalius cephalus*). Fish size and mass were obtained on site, and sex was recorded in the laboratory when possible. Larger fish (ca.  $\geq 20$  cm) were dissected in three fractions, namely dorsal muscle (fillets), liver and the remaining tissues (viscera, skin, head and bones). At site 1 and 2, only fillets were available for PFAS analysis. All samples were frozen, freeze-dried, and finely ground prior to analysis. More details are given in section 1.2 of the SI.

### 2.3. Standards and reagents

The complete list of analyzed PFASs, their acronym, molecular formula and associated internal standard (IS) are provided in Table S4. Standards of 18 PFASs, including medium and long-chain PFCAs (C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> PFCAs), C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> and C<sub>10</sub>PFASs, 5 perfluorooctane sulfonamides and related compounds (FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSAA and N-EtFOSAA), 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2FTSA) and those of the 11 isotope-labeled ISs were purchased from Wellington Laboratories (compound purity > 98%).

HPLC-grade methanol (MeOH) and acetonitrile (ACN) were purchased from J.T. Baker (Atlantic Labo, Bruges, France). Ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH, 28.0–30.0 % basis) and ammonium acetate (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) were both purchased from Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Ultra-pure water was produced in lab with a Millipore Elise 10 system fitted with an EDS Pak polisher.

#### 2.4. PFAS analysis

The sample preparation was carried out as described by Munoz et al. (2017) with few modifications. Between 50 and 250 mg dry weight (dw) of each sample was extracted, depending mainly on the available sample amount. Briefly, PFASs were extracted under a microwave field with 12 mL of MeOH and then purified on Strata X-AW (200mg, 6cc, Phenomex) and graphitized carbon black (Supelclean™ ENVI™- Carb SPE Tubes, 6cc 200 mg, Supelco).

PFAS analyses were carried out using a 1200 LC system coupled with a 6490 triple quadrupole mass spectrometer from Agilent technologies (Massy, France), as described in Munoz et al. (2017), which allowed for the separation of the linear PFOS isomer (L-PFOS) and the cluster of branched PFOS isomers (Br-PFOS). Details about the detection method are presented in the SI (Table S5). The identification and quantification of PFASs were carried out by using calibration curve (native concentrations from 0.5 to 50 ng.g<sup>-1</sup>, IS concentrations = 10 ng.g<sup>-1</sup>) and internal standard procedure. No trace of PFASs was detected in the instrumental blanks (MeOH).

#### 2.5. Stable isotope analysis

Stable isotope analysis (<sup>15</sup>N and <sup>13</sup>C) was performed on finely ground, dried and defatted tissues of invertebrates, fillets and whole fish. Because lipids are depleted in <sup>13</sup>C relative to proteins and carbohydrates and because the lipid content varies among organisms or tissue types, lipids extraction is necessary to avoid bias in <sup>13</sup>C stable isotope analyses (Post et al., 2007). The extraction of lipids carried out by accelerated solvent extraction ASE350 (Dionex) with dichloromethane (100 °C, 100 bar, one static cycle of 13 min) as described by Bodin et al. (2009). The δ<sup>15</sup>N and δ<sup>13</sup>C ratios were determined simultaneously using a Thermo Scientific Delta V Plus Isotope Ratio MS connected to a Thermo Scientific Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (EA-IRMS). Carbon and nitrogen isotope compositions were expressed as per mil (‰) in the δ notation relative to Vienna PeeDee Belemnite (VPDB) and atmospheric N<sub>2</sub>, respectively.

#### 2.6. QA/QC

Quality assurance and quality controls were included in each batch of samples: procedural blanks (MeOH), accuracy tests (spiked sole *S. solea* tissues from the Gironde Estuary), recovery tests (spiked sole tissues from the Gironde Estuary), reproducibility tests using an in-house control matrix (tissues of the spotted seabass *Dicentrarchus punctatus* from the Gironde Estuary) and trueness assessment using the NIST SRM 1947 reference material (Lake Michigan trout).

Traces of PFOA, PFDA and FOSA (below the quantification limit, LOQ) were systematically detected in procedural blanks (Table S6). Higher quantities of PFTrDA were measured and, for all these analytes, blank correction was systematically performed.

Mean recoveries ranged between 34 % (EtFOSA) and 93 % (PFPeA) and accuracy varied from 80 to 113 % except for PFHxS (66%) (Table S7). The results for in-house control matrix and SRM 1947 are in agreement with those previously obtained in the laboratory (not shown) and in the literature (Reiner et al., 2012) (Table S8). Overall, low variation coefficients (< 30 %) indicated a good procedural repeatability.

Limits of detection (LOD) were calculated as described by Munoz et al. (2015). LODs varied from 0.001 ng.g<sup>-1</sup> ww to 0.72ng.g<sup>-1</sup> ww depending on the compound, the tissues and the sample batch (Table S9I). LOQs were set at 3 x LODs and ranged between 0.01 and 2.3 ng.g<sup>-1</sup> ww.

Every 15 samples, the accuracy of stable isotope analyses was controlled using certified matrices, i.e. USG24 and IAEA-N2 for δ<sup>13</sup>C and δ<sup>15</sup>N, respectively (Table S10). When sample amounts were sufficient, isotopic analysis was realized on triplicates analysed in different series and the variation coefficient rarely exceeded 10 %, indicative of both good reproducibility and tissue homogenization.

## 2.7. Determination of trophic levels and Trophic Magnification Factors

Trophic levels (TLs) were determined from δ<sup>15</sup>N measurements according to Eq. 1, (Post, 2002):

$$TL = TL_{baseline} + (\delta^{15}N_{consumer} - \delta^{15}N_{baseline})/\Delta N \quad (\text{Eq. 1})$$

where TL<sub>baseline</sub> corresponds to the TL of an organism at the base of the food web, δ<sup>15</sup>N<sub>consumer</sub>(‰) and δ<sup>15</sup>N<sub>base</sub>(‰) are the respective N isotopic ratios of the consumer and the baseline species, and ΔN is the mean trophic enrichment. TL<sub>base</sub> was fixed at 2, corresponding to primary consumers, and ΔN at 3.4 ‰ (Post, 2002).

TMF were derived from the regression of the logarithm-transformed PFAS concentrations versus TL (Eq.2 and 3, from Borga et al., 2012):

$$\text{Log}[\text{contaminant}] = a \times TL + b \quad (\text{Eq.2})$$

$$TMF = 10^a \quad (\text{Eq.3})$$

Two regression approaches were applied, a Kendall regression (*cenken*), and a generalized linear mixed-effect model (GLMM) from R statistical software as proposed by Munoz et al. (2017). Both include non-detect data and the glmm considers also interspecific variability (random effect). Note that all concentrations used in the TMF determination process referred to either whole body (WB) in the case of fish or to pools in the case of invertebrates; concentrations were systematically expressed on a wet weight basis.

## 2.8. Statistical treatment

Data analysis was conducted using R statistical software (R version 3.2.1, R Core Team, 2015) and XLstat 2015. The significance of differences between groups was determined with the non-parametric tests Mann-Whitney ( $k = 2$ ) and Kruskal-Wallis ( $k > 2$ ). Analysis of covariance (ANCOVA) was applied to determine the parameters that could influence PFAS levels. For all tests, the significance threshold was set at 0.05.

The Kendall regression and GLMM approach were implemented with R statistical software using the *cenken* function (NADA package) and the *lme4* (Linear Mixed-Effects Models with Censored Responses) function (LMEC package), respectively. For a given sampling site, the TMF calculation was performed only when the detection frequency of an analyte was higher than 40 %.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Isotopic ratios and food-web characterization

Mean  $\delta^{13}\text{C}$  values at each site ranged from -28.2 ‰ to -25.2 ‰, while  $\delta^{15}\text{N}$  ranged from 10.4 ‰ to 15.1 ‰ (Table S11).  $\delta^{13}\text{C}$  were significantly higher at sites 3 and 4 than at sites 2 and 5.  $\delta^{15}\text{N}$  values were also higher at sites 3 and 4 than at sites 1, 2 and 5 ( $p$ -value < 0.0001). *Oligocheta* ( $\delta^{15}\text{N}$ : 7.9–13.2 ‰), *Gammaridae* ( $\delta^{15}\text{N}$ : 8.2–13.6 ‰) and *Chironomidae* ( $\delta^{15}\text{N}$ : 7 – 13 ‰) were positioned at the lower end of  $\delta^{15}\text{N}$  values distribution (Figure S2), consistent with their detritus feeding behavior (Tachet et al., 2010). Conversely, *Anisopterae* and *Zygopterae* (*Odonates*) larvae displayed  $\delta^{15}\text{N}$  values close to those of fish (10.3–15.9 ‰ and 10.0–17.2 ‰ respectively), as expected for these predators (Tachet et al., 2010). Fish displayed consistently higher  $\delta^{15}\text{N}$  values than most invertebrates (barbel: 12.2–14.5 ‰, chub: 10.1–17.1 ‰). At sites 2 and 5, where both fish species were present, barbel had significant higher  $\delta^{15}\text{N}$  ( $p$ -value < 0.014) and more negative  $\delta^{13}\text{C}$  values only at site 5 ( $p$ -value = 0.004) than chub, showing distinct feeding regimes. The respective  $\delta^{15}\text{N}$  distributions in fillets and WB of fish were similar (Kolmogorov Smirnov,  $p$ -value = 0.08), thereby allowing the use of  $\delta^{15}\text{N}$  measured in fillets to estimate TLs.

As recommended by previous studies (Post, 2002; Vander Zanden and Rasmussen, 2001; Anderson and Cabana 2007), the selection of baseline organisms targeted primarily long-lived primary consumers, such as *Corbicula fluminea* (bivalve) at site 1, *Simuliidae* (insect) at site 5, *Hydropsychidae* (*Trichoptera*) at site 4 and *Heteroptera* at site 3, with a TL set at 2. Because none of these taxa were available at site 2, *Oligochaetes* were used as a surrogate baseline organism, with a TL also set at site 2. Calculated TLs thus varied from 1.8 to 4.9 (Table S12) and the difference between the highest and the lowest trophic levels ranged between 1.8 (site 4) and 3.6 (site 3).

### 3.2. PFAS concentrations and molecular profiles

#### 3.2.1. Occurrence

Among the 17 investigated PFASs, only the linear isomer of PFOS was systematically detected in all sample of each site. Others presented also a detection frequency of 100 % at some sites only: PFUnDA, PFTTrDA and FOSA at site 1, FOSA at site 2, C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> PFCAs, Br-PFOS, PFDS, 6:2 FTSA and FOSA at site 3, C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> PFCAs at site 4 and C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> PFCAs at site 5. Overall, long-chain PFCAs (C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>), PFOS isomers, FOSA and PFDS were found in more than 80 % of samples. The detection frequency of PFOA, PFHxS, PFHpS, 6:2 FTSA, N-MeFOSAA and N-EtFOSAA was lower (33–76 % in average). PFOA and 6:2 FTSA were more frequently found in invertebrates (71–76 % in average) than in fish (31–38 % in average). At site 2, precursors, except FOSA, had very low detection rates (< 50 %). Overall, N-MeFOSA and N-EtFOSA were never found.

#### 3.2.2. PFAS concentrations

The total PFAS concentrations ( $\Sigma$ PFASs) in invertebrates and whole fish are shown in Figure-1A and 1B respectively (detailed descriptive statistics are given in Tables S13 and S14). For invertebrates,  $\Sigma$ PFASs ranged from 0.87 ng.g<sup>-1</sup> wet weight (ww) to 213 ng.g<sup>-1</sup> ww depending on sites and species. According to the median  $\Sigma$ PFASs, site 1 appeared significantly more contaminated than sites 4, 3, and 2 in decreasing order (p-value < 0.0001) (Figure 1-A).  $\Sigma$ PFASs was not different between sites 1 and 5 due to large interspecific variability (coefficient of variability of 45–107 %). Indeed, taxa with similar TLs displayed different contamination levels: for instance, in *Oligocheta* (TL = 1.4–2.8)  $\Sigma$ PFASs ranged from 3.4 to 199 ng.g<sup>-1</sup> ww vs 1.4 to 5.3 ng.g<sup>-1</sup> ww in *Chironomidae* (TL = 1.8–2.4). Similarly, Odonates (*Anisoptera*, *Zygoptera*) displayed relatively low concentrations (1.9–26.2 ng.g<sup>-1</sup> ww) as compared to *Hydropsychidae* (30–45 ng.g<sup>-1</sup> ww), gammarids (0.8–212 ng.g<sup>-1</sup> ww) or planar (99.1 ng.g<sup>-1</sup> ww). Such differences might be explained by feeding behaviors and physiology, including metabolic capacities (Bertin et al., 2016; Prosser et al., 2016). PFAS concentrations in invertebrates have not often been reported, in particular in riverine systems (Houde et al., 2011b). Concentrations at sites 1 and 5 were about 3–10 times higher than those reported for invertebrates in estuarine or coastal ecosystems (Naile et al., 2010; Wang et al., 2011; Thompson et al., 2011). These results are consistent with a general decreasing gradient of water contamination observed from rivers to open-ocean, and may be explained by lower dilution coefficient of urban and industrial effluents in rivers than in larger hydrosystems (Ahrens, 2011).

PFAS were analyzed in dissected and whole fish from sites 3, 4 and 5 and only in fillet of fish from sites 1 and 2. For the latter, PFAS concentrations in whole fish (PFAS<sub>WF</sub>) were estimated from concentrations in fillet multiplied by a fillet-to-whole body conversion factor (procedure detailed in the SI). Briefly, these factors were directly determined for each compound from the slope of the linear regression of whole-body concentrations vs fillet concentrations of dissected fish. For all PFASs except

PFOA, PFHpS and N-EtFOSAA (see Table S16), a significant slope ( $p$ -value < 0.004) was found and conversion factors were ranged between 1.56 and 4.09. Thus,  $\Sigma$ PFAS<sub>WF</sub> reported in Figure 1 –B include either direct measures (site 3, 4 and 5) or estimates derived from fillet concentrations (sites 1 and 2). Fish were systematically more contaminated than invertebrates in agreement with previous findings (Ahrens and Bundschuh, 2014).  $\Sigma$ PFAS<sub>WF</sub> ranged from 6.9 to 1811 ng.g<sup>-1</sup> ww and the average at site 1 (1043 ng.g<sup>-1</sup> ww) appeared significantly more contaminated, 10-71 times higher, than at all other sites (< 97.3 ng.g<sup>-1</sup> ww). These contamination levels are mainly explained by higher concentrations of odd long-chain PFCAs such as PFUnDA and PFTrDA, which reached respectively 691 and 983 ng.g<sup>-1</sup> ww (< 39 ng.g<sup>-1</sup> ww on the other sites). These results can be explained by the presence of a fluorochemical industrial discharge located about 40 km upstream of site 1 (Miège et al., 2012; Bertin et al., 2014). At the other sites, PFOS presented the highest concentrations and fish from site 3 and 5 were the most contaminated ( $\Sigma$ PFOS = 45.5 ± 22.3 and 46.9 ± 27.9 ng.g<sup>-1</sup> ww respectively). These levels are higher than those reported for multiple fish species in the Gironde Estuary (France) (Munoz et al., 2017a), were pretty similar to observed concentrations in muscle of *S. cephalus* from the Orge River (France) (Labadie and Chevreuil, 2011) and to those reported for other freshwater species worldwide (Houde et al., 2006b; Naile et al., 2010; Houde et al., 2011; Wang et al., 2011; Thompson et al., 2011; Pan et al., 2014). As results, EQS<sub>biota</sub> was systematically exceeded at these sites whereas the exceedance rate was 90 % at site 4, 78 % at site 1 and 44 % at site 2.

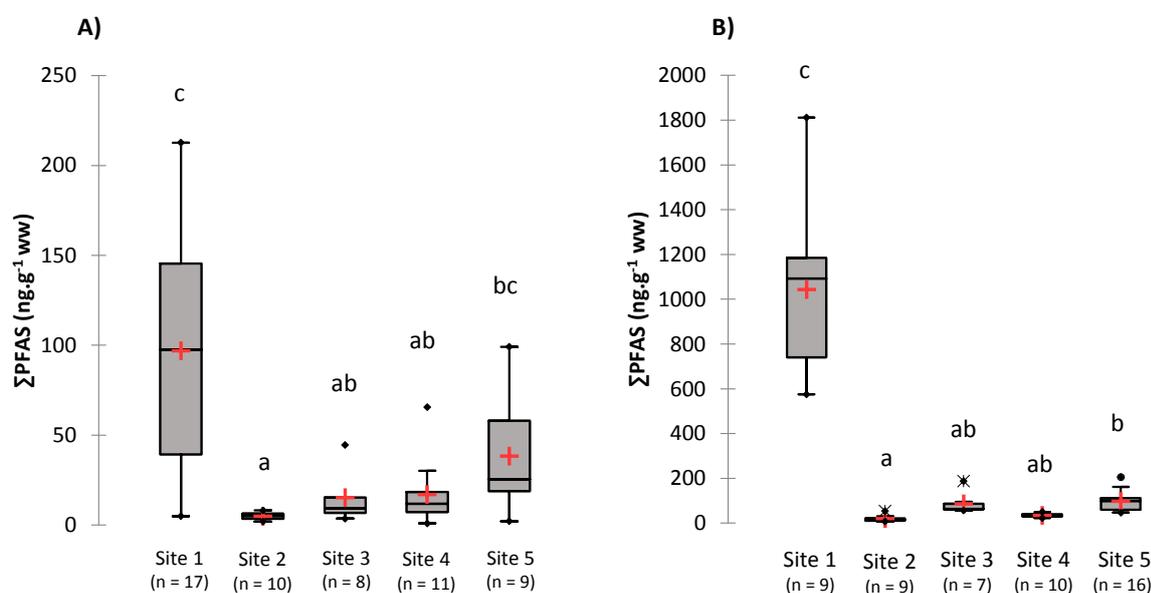


Figure 1:  $\Sigma$ PFASs in invertebrates (A) and whole fish (B). Similar lower case letters indicate the absence of significant difference.

### 3.2.3. Molecular profile

Mean molecular profiles at each site are illustrated by Figure 2. For both invertebrates and fish, site 1 differed from the others. Indeed, at this site, PFUnDA and PFTrDA explained respectively

49 and 22 % of  $\Sigma$ PFAS in average for invertebrates and 51 and 42 % for fish, in good agreement with Miège et al. (2012). Similar profile was reported in fish from Lake Kejimikujik (Canada) and was also related to industrial releases (Gewurtz et al., 2013). At the other sites, PFOS was dominant and explained 32 to 52 % of  $\Sigma$ PFASs, as observed in fish from the Orge River (Labadie and Chevreuil, 2011a) and from other freshwater and marine systems (Houde et al., 2006b; Ye et al., 2008; Naile et al., 2010; Pan et al., 2014). The linear PFOS isomer alone explained from 83 to 95 % of the  $\Sigma$ PFOS, which is consistent with other findings (Houde et al., 2008; Munoz et al., 2017). The other most abundant PFASs were PFDoDA and PFDA at sites 3 and 4 and PFUnDA and PFDA at sites 2 and 5. However, the order of importance is reversed in some taxa such as *Gammaridae* which display a pattern systematically dominated by PFCA (76 % of  $\Sigma$ PFASs on average) (Figure S3).

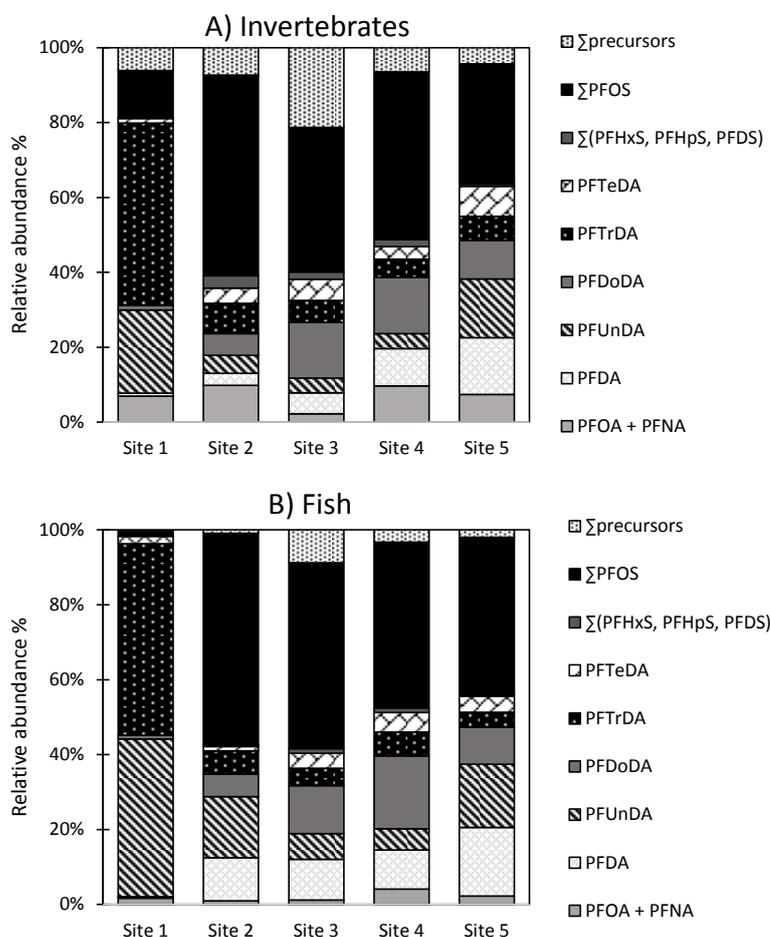


Figure 2: Mean PFAS molecular profiles in invertebrates (A) and fish (B) at each study site.

Significant differences were observed between fish and invertebrates. Relative abundance of PFOA, PFNA and the sum of PFAA-precursors were systematically lower in fish. Also, PFHxS and PFHpS were more dominant in invertebrates than in fish from sites 2 and 4. Such results have already been observed between fish and zooplankton from Taihu Lake (Xu et al., 2014), fish and oysters from Sydney Harbor (Thompson et al., 2011b) or between fish and crustaceans, gastropods and bivalves from west

coast of Korea (Naile et al., 2010). This suggests that fish are more effective in eliminating the shortest targeted PFAAs and have better abilities to metabolize PFAA precursors. Previous reports indicated that fish could actually metabolized perfluorooctane sulfonamide derivatives to PFOS with FOSA as an intermediate biotransformation product (Tomy et al., 2004; Benskin et al., 2013). In a companion paper mainly focused on the food-web from site 1 and extended to a greater number of taxa (Babut et al., 2017), we showed that biotransformation of FOSA to PFOS and N-MeFOSAA to FOSA in fish was specific-specific. PFOS/FOSA and FOSA/N-MeFOSAA concentration ratios were higher in fish than in invertebrates, suggesting that biotransformation may occur in the investigated food web.

In the present work, we extended this approach to four additional study sites. PFOS/FOSA and FOSA/OSD (for other sulfonamide derivatives, i.e. sum of N-MeFOSAA and N-EtFOSAA) concentration ratios were calculated for all invertebrates and whole fish except when one of the two concentration values was below the LOD (25/106 samples). Mean values for fish and invertebrates are provided in Table 1. ANCOVA was performed on the whole data set with site, sample type (i.e. invertebrate vs fish),  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  as explicative variables of PFOS/FOSA or FOSA/OSD ratio (results are detailed in Table S17). PFOS/FOSA ratio was weakly explained ( $R^2 = 0.33$ ) but significantly related to the site (p-value = 0.001) and  $\delta^{15}\text{N}$  (p-value = 0.004) according to the analysis of Type III Sum of Squares. Positive correlation between the PFOS/FOSA ratio and TL was found at sites 2, 3 and 5, in addition, the PFOS/FOSA ratio was significantly higher in fish than in invertebrates at all sites, except site 4. Thus, these results suggest that the biotransformation of FOSA to PFOS occur at most study sites. Contrasted conclusions have also been drawn in previous work, probably due to differences in site contamination and target species (Asher et al., 2012; Gebbink et al., 2016; Munoz et al., 2017). The FOSA/OSD ratio was not related with TL at any site; however, significant differences were observed between invertebrates and fish (p-value < 0.0001). This ratio was always higher in fish than in invertebrates, when sulfonamide derivatives were enough detected, suggesting that fish metabolized N-MeFOSAA and N-EtFOSAA more efficiently.

**Table 1: PFOS/FOSA and FOSA/OSD ratios in invertebrates and fish.**

		PFOS/FOSA Ratio				FOSA/OSD Ratio		
		Mean $\pm$ std deviation	Invertebrates Vs Fish (Mann-Whitney) p-value	Correlation with TL (Pearson)			Mean $\pm$ std deviation	Invertebrates Vs Fish (Mann-Whitney) p-value
				p-value	R <sup>2</sup>	equation		
Site 1	Invertebrates	12 $\pm$ 11.5	0.041	0.155	NA	NA	8.2 $\pm$ 13.0	
	Fish	19.6 $\pm$ 5.6						19.8 $\pm$ 6.7
Site 2	Invertebrates	12.7 $\pm$ 4.2	<0.0001	0.0003	0.554	y = 96.3x - 223	2.9 $\pm$ 0.9	
	Fish	96.0 $\pm$ 71.4						NA
Site 3	Invertebrates	19.2 $\pm$ 28.9	0.018	0.012	0.398	y = 21.1x - 59.8	2.3 $\pm$ 1.7	
	Fish	35.5 $\pm$ 21.6						12.7 $\pm$ 6.3
Site 4	Invertebrates	33.4 $\pm$ 32.5	0.079	0.058	NA	NA	2.3 $\pm$ 1.0	
	Fish	36.2 $\pm$ 14.2						15.9 $\pm$ 9.2
Site 5	Invertebrates	25.6 $\pm$ 27.3	0.013	0.001	0.618	y = 25.3x - 47.5	2.3 $\pm$ 1.8	
	Fish	50.1 $\pm$ 22.3						10.4 $\pm$ 8.6

### 3.3. Trophic Magnification Factors and evaluation of variability

TMFs is usually proposed as a relevant indicator of the bioaccumulation potential of a contaminant, considering the complex mechanisms of their transfer along trophic webs (Conder et al., 2011). Nevertheless, Borga et al. (2012) listed some methodological recommendations to limit biases related to the concentration expression, the calculation method and amplitude of trophic level, the choice of organism as baseline or the consideration of non-detect data.

In this study, TMFs were estimated from the slope of the linear regression between the LogC (concentrations in whole body of fish and pool of invertebrates expressed in  $\text{ng.g}^{-1} \text{ww}$ ) and TL using both the *cenken* and *lmeq* functions (Munoz et al., 2017a). They were proposed by Munoz et al. (2017) to limit bias generated by the substitution of non-detect data by an arbitrary value such as LOD/2 and unbalanced study design. Regression parameters and all TMF values are detailed in the SI (section 4.3). Depending on the compound, the comparison between the *cenken* and *lmeq* approaches revealed some differences but no clear trend was observed. Probably because of the high dispersion of contamination levels, *cenken* indicated no significant correlation between log C and TL (p-value < 0.05) for PFNA, C<sub>6-8</sub> PFSA and FOSA at site 1, for PFDA, PFDoDA, PFTTrDA and FOSA at site 2, for PFOA, PFHxS, PFHpS at site 3, for C<sub>9-14</sub> PFCA, C<sub>6,8,10</sub> PFSA at site 4 and for PFNA, PFTeDA and PFHxS at site 5. In contrast, the *lmeq* function allowed for systematic calculation of TMFs. When applicable, TMF computed based on *cenken* results were almost systematically superior to the upper bound of the confidence interval returned by *lmeq*. This may be the consequence of imbalanced study design that results in regressions usually heavily weighted with samples from higher TLs (Borga et al., 2011). Thus, while forward thinking about the sampling strategy is suggested to achieve sufficient statistical power for TMF value assessment (Gobas et al., 2009b), *generalized linear mixed-effect model* may be relevant alternative when resources are limited.

TMFs generated using the *lmeq* regression are reported in Table 2. For PFOA, PFHxS, PFHpS, 6:2 FTSA, N-MeFOSAA and N-EtFOSAA, TMFs were not systematically calculated because of low detection frequency at some sites (i.e. < 40% or when the compound was not detected in fish or invertebrates). In some cases, values were only given as an indication only, since the slope of the regression was not significantly different of zero thereby suggesting the absence of relation between logC and TL (Table 2). PFOA, 6:2 FTSA and N-EtFOSAA were not biomagnified regardless all the sites whenever a TMF could be calculated for these compounds.

**Table 2: PFAS Trophic Magnification Factor generated with a generalized linear mixed-effect model GLMM, *lme4* function). DF = detection frequency, IC95% = the 95 % confidence interval**

	Site 1 (n = 26)		Site 2 (n = 19)		Site 3 (n = 15)		Site 4 (n = 21)		Site 5 (n = 25)	
	DF %	TMF (IC 95%)	DF %	TMF (IC 95%)	DF %	TMF (IC 95%)	DF %	TMF (IC 95%)	DF %	TMF (IC 95%)
PFOA	42	NC	32	NC	67	0.50 [0.40; 0.60]	76	0.57 [-0.10; 1.2]	60	0.39 [0.02; 0.77]
PFNA	92	<b>9.9 [5.5; 14.3]</b>	58	1.4 [-0.9; 3.7]	87	<b>3.1 [2.8; 3.5]</b>	90	<b>4.5 [2.4; 6.6]</b>	100	0.61 [0.57; 0.65]
PFDA	92	<b>5.7 [4.2; 7.2]</b>	79	<b>10.9 [3.6; 32.8]</b>	100	<b>2.6 [2.3; 2.9]</b>	95	<b>3.3 [2.4; 4.3]</b>	100	<b>3.2 [3.0; 3.4]</b>
PFUnDA	100	<b>2.6 [2.3; 2.9]</b>	95	<b>4.2 [2.7; 6.6]</b>	100	<b>2.4 [2.0; 2.7]</b>	95	<b>2.5 [1.7; 3.3]</b>	100	<b>3.4 [3.0; 3.7]</b>
PFDoDA	96	1.4 [0.8; 2.0]	95	2.1 [0.88; 3.3]	100	<b>1.8 [1.5; 2.1]</b>	100	<b>2.1 [1.4; 2.7]</b>	100	<b>2.7 [2.3; 3.2]</b>
PFTTrDA	100	0.9 [0.8; 1.0]	84	<b>1.8 [1.1; 2.6]</b>	100	<b>1.9 [1.6; 2.3]</b>	100	<b>2.5 [1.5; 3.5]</b>	96	<b>14.9 [11.1; 18.6]</b>
PFTeDA	92	<b>1.9 [1.5; 2.3]</b>	84	0.7 [-0.5; 1.8]	100	<b>2.1 [1.8; 2.4]</b>	95	<b>2.8 [1.7; 4.0]</b>	100	<b>1.4 [1.2; 1.7]</b>
PFHxS	92	<b>1.5 [1.3; 1.7]</b>	42	NC	80	<b>3.7 [2.4; 4.9]</b>	76	0.36 [0.11; 0.62]	88	0.76 [0.59; 0.92]
PFHpS	61	0.65 [0.60; 0.69]	5	NC	67	<b>8.3 [5.4; 11.3]</b>	43	NC	67	1.20 [0.95; 1.5]
L-PFOS	100	0.81 [0.72; 0.90]	100	<b>2.4 [2.3; 2.6]</b>	100	<b>3.3 [2.6; 3.9]</b>	100	<b>4.5 [3.0-5.9]</b>	100	<b>2.6 [2.4; 2.7]</b>
Br-PFOS	80	1.4 [0.93; 1.9]	95	<b>8.3 [6.7; 9.8]</b>	100	<b>1.9 [1.5; 2.4]</b>	95	<b>2.8 [1.7; 3.8]</b>	100	<b>3.0 [2.9; 3.0]</b>
ΣPFOS	100	2.4 [0.92; 3.9]	100	<b>2.6 [2.4; 2.7]</b>	100	<b>3.1 [2.5; 3.7]</b>	100	<b>4.1 [2.7; 5.4]</b>	100	<b>2.6 [2.5; 2.7]</b>
PFDS	69	0.73 [0.41; 1.06]	68	17.9 [-10.6; 46.4]	100	<b>2.1 [1.8; 2.4]</b>	76	<b>2.1 (1.9-2.3)</b>	96	<b>3.0 [2.4; 3.6]</b>
6:2-FTSA	65	0.14 [0.08; 0.19]	16	NC	100	0.55 [0.47; 0.63]	81	1.79 [-0.22; 3.8]	21	NC
FOSA	100	<b>1.3 [1.15; 1.5]</b>	100	0.56 [0.52; 0.59]	100	0.69 [0.67; 0.72]	90	<b>5.9 [5.0; 6.8]</b>	100	1.1 [0.98; 1.2]
N-MeFOSAA	85	1.2 [0.85; 1.5]	32	NC	93	<b>2.3 [1.9; 2.7]</b>	67	1.8 [-0.12; 3.7]	96	0.54 [0.46; 0.61]
N-EtFOSAA	0	NC	0	NC	73	0.43 [0.36; 0.50]	33	NC	63	0.64 [0.15; 1.13]

\*NC : not calculated (detection frequency < 40 %)

\*\* values indicated in gray font: slope not significantly different from zero

\*\*\* values in bold: TMF significantly higher than 1

The TMFs of PFDA and PFUnDA were always significantly > 1 indicating their biomagnification in the 5 trophic webs. L-PFOS, Br-PFOS, ΣPFOS and PFTTrDA were associated to TMF values significantly > 1 at sites 2–4 and PFDoDA and PFDS at sites 3, 4 and 5 only. On the other sites, the values are not different of 1. More variable results were obtained for PFNA, PFHxS, PFHpS, FOSA and N-MeFOSAA. In addition, the amplitude of the TMF range depended on the compound. Thus, low spatial variability was observed for PFUnDA (2.4–4.2), PFDoDA (1.8–2.7), PFTeDA (1.9–2.8), ΣPFOS (2.4–4.1) and PFDS (2.1–3.0) (considering only values from slope ≠ 0). The amplitude was higher for PFTTrDA (1.8–14.9), PFNA (0.6–9.9), PFDA (2.6–10.9) and the branched isomer of PFOS (1.4–8.3) due to only one extreme value. Despite methodological differences (expression of concentrations and type of regression model), these data ranges are comparable to those previously reported (Martin et al., 2004; Houde et al., 2006a; Kelly et al., 2009; Loi et al., 2011; Xu et al., 2014; Munoz et al., 2017). Overall, the lowest TMF of each of these compounds were found in estuarine and lake ecosystems (Martin et al., 2004; Loi et al., 2011; Xu et al., 2014; Munoz et al., 2017) whereas marine food webs were associated to the highest TMF partly due to longer trophic chain and the consideration of air breathing apex predator (Houde et al., 2006a; Kelly et al., 2009; Tomy et al., 2009). In addition to differences between ecosystems, Munoz et al. (2017) highlighted the influence of food web characteristics since higher TMFs were observed in the benthic food web compared to the pelagic web from the Gironde Estuary.

Differences between the five trophic webs could be previously be highlighted, based on food web composition, C and N isotopic signatures and PFAS concentrations and PFAA-precursors relative abundance. Such differences might possibly explain the spatial variability of TMFs. In the previous section, it was suggested that the metabolization of precursors was a possible explanatory factor of PFAS molecular profile. Thus, despite the fact that the TMF model assumes that dietary exposure is the main transfer pathway along food webs, the metabolization of PFAA precursors could be responsible for their decreasing concentration with increasing TL and for the over-estimation of the apparent biomagnification potential of their transformation products. Biotransformation of FOSA to PFOS introphic web was likely at sites 2, 3 and 5, which are also the sites where FOSA did not biomagnify (Table 2). However,  $TMF_{PFOS}$  was not necessarily observed at these sites, which suggests the potential contribution of other PFOS precursors not analysed in this study. The variability of the TMFs of other PFAAs and FOSA might also be attributed to the biotransformation of precursors. No precursors of PFCA with more than 8 perfluorinated carbon atoms were considered in this study. However, previous studies reported on the capacity of fish to biotransform fluorotelomer carboxylic acids (FTCA), fluorotelomer alcohols and polyfluoroalkyl phosphate diester to PFCA homologues (Butt et al., 2010; Brandsma et al., 2011; Zabaleta et al., 2017). Gebbink et al., (2016) estimated the minor role of PFOS precursors in PFOS food web accumulation whereas PFCA precursors might be a more dominant exposure routes for PFCAs. The presence of such substances is possible on each site due to their location near urban areas and direct PFAS sources. Considering a larger suite of PFAA precursors and thereby getting further insight on their fate in biota is needed to improve the assessment of PFAA trophodynamics and to improve our understanding of TMF spatial variability, especially in the case of carboxylates.

#### **4. Conclusion**

This study showed the widespread occurrence of 15 PFASs including  $C_8$ - $C_{14}$  PFCAs,  $C_7$ - $C_{10}$  PFASs and some precursors (6:2 FTSA, FOSA, MeFOSAA and EtFOSAA) in invertebrates and fish from 5 rivers of France. Organisms collected downstream of a fluorochemical industrial effluent discharge presented the highest PFAS levels and a peculiar contamination profile largely dominated by long odd-chain PFCAs (PFTrDA and PFUnDA). Fish were always significantly more contaminated than invertebrates in relation to their higher trophic levels. This work provides, for the first time, TMFs for PFASs in river systems. TMFs varied from 0.14 to 14.9 depending on the compound and the site. We confirmed the biomagnification of the  $C_{10}$ - $C_{14}$  PFCAs, the PFOS and PFDS ( $TMF \geq 1$ ). PFOA, N-EtFOSAA and 6:2 FTSA were not biomagnified and more variable conclusions were drawn for the other medium-chain PFAAs and precursors. Moderate spatial variability of TMF was observed for almost all biomagnified PFAS. Influence of metabolization process indicates a need to consider more PFAA precursors in future studies.

**Acknowledgements:** This study was funded by the French National Agency for Water and Aquatic Environments (ONEMA). The Aquitaine Region and the European Union (CPER A2E project) are acknowledged for their financial support. This study also benefitted from grants from the French National Research Agency (ANR) as part of the Investments for the Future Program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45).

## **References:**

Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13, 20–31.

Ahrens, L., Bundschuh, M., 2014. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 1921–1929.

Anderson, C., Cabana, G., 2007. Estimating the trophic position of aquatic consumers in river food webs using stable nitrogen isotopes. *J. North Am. Benthol. Soc.* 26, 273–285.

Asher, B.J., Wang, Y., De Silva, A.O., Backus, S., Muir, D.C.G., 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, 7653–7660.

Babut, M., Labadie, P., Simonnet-laprade, C., Munoz, G., Roger, M., Ferrari, B.J.D., Budzinski, H., Sivade, E., 2017. Per- and poly- fluoroalkyl compounds in freshwater fish from the Rhône River: Influence of fish size, diet, prey contamination and biotransformation. *Sci. Total Environ.* 605–606, 38–47.

Becker, A.M., Gerstmann, S., Frank, H., 2010. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in two fish species collected from the roter main river, Bayreuth, Germany. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 84, 132–135.

Benskin, J.P., Ikonou, M.G., Gobas, F.A.P.C., 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, 1381–1389.

Bertin, D., Ferrari, B.J.D., Labadie, P., Sapin, A., Garric, J., Budzinski, H., Houde, M., Babut, M., 2014. Bioaccumulation of perfluoroalkyl compounds in midge (*Chironomus riparius*) larvae exposed to sediment. *Environ. Pollut.* 189, 27–34.

Bertin, D., Labadie, P., Ferrari, B.J.D., Sapin, A., Garric, J., Geffard, O., Budzinski, H., Babut, M., 2016. Potential exposure routes and accumulation kinetics for poly- and per fluorinated alkyl compounds for a freshwater amphipod: *Gammarus* spp. (Crustacea). *Chemosphere* 155, 380–387.

- Bodin, N., Budzinski, H., Le Ménach, K., Tapie, N., 2009. ASE extraction method for simultaneous carbon and nitrogen stable isotope analysis in soft tissues of aquatic organisms. *Anal. Chim. Acta* 643, 54–60.
- Borga, K., Kidd, K.A., Muir, C.G., Berglund, O., Conder, J.M., Gobas, F.A.P.C., Kucklick, J., Malm, O., Powell, D.E., 2012. Trophic Magnification Factors : considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 64–84.
- Brandsma, S.H., Smithwick, M., Solomon, K., Small, J., Boer, J. De, Muir, D.C.G., 2011. Dietary exposure of rainbow trout to 8:2 and 10:2 fluorotelomer alcohols and perfluorooctane sulfonamide : Uptake, transformation and elimination. *Chemosphere* 82, 253–258.
- Burkhard, L.P., Borga, K., Powell, D.E., Leonards, P., Muir, D.C.G., Parkerton, T.F., Woodburn, K.B., 2013. Improving the quality and scientific understanding of Trophic Magnification Factors (TMFs). *Environ. Sci. Technol.* 47, 1186–1187.
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2010. Biotransformation of the 8:2 fluorotelomer acrylate in rainbow trout. In vivo dietary exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 26–35.
- Cahill, T.M., Cousins, I., Mackay, D., 2003. General fugacity-based model to predict environmental fate of multiple chemical species. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 483–493.
- Conder, J.M., Gobas, F.A.P.C., Borga, K., Muir, D.C.G., Powell, D.E., 2011. Use of Trophic Magnification Factors and related measures to characterize bioaccumulation potential of chemicals. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 85–97.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Rosin, C., Munoz, J., 2012. Relationship between industrial discharges and contamination of raw water resources by perfluorinated compounds. Part I : Case study of a fluoropolymer manufacturing plant. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89, 525–530.
- E.C., 2014. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document No. 32 on Biota monitoring (The implementation of EQS<sub>BIOTA</sub>) under the Water Framework Directive., European Union.
- EU, 2013. DIRECTIVE 2013/39/EU [WWW Document]. URL <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32013L0039>
- Franklin, J., 2016. How reliable are field-derived Biomagnification Factors and Trophic Magnification Factors as indicators of bioaccumulation potential? Conclusions from a case study on per- and polyfluoroalkyl substances. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 12, 6–20.
- Furl, C. V., Meredith, C. a., Strynar, M.J., Nakayama, S.F., 2011. Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State rivers. *Sci. Total Environ.* 409, 2902–2907.

Gebbink, W.A., Bignert, A., Berger, U., 2016. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) and selected precursors in the Baltic Sea Environment: Do precursors play a role in food web accumulation of PFAAs? *Environ. Sci. Technol.* 50, 6354–6362.

Gewurtz, S.B., Backus, S.M., De Silva, A.O., Ahrens, L., Armellin, A., Evans, M., Fraser, S., Gledhill, M., Guerra, P., Harner, T., Helm, P. a., Hung, H., Khera, N., Kim, M.G., King, M., Lee, S.C., Letcher, R.J., Martin, P., Marvin, C., McGoldrick, D.J., Myers, A.L., Pelletier, M., Pomeroy, J., Reiner, E.J., Rondeau, M., Sauve, M.C., Sekela, M., Shoeib, M., Smith, D.W., Smyth, S.A., Struger, J., Spry, D., Syrgiannis, J., Waltho, J., 2013. Perfluoroalkyl acids in the Canadian environment: multi-media assessment of current status and trends. *Environ. Int.* 59, 183–200.

Gobas, F.A., de Wolf, W., Burkhard, L.P., Verbruggen, E., Plotzke, K., 2009. Revisiting bioaccumulation criteria for POPs and PBT Assessments. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 5, 624–637.

Hoke, R.A., Ferrell, B.D., Ryan, T., Sloman, T.L., Green, J.W., Nabb, D.L., Mingoia, R., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2015. Aquatic hazard, bioaccumulation and screening risk assessment for 6:2 fluorotelomer sulfonate. *Chemosphere* 128, 258–265.

Houde, M., Bujas, T. a D., Small, J., Wells, R.S., Fair, P. a, Bossart, G.D., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2006a. Biomagnification of perfluoroalkyl compounds in the bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) food web. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4138–44.

Houde, M., Czub, G., Wang, X., Alaei, M., 2008. Fractionation and bioaccumulation of perfluorooctane sulfonate ( PFOS ) isomers in a Lake Ontario Food Web 42, 9397–9403.

Houde, M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Letcher, R.J., 2011. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota : An updated review 7962–7973.

Houde, M., Martin, J.W., Letcher, R.J., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2006b. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances : a review. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3463–3473.

Hu, W. yue, Jones, P.D., Decoen, W., King, L., Fraker, P., Newsted, J., Giesy, J.P., 2003. Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds. *Comp. Biochem. Physiology* 135, 77–88.

Jarque, S., Piña, B., 2014. Deiodinases and thyroid metabolism disruption in teleost fish. *Environ. Res.* 135, 361–375.

Kannan, K., Koistinen, J., Beckmen, K., Evans, T., Gorzelany, J.F., Hansen, K.J., Jones, P.D., Helle, E., Nyman, M., Giesy, J.P., 2001. Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.* 1593–1598.

Kelly, B.C., Ikonou, M.G., Blair, J.D., Surridge, B., Hoover, D., Grace, R., Gobas, F.A.P.C., 2009. Perfluoroalkyl contaminants in an Arctic marine food web : trophic magnification and wildlife exposure. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4037–4043.

- Kissa, E., 2001. Fluorinated surfactants and repellents. 2<sup>nd</sup> ed. Marcel Dekker, New York.
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environ. Pollut.* 159, 391–397.
- Liu, Y., Wang, J., Fang, X., Zhang, H., Dai, J., 2011. The thyroid-disrupting effects of long-term perfluorononanoate exposure on zebrafish (*Danio rerio*). *Ecotoxicology* 20, 47–55.
- Loi, E.I.H., Yeung, L.W.Y., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Kannan, K., Yamashita, N., 2011. Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5506–5513.
- Martin, J.W., Whittle, D.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2004. Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5379–5385.
- Miège, C., Peretti, A., Labadie, P., Budzinski, H., Le Bizec, B., Vorkamp, K., Tronczynski, J., Persat, H., Coquery, M., Babut, M., 2012. Occurrence of priority and emerging organic compounds in fishes from the Rhone River (France). *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2721–2735.
- Munoz, G., Babut, M., Drouineau, H., Lauzent, M., Menach, K. Le, Selleslagh, J., Simonnet-laprade, C., Labadie, P., 2017. Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 51, 8450–8459.
- Naile, J.E., Khim, J.S., Wang, T., Chen, C., Luo, W., Kwon, B.O., Park, J., Koh, C.H., Jones, P.D., Lu, Y., Giesy, J.P., 2010. Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea. *Environ. Pollut.* 158, 1237–1244.
- Pan, C.-G., Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Zhang, Q.-Q., Chen, Z.-F., Lai, H.-J., Peng, F.-J., Liu, S.-S., Ying, G.-G., 2014. Bioaccumulation and risk assessment of per- and poly fluoroalkyl substances in wild freshwater fish from rivers in the Pearl River Delta region, South China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 107, 192–199.
- Post, D.M., 2002. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions. *Ecology* 83, 703–718.
- Post, D.M., Layman, C.A., Arrington, D.A., Takimoto, G., Quattrochi, J., Montan, C.G., 2007. Getting to the fat of the matter: models, methods and assumptions for dealing with lipids in stable isotope analyses. *Oecologia* 152 (1), 179-189.
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2006. Sources, fate and transport of fate (Critical review). *Environ. Sci. Technol.* 40, 32–44.
- Prosser, R.S., Mahon, K., Sibley, P.K., Poirier, D., Watson-leung, T., 2016. Bioaccumulation of perfluorinated carboxylates and sulfonates and polychlorinated biphenyls in laboratory-cultured *Hexagenia* spp, *Lumbriculus variegatus* and *Pimephales promelas* from field-collected sediments. *Sci. Total Environ.* 543, 715–726.

Reiner, J.L., O'Connell, S.G., Butt, C.M., Mabury, S. a., Small, J.M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Delinsky, A.D., Strynar, M.J., Lindstrom, A.B., Reagen, W.K., Malinsky, M., Schäfer, S., Kwadijk, C.J. a F., Schantz, M.M., Keller, J.M., 2012. Determination of perfluorinated alkyl acid concentrations in biological standard reference materials. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2683–2692.

Tachet, H., Richoux, P., Bournaud, M., Usseglio-Polatera, P., 2010. Invertébrés d'eau douce - *Systématique, Biologie, Écologie* : CNRS Éditions.

Thompson, J., Roach, A., Eaglesham, G., Bartkow, M.E., Edge, K., Mueller, J.F., 2011. Perfluorinated alkyl acids in water, sediment and wildlife from Sydney Harbour and surroundings. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2869–2875.

Tomy, G.T., Pleskach, K., Ferguson, S.H., Hare, J., Stern, G., Macinnis, G., Marvin, C.H., Loseto, L., 2009. Trophodynamics of some PFCs and BFRs in a western Canadian Arctic marine food web. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4076–4081.

Tomy, G.T., Tittlemier, S.A., Palace, V.P., Budakowski, W.R., Braekevelt, E., Brinkworth, L., Friesen, K., 2004. Biotransformation of N -Ethyl perfluorooctane sulfonamide by Rainbow Trout (*Onchorhynchus mykiss*) liver Microsomes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 758–762.

UNEP, 2009. Listing of POPs in the Stockholm Convention [WWW Document]. URL <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs>

US-EPA, 2009. Long-Chain Perfluorinated Chemicals (PFCs) Action Plan [WWW Document]. URL [https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/pfcs\\_action\\_plan1230\\_09.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/pfcs_action_plan1230_09.pdf)

Vander Zanden, M.J., Rasmussen, J.B., 2001. Variation in  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  trophic fractionation: Implications for aquatic food web studies. *Limnology Oceanogr.* 46, 2061–2066.

Wang, T., Lu, Y., Chen, C., Naile, J.E., Khim, J.S., Park, J., Luo, W., Jiao, W., Hu, W., Giesy, J.P., 2011. Perfluorinated compounds in estuarine and coastal areas of north Bohai Sea, China. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1905–1914.

Xu, J., Guo, C., Zhang, Y., Meng, W., 2014. Bioaccumulation and trophic transfer of perfluorinated compounds in a eutrophic freshwater food web. *Environ. Pollut.* 184, 254–261.

Ye, X., Strynar, M.J., Nakayama, S.F., Varns, J., Helfant, L., Lazorchak, J., Lindstrom, A.B., 2008. Perfluorinated compounds in whole fish homogenates from the Ohio, Missouri, and Upper Mississippi Rivers, USA. *Environ. Int.* 156, 1227–1232.

Zabaleta, I., Bizkarguenaga, E., Izagirre, U., Negreira, N., Covaci, A., Benskin, J.P., Prieto, A., Zuloaga, O., 2017. Biotransformation of 8:2 polyfluoroalkyl phosphate diester in gilthead bream (*Sparus aurata*). *Sci. Total Environ.* 609, 1085–1092.



## **Publication n° 5: Potential contribution of targeted and unknown precursors to the apparent biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAA) in the food web of an urban river**

Caroline Simonnet-Laprade<sup>1</sup>, Hélène Budzinski<sup>2</sup>, Kevin Maciejewski<sup>1</sup>, Karyn Le Menach<sup>2</sup>, Raphaël Santos<sup>3</sup>, Fabrice Alliot<sup>4</sup>, Aurélie Goutte<sup>4</sup>, Pierre Labadie<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>2</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>3</sup> HEPIA, University of Applied Sciences Western Switzerland, Ecology and Engineering of Aquatic systems research group, CH-1254 Jussy, Suisse.

<sup>4</sup> UMR 7619 METIS, EPHE/UPMC/CNRS, PSL Research University, F-75005, Paris, France

\* pierre.labadie@u-bordeaux.fr

### **Abstract**

This study assessed the potential contribution of targeted and unknown fluoroalkyl organofluorines to the apparent biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the trophic web of the urban river Orge (France). 16 PFAAs and 10 of their potential precursors (pre-PFAA) including 4 perfluorooctane sulfonamide derivatives, 4 fluorotelomer sulfonates (FTSAs) and 2 polyfluoroalkyl phosphate (diPAPs) were analyzed in water, sediments and biota samples including invertebrate and fish species. PFASs were ubiquitous in all compartments and 22 compounds were detected in biota. Mean  $\Sigma$ PFAS in biota ranged between 2.0 and 147 ng.g<sup>-1</sup> wet weight and PFOS, PFDoDA and PFTrDA were the dominant compounds. 6:2, 8:2 and 10:2 FTSA, FOSA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA and 6:2 diPAP were frequently detected (60–100 %) and the sum contributed to 1–18 % of  $\Sigma$ PFASs. Trophic magnification factors (TMF) were estimated using a generalized linear mixed-effect model and were > 1 for C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> PFCA and C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> PFSAs, as well as several pre-PFAA such as 8:2 and 10:2 FTSAs, FOSA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA and 6:2 diPAP. However, a significant decrease in pre-PFCA/PFCA concentrations ratio with trophic level suggests a possible contribution of precursors to the apparent biomagnification of PFCA by biotransformation and it's less obvious for PFOS. In addition, the Total Oxidisable Precursor (TOP) assay was applied for the first time to biota and sediment samples and revealed the presence of large and decreasing proportions of unknown pre-PFAA from sediments/biofilm/leaf litter samples (64-80 % of total molar concentration) to invertebrates (28-54 %) then fish (15-26 %). These results suggests either the biotransformation of precursors in benthic invertebrates or the limited bioaccessibility of sediment-bound unidentified precursors.

## **1. Introduction**

Perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and sulfonates (PFSAs) are of major environmental concern because of their ubiquitous occurrence, persistence and toxicity (Ahrens, 2011). These chemicals have been used as additives and surfactants in a large number of industrial applications and common products since the 1950s. They can be introduced into the environment following their production, their use and their disposal, either directly or indirectly via the degradation of poly or perfluoroalkyl precursors (Buck et al., 2011).

Their worldwide presence in aquatic wildlife was reported since the early 2000s (Giesy and Kannan, 2001; Houde et al., 2011). Long-chain PFAAs (i.e. PFCA with  $n_c > 8$  and PFSA with  $n_c > 6$ ) are recognized as bioaccumulative substances. Therefore, perfluorooctane sulfonate (PFOS), its salts and PFOS-related substances are covered by the Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and the Water Framework Directive as priority substances (EU, 2013); these chemicals were also listed in Annex B of the Stockholm Convention on persistent organic pollutants in 2009 (Stockholm Convention). Long-chain PFCAs were included in the Candidate List of Substances of Very High Concern (SVHC) for authorisation by the European chemicals agency in 2013 (ECHA, 2013a).

Despite these regulations, PFOS and long-chain PFCAs are still ubiquitous in aquatic biota (Ahrens and Bundschuh, 2014). Exposure to PFAS can occur via direct and dietary uptake. High PFAS levels in aquatic mammals from remote area suggested the major role of trophic pathway (Giesy and Kannan, 2001). Biomagnification factors (BMFs) and trophic magnification factors (TMFs) are field-based metrics relevant to assess the bioaccumulation potential of a contaminant (Conder et al., 2011). BMFs and TMFs  $> 1$  were consistently reported for PFOS and long-chain PFCAs in marine, lake or estuarine food webs, indicating their biomagnification (Martin et al., 2004; Houde et al., 2006a; Kelly et al., 2009; Loi et al., 2011; Xu et al., 2014; Munoz et al., 2017a). However, data show a considerable study-to-study variability which may be explained by factors such as sampling design, taxa and ecosystem properties, statistical data processing and, probably, the biotransformation of precursor compounds (Borga et al., 2012; Franklin, 2016).

Numerous PFASs are less persistent than PFCAs and PFSAs and may be degraded to PFAAs after their introduction in environment. Identified PFAA precursors (pre-PFAA) include for instance perfluorooctane sulfonamides (FASAs) (Tomy et al., 2004b; Benskin et al., 2009; Brandsma et al., 2011), perfluoroalkyl sulfonamidoacetic acids (FASAAs) (Buck et al., 2011) or polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters (diPAPs) (Zabaleta et al., 2017). Gebbink et al. (2016) suggested that precursors could play a significant role in the biomagnification of PFCAs in fish from the Baltic. Species-specific biotransformation of pre-PFAA is suggested in the Rhône River (Babut et al., 2017). Additional pre-PFAA including fluorotelomer sulfonates (FTSAs), previously detected in aquatic ecosystems (Munoz et al., 2015; Field and Seow, 2017), could also contribute to the apparent biomagnification of PFAAs since their biotransformation can lead to the production of PFCA homologues (Mabury, 2007; N. Wang et al., 2011; Lewis et al., 2016). However, likethat of diPAPs, their trophic transfer in

hydrosystems has little been investigated so far. Such PFASs may originate from various sources such as wastewater discharge or runoff (D'eon et al., 2009) and urban rivers may therefore represent the major receptacle.

In this study, we focused on the trophodynamics of PFASs and on the potential contribution of a wide range of potential pre-PFAA to the apparent biomagnification of PFAAs. Water, sediment and biota samples (including biofilm, invertebrates and fish) were collected on the Orge River (France), identified as a hotspot of PFAS contamination (Labadie and Chevreuil, 2011a). Indeed, high PFAA concentrations (43–4997 ng.g<sup>-1</sup>ww) were previously reported in common chub *S. cephalius* from this site, which is located in a dense urban area near Paris (Labadie and Chevreuil, 2011a). In the present work, 30 PFASs were analyzed including PFCAs, PFSAs and numerous pre-PFAA such as FTSAs, FASAs, FASAAs and diPAPs. In addition, the levels of two perfluoroalkyl ethers (PFPEs), HFPO-DA (namely GenX) and ADONA, were also determined so as to provide additional knowledge on the presence and behavior of these novel PFASs used as alternative to long-chain PFAAs (Wang et al., 2013). In addition to these targeted analyses, the occurrence of unknown pre-PFAA was indirectly estimated using the Total Oxidisable Precursor (TOP) assay, originally developed by Houtz and Sedlak, (2012) to convert pre-PFAA into PFCAs in urban runoff samples. This approach, which also proved useful to demonstrate the presence of unknown pre-PFAA in samples such as wastewater, ground water and soils, was applied here for the first time to biota and sediment samples (Houtz and Sedlak, 2012; Houtz et al., 2013, 2016; Ye et al., 2014; Dauchy et al., 2017). Finally, BMFs and TMFs were calculated to investigate the biomagnification of the targeted PFASs and the potential contribution of pre-PFAA was assessed.

## 2. Experimental

### 2.1. Sampling

Sampling was performed in September 2016, along a 500m-transect on the Orge River at Viry-Châtillon, a few kilometers upstream of the confluence with the Seine River (48°40'23''N ; 2°21'30''E) (Figure 1). This medium-sized river (mean flow rate  $\approx 5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) receives both sewage discharge and urban runoff waters (Labadie and Chevreuil, 2011).

Samples (n=29) of eight benthic or benthic-pelagic fish species were collected by electrofishing: barbell *Barbus barbus*, European bullhead *Cottus gobio*, roach *Rutilus rutilus*, gudgeon *Gobio gobio*, common perch *Perca fluviatilis*, Pumpkinseed *Leopomis gibbosus*, bullhead catfish *Ameiurus melas* and tench *Tinca tinca*. Fish were identified, anesthetized and euthanized on the field and transferred in aluminium trays kept at 4°C. Once in the laboratory, they were measured, weighted and stored at -20 °C; note that the smallest individuals of each taxa were pooled (Table S1 of the Supporting Information (SI)). Fish size was fairly homogeneous between species (7–13.6 cm) whereas mean weight varied from 4 g to 25 g.

Invertebrates were collected with a surbernet and both poor diversity and population density were observed. Therefore, only four taxa could be collected and composite samples were obtained as follows: *lymnaeae* (n=3), *gammaridae* (n=3), *notonectidae* (n=1) and *corbiculidae* (n=1). Two samples of the macrophyte *Ranunculus pseudofluitans*, two periphytic biofilm samples and two leaf litter samples were also collected. In addition, three composite surface (0–2cm) sediment samples were taken along a 100m-transect (Figure S1) with a stainless steel spoon. All samples were transported in closed aluminium trays and kept at 4 °C in the field, then stored at -20 °C until further analysis.

Surface water sample was collected in 1 L-HDPE bottles (n=3); an aliquot was filtered on GF/F filters to determine the suspended matter content (15.7 mg.L<sup>-1</sup>).



Figure 1: Location of the sampling site (15 km South of Paris, France).

## 2.2. Compounds and reagents

30 PFASs were analysed: 11 PFCAs (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>), 5 PFSAs (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>), 4 FTSA (4:2, 6:2, 8:2 and 10:2 FTSA), 3 FASAs (FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA), 3 FASAA (FOSAA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA), 2 diPAP (6:2 and 8:2 diPAP) and 2 perfluoropolyethers PFPEs (ADONA and HFPO-DA) (details on names, structures and associated internal standards (ISs) are shown in Table S2). Standard solutions (chemical purity > 98%) were acquired from Wellington Laboratories (BCP Instruments, Irigny, France). A full list of chemicals and solvents is provided in the Supporting Information (SI).

## 2.3. Sample preparation, extraction and analysis

Before extraction, biota samples were freeze-dried, ground and homogenized prior to analysis. Sediments were also freeze-dried, sieved (mesh size = 2 mm) and homogenized.

Samples were processed according to Munoz et al. (2017): microwave-assisted extraction of 0.2 g (dry weight) with 12 mL of MeOH + 0.2 % NH<sub>4</sub>OH followed by Strata X-AW/graphite clean-up. The addition of NH<sub>4</sub>OH in small proportion into MeOH improves recovery of some anionic, zwitterionic and cationic PFASs (Munoz et al., 2016). Unfiltered water samples (100 mL) were concentrated using solid phase extraction on Strata X-AW cartridges (Munoz et al., 2015). Extracts were evaporated to 300 µL under a nitrogen stream and stored at -4°C prior to analysis. ISs (4ng each) were added at the beginning of the extraction procedure in samples, procedural blanks and spiked control samples.

PFAS analysis was carried out by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry using a 1200 LC system and a 6490 triple quadrupole mass spectrometer from Agilent Technologies (Massy, France); The electrospray ionization source was operated in negative mode (Munoz et al., 2017a). Further details are provided in SI.

#### 2.4. Total Oxidisable Precursor (TOP) assay

The principle of the TOP assay has previously been published (Houtz and Sedlak, 2012). Briefly, extracts were exposed to hydroxyl radicals generated by the thermolysis of persulfate under basic pH conditions, to promote the conversion of pre-PFAA into PFCAs of similar or shorter perfluoroalkyl chain length.

The TOP assay was applied to sediment and water samples; due to sample availability, a limited set of selected biota samples were also treated with this method. For water samples, the oxidation procedure was applied as described by Houtz and Sedlak (2012): samples were amended with persulfate and NaOH at final concentrations of 60 mM and 150 mM, respectively, and incubated at 85°C oven for 6h. After cooling, pH neutralization and IS addition (2 ng each), samples were extracted as described in the previous section.

The biota and sediment oxidation procedure was adapted from the method of Houtz et al. (2013) for soils. After microwave extraction and graphite clean-up, extracts were concentrated at 100 µL, transferred into 125 mL-HDPE bottles and evaporated to dryness. Then, 100 mL of ultra-pure water containing 60 mM of persulfate and 150 mM of NaOH were added in each bottle; sonication (20 min) was performed to ensure the dissolution of PFASs. Samples were then processed as described above for water samples. Note that persulfate and NaOH amounts were 16 times higher than in the method developed by Houtz et al. (2013) for soil samples, so as to maximize the conversion rates of pre-PFAA in complex biota extracts. Method validation data are provided in the SI.

The individual recovery rates of each analyte and the conversion rate of selected pre-PFAA (pre-PFAA<sub>targeted</sub>) were determined (details provided in the SI). Data were used to calculate the increase of  $\Sigma$ PFCAs (ng) before and after oxidation (noted thereafter  $\Delta$ PFCA), which allowed to estimate the total amount of pre-PFAA for each sample and to determine the fraction of unidentified precursors (named as following pre-PFAA<sub>unknown</sub>).

## 2.5. Stable isotope analysis

The isotopic composition of biota and sediment samples (C and N) was evaluated on dried, ground and defatted samples (Bodin et al., 2009). Analysis was performed on 0.2 ( $\pm$  0.1) mg of matrix using a ThermoFinnigan Delta V EA-IRMS (Elemental Analyzer – Isotope Ratio Mass Spectrometry) with a ConFlo IV interface. Carbon and nitrogen isotope compositions were expressed as per mil (‰) in the  $\delta$  notation relative to Vienna PeeDee Belemnite (vPDB) and atmospheric N<sub>2</sub>, respectively. The reproducibility, assessed by calculating the relative standard deviation of triplicate analyses performed on selected samples, was less than 5 %. Trueness was determined using reference materials: IAEA-N2 ( $\delta^{15}\text{N} = 20.3 \text{ ‰} \pm 0.2 \text{ ‰}$ ) and USG-24 ( $\delta^{13}\text{C} = -16.1 \pm 0.2 \text{ ‰}$ ). Experimental results were in good agreement with certified values and averaged  $20.59 \pm 0.07 \text{ ‰}$  (n = 15) and  $-15.82 \pm 0.26 \text{ ‰}$  (n = 28) for IAEA-N2 and USG-24, respectively.

## 2.6. QA/QC

Traces of C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> PFCAs, PFOS and diPAPs were frequently detected in procedural blanks, systematically below the instrumental limits of quantification (LOQ), except for PFBA and PFPeA ( $\approx$  0.1 ng); note that blank correction was performed when applicable. The range of limits of detection (LOD) for water, sediments and biota were 0.003–0.341 ng.L<sup>-1</sup>, 0.014–0.347 ng.g<sup>-1</sup> and 0.005–0.211 ng.g<sup>-1</sup> wet weight (ww) respectively (all the values and details of calculation procedure are provided in SI).

Reproducibility was lower than 10 % except for 8:2 diPAP in water samples (28 %). For this compound, qualitative water concentration data are given, for information only. Accuracy ranged between 80 and 120 % except for PFHpS (128–138 %), 10:2 FTSA (52–79 %), N-EtFOSAA (111–123 %) and 8 :2 diPAP (132–139 %), which concentrations were corrected using the mean accuracy value (Table S6). Method trueness was controlled through the analysis of NIST SRM 1947 reference samples (n = 4) (Lake Michigan Trout Tissue) (Table S7) and PFAS concentrations were in good agreement with previous reports (Reiner et al., 2012).

## 2.7. Statistical analysis and TMF/BMF calculation

Statistical differences between two or several groups were conducted using the Kruskal-Wallis and Spearman tests, using the “R commander” package for R statistical software (R version 3.3.3, R core team 2017). Significance was set at  $p < 0.05$ .

For biota, trophic levels (TLs) were determined according to equation 1 (Post, 2002) where 2 corresponds to the trophic level of the organism selected as baseline (*corbiculidae* = primary consumer),  $\delta^{15}\text{N}_{\text{consumer}}$  and  $\delta^{15}\text{N}_{\text{LB}}$  are the  $\delta^{15}\text{N}$  of the consumer and the baseline, respectively, and 3.4 (‰) is the mean trophic enrichment (Post, 2002).

$$TL_{\text{consumer}} = 2 + (\delta^{15}\text{N}_{\text{consumer}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{BL}}) / 3.4 \quad (1)$$

The biomagnification of PFASs was assessed using two metrics:  $BMF_{TL}$  (i.e. BMF corrected by TLs) and TMF.  $BMF_{TL}$  was calculated using equation 2 (Conder et al., 2011) where  $C_{predator}$  and  $C_{prey}$  are the PFAS concentrations ( $ng.g^{-1}$  ww whole body) of the predator and its prey, respectively, and  $TL_{predator}$  and  $TL_{prey}$  their trophic level.

$$BMF_{TL} = 10^{\left[ \frac{\log_{10}(C_{predator}/C_{prey})}{TL_{predator} - TL_{prey}} \right]} \quad (2)$$

TMFs were obtained using the slope of the linear regression between the Log of concentration (in  $ng.g^{-1}$  in whole body (ww)) and TL as described by the equation 3 and 4, using the function *lme4* (linear mixed-effects models with censored data) from the LMEC R package. This model considers non-detect data and includes random effects on species, which helps to limit the biases associated to the substitution of values below the LOD and unbalanced sampling design (Munoz et al., 2017). The TMF calculation was performed for a minimum threshold of detection of 40 % in using the slope of the linear regression (equation 4).

$$\log C = \sim TL + 1 | intercept \quad (3)$$

$$TMF = 10^{slope} \quad (4)$$

### 3. Results and discussion

#### 3.1. PFAS concentrations and composition profiles

Among the 30 analyzed PFASs, 4:2 FTSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, 8:2 diPAP, HFPO-DA and ADONA were never found. For the 24 other PFASs, detection frequencies and mean concentrations are provided in the SI (Table S9–S11), while  $\Sigma$ PFAS and molecular profiles are illustrated by Figure 2.

In the water sample ( $n = 1$ ), 13 PFASs were detected and  $\Sigma$ PFAS was  $101.4 \text{ ng.L}^{-1}$ . The predominant compound was PFOS followed by  $C_4$ - $C_8$  PFCAs and PFHxS, which individual concentrations ranged between  $4.9$  and  $28.8 \text{ ng.L}^{-1}$ . Long-chain PFCAs ( $C_{11}$ - $C_{14}$ ), PFDS, 8:2 FTSA, 10:2 FTSA and FASAs were not detected. Among pre-PFAA<sub>targeted</sub>, only 6:2 FTSA and FOSA were found in water at respective concentrations of  $8.03$  and  $0.21 \text{ ng.L}^{-1}$ . In sediments ( $n = 3$ ), 12 PFASs were detected and the mean sum of concentrations was  $2.3 \pm 2.3 \text{ ng.g}^{-1}$ . Short-chain PFAAs (e.g., PFBA and PFBS) were not found, likely because of to their low  $K_D$  (Labadie and Chevreuil, 2011). PFDODA, PFOS and PFTeDA dominated the molecular pattern with mean concentrations of  $0.72$ ,  $0.53$  and  $0.47 \text{ ng.g}^{-1}$ , respectively. Among pre-PFAA<sub>targeted</sub>, 10:2 FTSA, 6:2 diPAP and N-EtFOSAA were detected in sediments at levels close or below the LOQ ( $<0.24 \text{ ng.g}^{-1}$ ). The total concentration of pre-PFAA<sub>targeted</sub> represented less than 8 % of  $\Sigma$ PFAS

in both compartments. Note that the reported PFAA concentrations are consistent with those previously observed on this site (Labadie and Chevreuil, 2011a) and exceed the national average for both water and sediment (Munoz et al., 2015).

In biota samples, the detection frequency of C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> PFCAs, PFOS and 10:2 FTSA was 100 %, while C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> PFCAs, PFDS, 8:2 FTSA, FOSA, N-MeFOSAA and N-EtFOSAA were detected in more than 80 % of samples. As for sediments, short-chain PFAAs (i.e. PFBA and PFBS) were not found since they are quickly eliminated by organisms and, as consequence, not bioaccumulated (Lau et al., 2007). The average  $\Sigma$ PFAS ranged between 59.5 and 147 ng.g<sup>-1</sup> ww in fish with an inter-individual variability less than 30 % (Figure 2A). The concentrations observed in fish levels are comparable to those measured in whole fish from multiple species collected in Missouri, Mississippi and Ohio Rivers (United States) (Ye et al., 2008), twice higher than those reported for fish from Gironde Estuary (France) (Munoz et al., 2017a), and about 3–5 times lower than those observed in three fish species from the Rhône River (France) (Babut et al., 2017).

Significantly different levels were found between fish species (p-value = 0.002). Bullhead and common perch had higher  $\Sigma$ PFAS levels than catfish, tench and gudgeon (p-value = 0.002); roach was more contaminated than catfish and tench. These differences might be explained in part by the dietary behavior of these taxa, since piscivorous fish generally present higher  $\Sigma$ PFAS than omnivorous and herbivorous species (Ahrens and Bundschuh, 2014). The isotopic carbon signature is usually used to identify the feeding behaviour since  $\delta^{13}\text{C}$  value is not impacted by trophic enrichment (Post, 2002). Bullhead and common perch are voracious carnivorous which can eat fish juveniles (Keith et al., 2011) and they exhibited the narrowest range of  $\delta^{13}\text{C}$  values (Figure S4). Tench and catfish may have a more varied diet and showed a slightly higher amplitude of  $\delta^{13}\text{C}$  values. The widest range of  $\delta^{13}\text{C}$  values was observed for roach, a known omnivorous. Significant between taxa differences of individual concentrations were also found for the most detected PFASs (except PFDS). For instance, PFOS and PFDoDA concentrations were higher in common perch and bullhead than in catfish, tench and gudgeon (p < 0.006) and common perch presents also higher  $\Sigma$ pre-PFAA<sub>targeted</sub> levels than catfish and sunfish (p < 0.002).

In invertebrates,  $\Sigma$ PFAS was in the range 1.98–47 ng.g<sup>-1</sup> ww. Notonectidae were the most contaminated taxon with  $\Sigma$ PFAS (84.6 ng.g<sup>-1</sup> ww) comparable to that of gudgeons and sunfish, whereas corbiculidae presented the lowest levels (4.03 ng.g<sup>-1</sup> ww) similar to those observed in biofilm, macrophyte and leaf litter. Notonectidae are mainly insectivorous and are expected to feed essentially on insect larvae whereas corbiculidae are filter feeders. The mean  $\Sigma$ PFAS in gammarids was 47 ± 2 ng.g<sup>-1</sup>ww, about 7 times lower than in the Rhône River (Babut et al., 2017) and about 5 times higher than in the Gironde Estuary (Munoz et al., 2017a).

The dominant compounds in biota were PFOS, PFDoDA and PFTeDA which, on average, contributed to 31 %, 28 % and 16 % of the  $\Sigma$ PFAS, respectively (Figure 2b). Labadie and Chevreuil, (2011) reported a larger predominance of PFOS (76 % in average) in tissues of European chub collected at the same site whereas they detected PFTeDA only in muscle and gills. In this study, the highest PFOS relative

abundance was found in sunfish (47%) common perch (43%), barbel (43%) and tench (42%). PFDODA was dominant in lymnaeidae (42%), gammarids (37%), catfish (33%) and gudgeon (31%) whereas PFTeDA dominated the PFAS composition in corbiculidae (49%). The largest proportion of  $\Sigma_{C_4-C_8}$  PFCA (3–7%) were found in gammarids, corbiculidae, biofilm and macrophyte in agreement with previous results (Xu et al., 2014). Physiology characteristics and life style history traits, resulting in different exposure routes to PFAA and their precursors, might explain these differences.

As for the abiotic compartment,  $\Sigma_{\text{pre-PFAA}_{\text{targeted}}}$  represented only 5% of the total concentration on average and the highest relative abundances were found in corbiculidae (18%), biofilm (13–17%) and lymnaeidae (9–12%). 10:2 FTSA was the dominant precursors in all biota samples (except notonectidae) with concentrations ranging from 0.16 ng.g<sup>-1</sup> ww (macrophyte) to 3.2 ng.g<sup>-1</sup> ww (barbel). To our knowledge, its presence in aquatic organisms has never been reported before. Other recurring precursors were FOSA, 6:2 FTSA and 8:2 FTSA (Tables S10 and S11). The presence of 6:2 diPAP, albeit at concentration <LOQ, was also reported in 59% of biota samples and appeared fairly homogeneous among taxa.

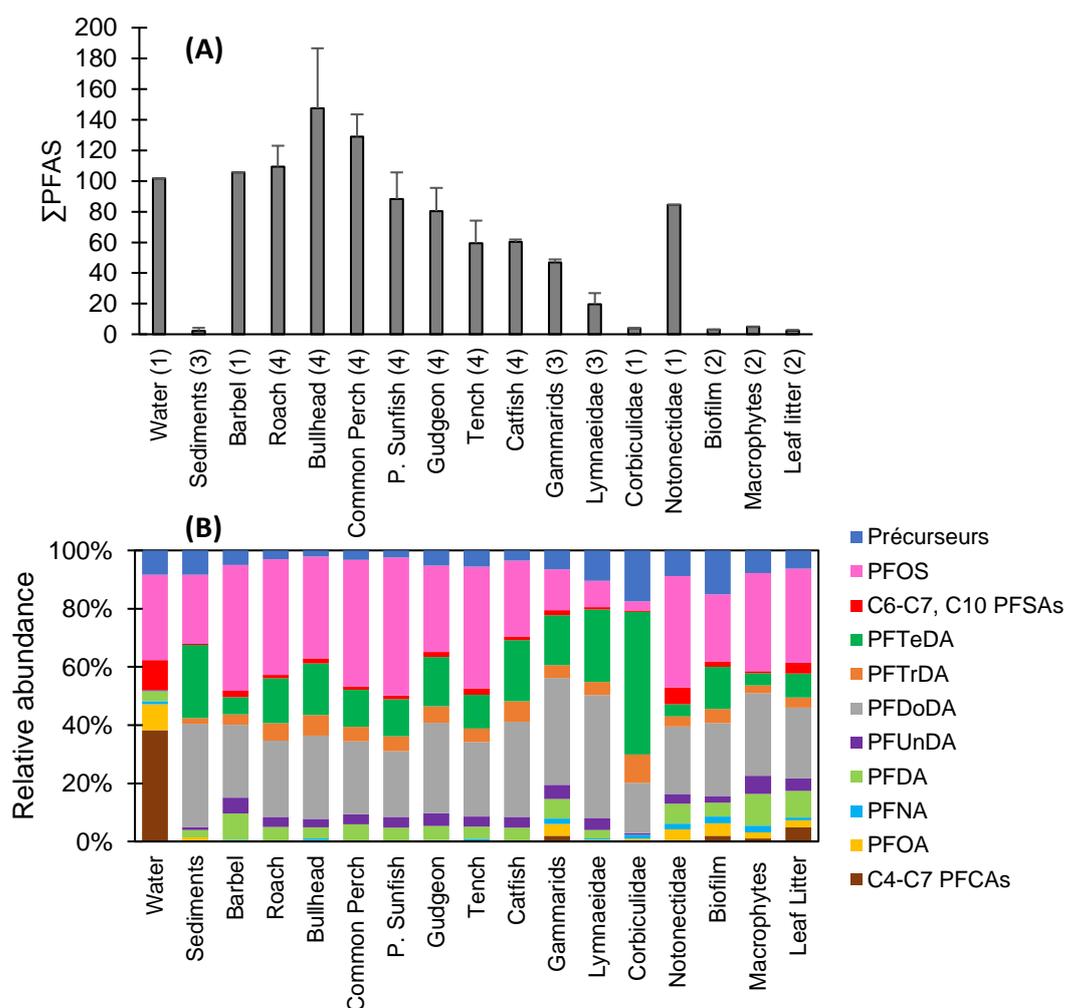


Figure 2: Mean total PFAS concentrations and molecular profiles in water, sediment and biota samples (the number of replicates in indicated between brackets). Concentrations are expressed in ng.L<sup>-1</sup> for water, ng.g<sup>-1</sup> dw for sediments and ng.g<sup>-1</sup> ww for biota samples.

### 3.2. PFAS biomagnification: BMF<sub>TL</sub> and TMF

The use of C and N stable isotopes allowed for the determination of the trophic web structure (Figure S4). Biofilm (TL = 1.1), notonectidae (TL = 1.2) and macrophyte (TL = 1.2) samples were found at the lowest trophic positions followed by corbiculidae (TL = 2.0), gammarids (TL = 2.0) and lymnaeidae (TL = 2.2). Fish TLs ranged between 2.8 and 3.4 with barbel and catfish at the top of the food web. The amplitude of TL was similar to those observed for the Gironde pelagic and benthic trophic webs (Munoz et al., 2017a) or marine food chain from Charleston and Sarasota Bay (Houde et al., 2006a) and lower than those reported for trophic webs from the Taihu Lake (Xu and al., 2014) and the Mai Po Marshes Nature Reserve in Hong Kong (China) (Loi et al., 2011), but the latter included a bird species. The mean  $\delta^{13}\text{C}$  of fish species ranged from -28 to -25.7 ‰ and was framed by those of invertebrates varying between -30.2 ‰ (Notonectidae) and -24.4 ‰ (Corbiculidae) (Figure S4), suggesting that carbon sources exploited by fishes were appropriately taken into account.

A total of 10 predator-prey relations were determined using TLs and the existing knowledge about fish trophic ecology in order to calculate BMF<sub>TL</sub>; data range are shown in Table 1 while detailed values for each predator-prey pair are provided in Table S12. BMF<sub>TL</sub> systematically > 1 were estimated for C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> PFCAs, PFOS, PFDS and 10:2 FTSA. As regards PFAAs, these results are consistent with previous reports (Houde et al., 2008 fish-zooplankton based TMF; Babut et al., 2017; Munoz et al., 2017) while these are the first BMF<sub>TL</sub> reported for 10:2 FTSA. High amplitude of BMF<sub>TL</sub> was found for several compounds, including PFOS, PFTTrDA or PFTeDA, depending on prey-predator pairs. For PFOS, the highest value for the roach-lymnaeidae pair while the lowest one was calculated for the catfish-gammarid pair. This is partly due to the fact that such invertebrates with close TLs may exhibit contrasted contamination levels, as a result of different feeding behavior or variation in the ability to biotransform and eliminate chemicals capacities (Conder et al., 2012).

The use of TMF rather than BMF or even BMF<sub>TL</sub> is recommended since TMF is a more integrative metrics reflects the mean behaviour of a chemical in a food web comprising numerous trophic relations (Conder et al., 2011). TMFs ranged from 0.2 to 5.5 (Table 1, slope and intercept values given in Table S13). As indicated by TMF >1, C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> PFCAs, PFHpS, PFOS, PFDS, 8:2 FTSA, 10:2 FTSA, FOSA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA and 6:2 diPAP were apparently biomagnified in this trophic web contrary to shorter chain-PFCAs (i.e. PFHxA and PFOA), 6:2 FTSA and FOSAA. The highest TMF were attributed to PFDS and 10:2 FTSA (graphs given as examples in Figure S5) and increasing values with chain-length were observed for FTSA and PFCAs (significantly for the latter: p-value from Pearson test < 0.001). For the latter compounds, such a trend has already been reported in lakes and marsh ecosystems (Martin et al., 2004; Loi et al., 2011) whereas decreasing TMF with increasing chain length was reported in an estuarine benthic food web (Munoz et al., 2017). These differences further suggest that the chemical structure and properties of PFASs are not the only determining factors of biomagnification and that ecosystem characteristics and exposure routes can probably partly explain the TMF variability.

TMF<sub>PFOS</sub> ( $1.5 \pm 0.1$ ) was comparable to that reported for a subtropical marsh food web in Hong-Kong (Chine) (Loi et al., 2011), the estuarine trophic web from the Gironde in France (Munoz et al., 2017a) or the marine bottlenose dolphin food web from Charleston Harbor (TMF based on estimated whole body burden) (Houde et al., 2006a). The trophic magnification of long chain PFCA was also in the range of those previously reported.

Pre-PFAAs were seldom investigated in the previous studies, with the notable exception of FOSA. In agreement with our results, Munoz et al. (2017a), Houde et al. (2006a) and Kelly et al. (2009) already reported TMF<sub>FOSA</sub> > 1 whereas TMF < 1 was reported for lake Ontario (Martin et al., 2004). Unlike in the present work, N-MeFOSAA was not biomagnified in the Gironde estuary (TMF = 0.18) (Munoz et al., 2017a); in this estuary, the detection frequency of N-EtFOSAA was not high enough to calculate TMF for this chemical. To our knowledge, the trophic magnification of FTSA and diPAPs has never been studied before. In the Orge river, 6:2 FTSA was not biomagnified unlike its homologues with longer perfluoroalkyl chains, probably because the elimination rates of PFASs increase with decreasing chain length (Lau et al., 2007). In addition, the TMF of 6:2 diPAP was also significantly >1, providing further evidence for its biomagnification in this riverine ecosystem.

**Table 1: Range of BMF<sub>TL</sub> and TMF determined in the Orge river trophic web; values between brackets indicate the 95 % confidence interval**

	Detection frequency (%)	Concentration range (ng.g <sup>-1</sup> ww)	BMF <sub>TL</sub>	TMF
PFHxA	39	<LD–0.57	NA	0.2 (0.2;0.3)
PFOA	93	<LD–3.19	0.04–1.4	0.6 (0.5;0.6)
PFNA	98	<LD–1.62	0.3–2.3	<b>1.6 (1.5;1.7)</b>
PFDA	90	<LD–9.56	0.9–25.2	<b>2.6 (2.2;3.0)</b>
PFUnDA	100	0.02–5.98	1.0–11.6	<b>2.2 (2.1;2.3)</b>
PFDoDA	100	0.70–58.6	1.1–6.9	<b>2.4 (2.3;2.5)</b>
PFTTrDA	100	0.13–14.1	1.7–24.1	<b>2.9 (2.8;3.0)</b>
PFTeDA	100	0.19–29.5	1.4–15.8	<b>2.9 (2.7;3.0)</b>
PFHxS	78	<LD–4.47	0.8	NC
PFHpS	73	<LD–0.50	0.8	<b>1.6 (1.4;1.8)</b>
PFOS	100	0.12–84.0	2.0–169	<b>1.5 (1.4;1.6)</b>
PFDS	100	0.02–2.10	4.0–25.7	<b>5.5 (5.3;5.7)</b>
6:2 FTSA	76	<LD–5.24	0.2–2.5	0.6 (0.5;0.6)
8:2 FTSA	98	<LD–1.09	0.3–17.2	<b>1.3 (1.2;1.4)</b>
10:2 FTSA	100	0.16–3.23	1.1–4.8	<b>3.0 (3.0;3.0)</b>
FOSA	98	<LD–0.97	0.6–1.6	<b>2.5 (2.3;2.6)</b>
FOSAA	44	<LD–0.12	NA	0.6 (0.5;0.8)
N-MeFOSAA	80	<LD–0.11	0.8–2.5	<b>1.5 (1.3;1.6)</b>
N-EtFOSAA	83	<LD–0.16	0.4–2.2	<b>1.5 (1.3;1.6)</b>
6:2 diPAP	59	<LD–0.11	1.7	<b>1.2 (1.1;1.3)</b>

### 3.3. Biotransformation of pre-PFAA<sub>targeted</sub>

The biotransformation of perfluorooctane sulfonamids can lead to the PFOS formation while FTSAs and diPAPs can be converted into PFCA homologues with similar or lower number of perfluorinated carbon atoms (Liu and Mejia Avendaño, 2013). The ratio between concentrations of pre-PFAA<sub>targeted</sub> and those of PFAA was investigated at different TLs, as a potential indicator of precursor degradation in the food web (Gebbinck et al., 2016). Leaf litter was also included in the analysis, with TLs of 0.8 (based on their  $\delta^{15}\text{N}$  values).

Log  $\sum$ pre-PFOS (i.e. FASAAs)/PFOS concentration ratios were plotted against TL and no significant trend was observed (Figure 3a). However, the mean ratio was significantly higher in invertebrates ( $0.42 \pm 0.57$ ) than in fish ( $0.02 \pm 0.01$ ) ( $p < 0.0001$ ); this suggests that biotransformation might occur at the highest TLs, likely because fish have higher biotransformation capacities than invertebrates. Previous studies reported on the metabolization of N-EtFOSA to FOSA and of FOSA to PFOS by the rainbow trout *Onchorhynchus mykiss* (Braekevelt and Friesen, 2004; Brandsma et al., 2011). Babut et al. (2017) showed that FOSA/N-MeFOSAA ratios varied between fish species and that the mean value was lower in invertebrates than in fish, thereby suggesting the increase of biotransformation rates of N-MeFOSAA at the highest TLs. However, in the present study, similar TMFs were observed for N-MeFOSAA, N-EtFOSAA and PFOS, indicating that the accumulation of FASAAs occurred faster than their metabolization or that biotransformation of N-MeFOSAA and N-EtFOSAA precursors occurred. Indeed, these compounds may also be produced by biotransformation of precursors such as, for instance, N-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol (N-EtFOSE) (Zhao et al., 2016).

Unlike in fish,  $\sum$ pre-PFOS/PFOS concentration ratios exhibited large variations between invertebrate taxa (variation coefficient of 134 %). Corbiculidae (1.69) and lymnaeidae (0.47) displayed higher ratios than gammarids (0.08) or notonectidae (0.03), suggesting better pre-PFOS metabolization capacities of the latter (Figure S6). Babut et al. (2017) also reported a large range of FOSA/PFOS ratio values between invertebrate species, the lowest (0.03–0.1) being found for oligochaetes, chironomids and zygoptera. In addition to species-specific metabolic capacities, exposure routes and bioaccumulation potential might also control PFAS burden. For example, Bertin et al. (2016) compared the accumulation of selected PFASs by *Gammarus sp.* and *Chironomus riparius* exposed to contaminated sediments under controlled conditions. For all PFASs, the kinetic biota-to-sediment accumulation factor (BASF) was higher for gammarids than for chironomids because of the lower elimination rate of PFASs in gammarids.

$\sum$ pre-PFCA/PFCA concentration ratios were negatively correlated with TLs (Figure 3b), thereby suggesting an increase of biotransformation rates of PFCA precursors along the trophic web. However, among the analyzed PFCA precursors in this study, only 6:2 FTSA presented decreasing concentrations with TL indicating either a mass dilution phenomenon or biotransformation process along the food web. To date, the biotransformation of FTSA and PAPs has been little studied in aquatic organisms. In

recent work, Zabaleta et al. (2017) assessed for the first time, the fate of 8:2 diPAP in a fish species: the gilt-head bream (*Sparusaurata*). They showed that the biotransformation of 8:2 diPAP yielded saturated and unsaturated fluorotelomer carboxylic acids (FTCAs and FTUCAS, respectively) as well as PFOA. These findings suggest that 6:2 diPAP could be metabolized similarly, yielding shorter-chain fluorotelomer carboxylic acids and PFCAs. Yeung and Mabury (2013) studied the bioconcentration of aqueous film-forming foam (AFFF) in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). 8:2 FTSA, yet absent in the investigated AFFF formulations, was detected in trout tissues, suggesting that it was formed by the metabolism of fluorotelomer mercaptoalkylamido sulfonates (FTSAs). Similarly, the detection of 5:3 and 7:3 FTCA in trout tissues indicated the potential metabolism of 6:2 and 8:2 FTSA. However, FTCAs are themselves precursors of PFCAs (Butt et al., 2010b). Thus, the apparent biomagnification of 8:2 FTSA in the Orge river food web could result partially from the *in vivo* metabolism of its precursors; its presence in the food web could also contribute to the biomagnification of PFCAs with less than 9 carbon atoms.

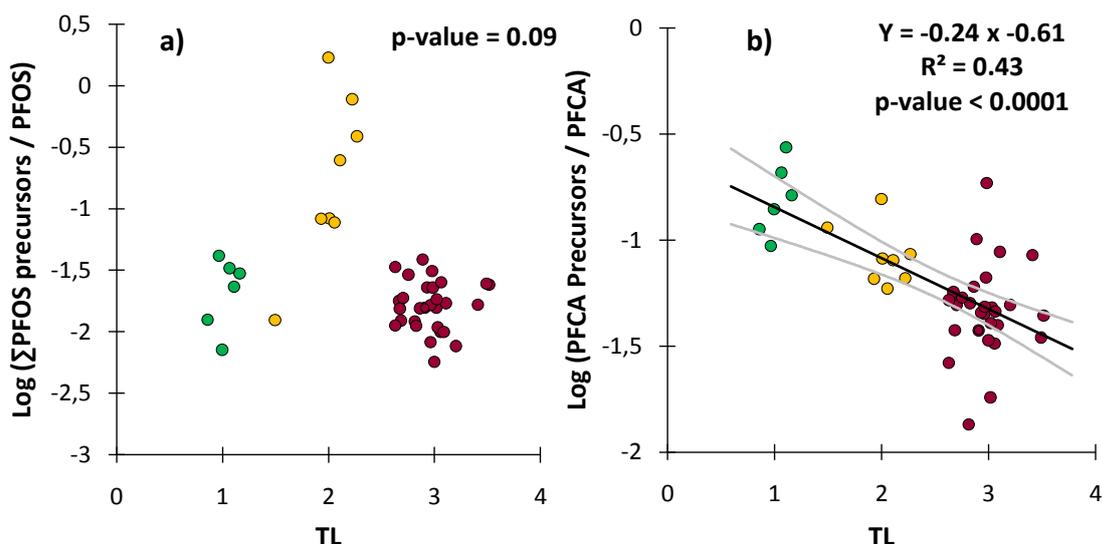


Figure 3: Log  $\Sigma$ pre-PFOS<sub>targeted</sub>/ PFOS concentration ratios (a) and Log  $\Sigma$ pre-PFCA<sub>targeted</sub>/ PFCA concentration ratios (b) according to the trophic level (data set including all biota and sediment samples). Green points correspond to biofilm, leaf litter, macrophyte, yellow and red points referred to invertebrates and fish, respectively.

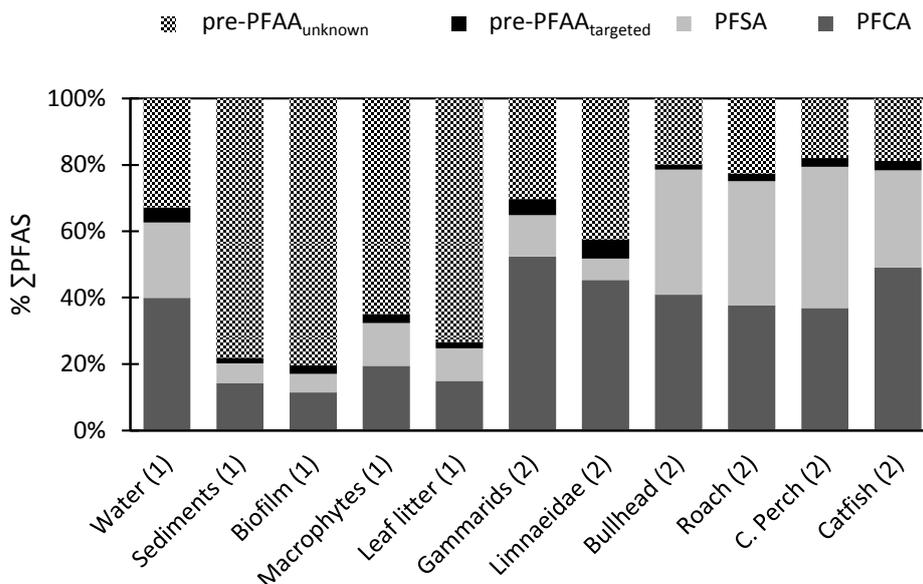
### 3.4. Biotransformation of pre-PFAA<sub>unknown</sub>

To get further insight into the bioaccumulation of organic fluoride in fish exposed to AFFF formulations, Yeung and Mabury (2013) implemented a mass balance analysis based on the determination of both total fluorine (TF) and extractable organic fluorine (EOF) in fish tissues. They demonstrated that known

PFASs explained only 0.9–7 % of EOF in unexposed fish and from less than 7 % to 60 % in exposed fish (according to the formulation). They concluded that not only known PFASs but also unknown organofluorine compounds could be bioconcentrated in fish tissues and some of them could be metabolized. One of the disadvantage of this analytical approach lies in the fact that it does not provide structural information. As an alternative, we used the TOP assay, which consists conversion of pre-PFAA to PFCAs. Houtz and Sedlak (2012) highlighted the fact that unknown pre-PFAA accounted for more than 23 % of total PFASs in urban runoff water, ground water, soils and treated wastewater samples (Houtz and Sedlak, 2012; Houtz et al., 2013; Houtz et al., 2016). Using the same approach, Ye et al. (2014) revealed the presence of unknown precursors of C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> PFCAs in river waters suggesting that fish could be exposed to numerous unknown PFASs.

Therefore, to assess the occurrence of pre-PFAA<sub>unknown</sub> and to estimate their role in PFAA biomagnification in the Orge river, the TOP assay was applied to selected samples: water (n = 1), sediment (n = 1) and biota samples (n = 15) representing different TLs. Upon oxidation, increasing  $\Sigma$ PFCA concentrations (+ 18–424 %) were observed, depending on the sample (Table S14). The largest increase was found in biofilm (424 %) and sediment (318 %), leaf litter (298 %), and macrophytes (196 %). On the contrary, the smallest increase was found in fish, and especially in catfish (15–22 %). Thus, a significant decrease of  $\Delta$ PFCA/PFAA ratio (with  $\Delta$ PFCA =  $\Sigma$ PFCA<sub>after oxidation</sub> -  $\Sigma$ PFCA<sub>before oxidation</sub>) was observed according to the TL (Figure S7) suggesting a biotransformation of precursors along this trophic web. The ratio difference between biofilm/macrophytes/leaf litter and invertebrates is higher than between invertebrates and fish (2.5 vs 0.5). These results might indicate that most of the precursors are metabolized by invertebrates or are not bioavailable. Note that no correlation was observed between  $\Delta$ PFCA/PFAA and  $\delta^{13}\text{C}$ , indicating the absence of an obvious relationship between carbon sources and the exposure to pre-PFAA.

To estimate the contribution of pre-PFAA<sub>unknown</sub> to  $\Sigma$ PFASs, concentrations of PFCAs, PFSAs and pre-PFAA<sub>targeted</sub> were expressed on a molar basis (C<sub>M</sub>). The C<sub>M</sub>(pre-PFAA<sub>targeted</sub>) were then converted to C<sub>M</sub>(PFCAs) using the conversion factors obtained from oxidation tests performed on spiked water for 8:2 FTSA, 6:2 diPAP, FOSA and N-MeFOSAA (Table S15) and by Houtz et al. (2012) for 6:2 FTSA and N-EtFOSAA under similar conditions. For 10:2 FTSA and FOSAA, conversion factors were hypothesized to be similar to those of 8:2 FTSA and N-MeFOSAA, respectively (Table S15). Then, the concentration of C<sub>M</sub>(PFCAs) resulting from the oxidation of identified precursors was subtracted to  $\Delta$ PFCA to estimate the C<sub>M</sub>(PFCAs) resulting from the oxidation of unknown precursors. The relative proportion of PFCAs, PFSAs, pre-PFAA<sub>targeted</sub> and pre-PFAA<sub>unknown</sub> in the trophic web of the Orge River is shown on Figure 4. In water and sediment, pre-PFAA<sub>unknown</sub> explained respectively 33 % and 78 % of  $\Sigma$ PFASs calculated on a molar basis. Their contribution to  $\Sigma$ PFASs in biofilm, leaf litter and macrophyte was in the same range that for the sediment sample (64–80 %). Conversely, pre-PFAA<sub>unknown</sub> accounted for 30–42 % of  $\Sigma$ PFASs in gammarids and lymnaeidae; this figure is close to that observed in water. In fish, the proportion of pre-PFAA<sub>unknown</sub> was similar between taxa (18–23 %) and was significantly lower than in invertebrates or abiotic samples, providing further evidence of the higher capacity of the former to metabolize pre-PFAA.

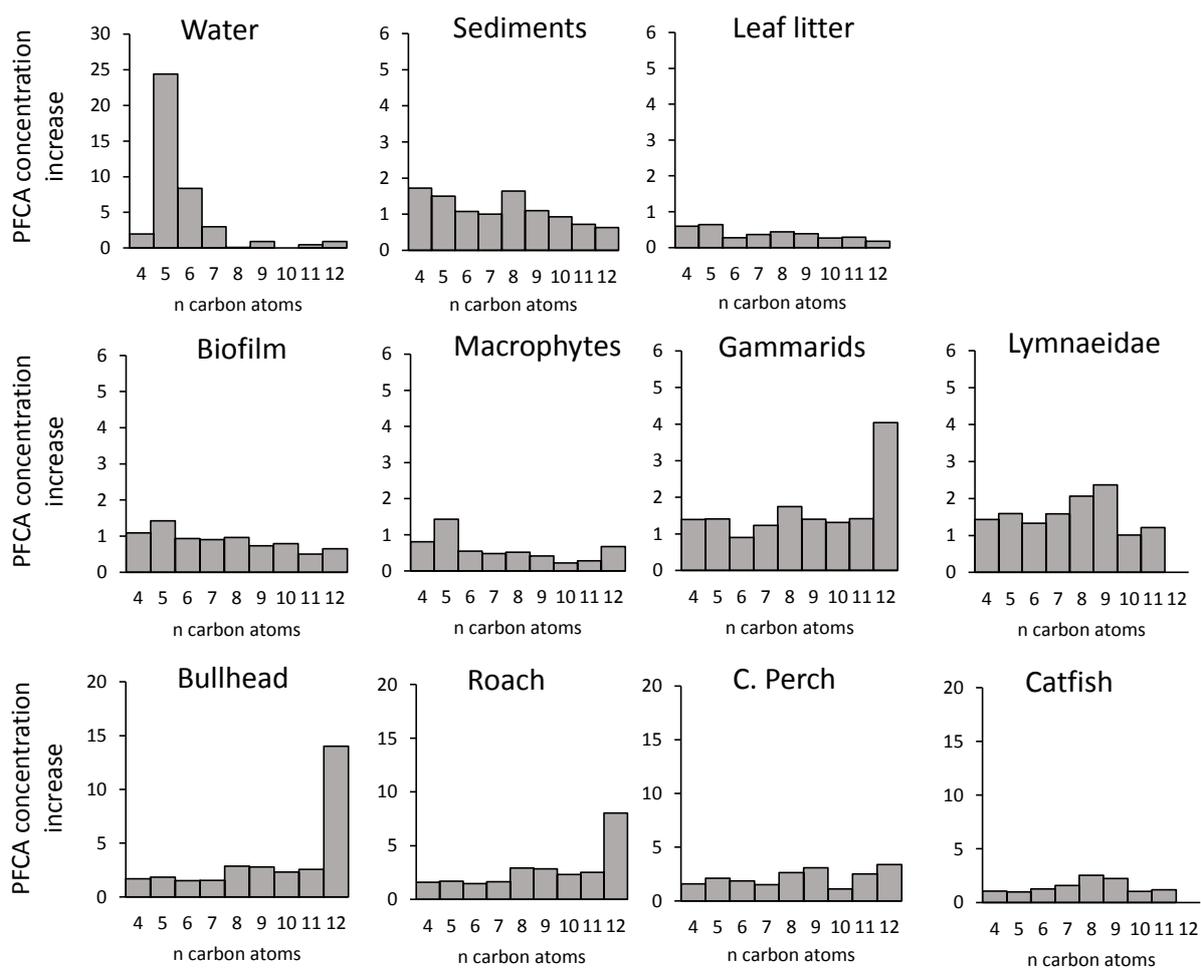


**Figure 4: Contribution of pre-PFAA<sub>unknown</sub>, pre-PFAA<sub>targeted</sub>, PFSA and PFCA to ΣPFAS (expressed in molar percentage of ΣPFAS) in the trophic web of the Orge river. The number between brackets indicates the number of replicates.**

Figure 5 shows the individual mass concentration increase of PFCA in each investigated sample type (values are detailed in table S14). Upon oxidation, a significant increase of C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> PFCA concentrations was observed ( $p < 0.002$ ); this was not the case for PFT<sub>r</sub>DA and PFT<sub>e</sub>DA which were not included in this figure ( $p = 0.2-0.8$ ). Thus, PFAA-precursors bearing perfluoroalkyl chains with more than 12 carbons were either absent or present at extremely low levels in these samples. These results are consistent with previous reports on the lack of very long-chain PFCA precursors in urban runoff and waste water effluent, indicating that they were either little emitted to the aquatic environment or not widely used (Houtz and Sedlak, 2012; Ye et al., 2014; Houtz et al., 2016).

Different patterns were observed between samples. For instance, in the water sample, PFPeA presented the largest increase (24.4 ng.L<sup>-1</sup>) followed by PFHxA (8.3 ng.L<sup>-1</sup>). Although these compounds can result from the oxidation of precursors with the same or a higher number of perfluorinated carbon atoms, the predominance of C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> PFAA precursors in water would not be surprising for two reasons: i) PFAS solubility decreases with increasing chain length and ii) regulatory criteria encourage the use of PFAS with less than 8 perfluorinated carbons. Among the pre-PFAA<sub>targeted</sub>, only 6:2 FTSA was detected in water. Oxidative treatment of this compound produces C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> PFCA at conversion rates of 2–27 % (Houtz and Sedlak, 2012). However, its initial water concentration can explain only 44 %, 5 %, 15 % and 5 % of the increase of PFBA, PFPeA, PFHxA and PFHpA levels, respectively. These results suggests that unidentified short-chain pre-PFAA were also present in the water column. On the contrary, for C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> PFCA, the total increase can be attributed to the transformation of identified precursors (example of FOSA to PFOA).

In sediment, biofilm, leaf litter and macrophyte samples, the ratio  $\sum C_4-C_7$  precursors /  $\sum C_8-C_{12}$  precursors (i.e short chain / long chain) was more balanced (1.0–1.5) and decreased in invertebrates and fish (0.3–0.9). These results are consistent with previous reports indicating that the partitioning coefficient ( $K_D$ ) and the bioaccumulation factors (BAFs) of PFASs increase with increasing chain length (Conder et al., 2008; Labadie and Chevreuil, 2011). Pre-PFAA<sub>targeted</sub> accounted for a higher contribution of the increase of PFCA concentrations in fish and invertebrates than in biofilm, leaf litter or sediment. For instance, the conversion of 10:2 FTSA would explain in average 38 % of the  $\Delta$ PFDA in fish and invertebrates against less than 11 % in sediment and biofilm. The sum of 8:2 FTSA, 10:2 FTSA and sulfonamid precursors contributed to 23–63 % of  $\Delta$ PFOA in fish and invertebrates against 3–11 % in biofilm, leaf litter and macrophytes. Overall, the explained proportion of  $\Delta$ PFCA decreased with chain length, probably because the targeted precursors had more than 6 perfluorinated carbons. No significant increase of PFDoDA concentrations was observed in lymnaeidae and catfish. Conversely, the largest  $\Delta$ PFDoDA was observed in bullhead and its main prey, gammarids. The reason for this observation remains unclear considering that no such trend was observed in the gammarid food sources (i.e. leaf litter and biofilm).



**Figure 5: Concentration increase of PFCAs upon oxidation with the TOP assay. Units are as follows: ng.L<sup>-1</sup> for water, ng.g<sup>-1</sup> for sediments and ng.g<sup>-1</sup>ww for biota samples. For invertebrates and fish, values correspond to the average of two replicates.**

It is difficult to assess the impact of total precursors on TMF values since oxidation can generate PFCAs of different size. However, the ratio between the concentrations of  $\Sigma$ pre-PFAA generating  $C_n$ -PFCAs and the concentration of  $\Sigma C_n$ -PFAA ( $n = 8 - 12$ ) was assessed for lowest TL (average of biofilm, leaf litter and macrophyte), invertebrates (average of lymnaeidae and gammaridae) and fish (average of the 4 species) (Figure S8). Decreasing ratio is observed from lowest TL to invertebrates and not from invertebrate to fish for  $C_8$ ,  $C_{10}$ - $C_{12}$  PFCAs. Overall, organofluorine transfers between the first links of the food web seems to play an important and additional studies are needed to understand the importance of bioavailability and biotransformation processes. For  $C_9$  homologues, the ratio is not different between the three links that could indicate that biotransformation of pre- $C_9$  PFAA plays a minor role in  $C_9$ -PFAA biomagnification in this site. Note that, for the latter, high variability is observed that could indicate that biotransformation depends on taxa.

#### 4. Conclusion

A total of 24 PFASs were found in water, sediment and biota samples from the urban Orge River. Among these compounds, PFOS and long-chain PFCAs were dominant in biota. The 7 detected precursors (6:2 FTSA, 8:2 FTSA, 10:2 FTSA, FOSA, FOSAA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA and 6:2 diPAP) accounted for 1-18 % of  $\Sigma$ PFAS with the highest proportion in the lowest TL. Note that the occurrence of 10:2 FTSA in aquatic organisms was showed for the first time and that this compound was the dominant PFAA precursor in biota. As indicated by  $TMF > 1$ , long-chain PFCAs and PFSAs were significantly biomagnified as well as 8:2 FTSA, 10:2 FTSA, N-EtFOSAA and 6:2 diPAP.  $\Sigma$ pre-PFCA<sub>targeted</sub>/PFCAs concentration ratios decreased with TL, suggesting also a continue biotransformation along the trophic web whereas the trend is less obvious for pre-PFOS. The TOP assay revealed a significant proportion of unknown PFAA-precursors, which was more important at lower TLs than in fish. These results indicate that further research should focus on extending the PFAS monitoring to additional compounds, so as to get further insight the trophodynamics PFASs. There is a clear need to identify the structure of the unattributed PFAA precursors occurring in the environment, especially those which maybe biotransformed to bioaccumulative long-chain PFAAs and their toxicokinetics in order to estimate their real contribution in PFAA biomagnification.

#### References

- Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13, 20–31.
- Ahrens, L., Bundschuh, M., 2014. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 1921–1929.

- Babut, M., Labadie, P., Simonnet-laprade, C., Munoz, G., Roger, M., Ferrari, B.J.D., Budzinski, H., Sivade, E., 2017. Per- and poly- fluoroalkyl compounds in freshwater fish from the Rhône River: Influence of fish size, diet, prey contamination and biotransformation. *Sci. Total Environ.* 605–606, 38–47.
- Bertin, D., Labadie, P., Ferrari, B.J.D., Sapin, A., Garric, J., Geffard, O., Budzinski, H., Babut, M., 2016. Potential exposure routes and accumulation kinetics for poly- and per fluorinated alkyl compounds for a freshwater amphipod : *Gammarus* spp. (Crustacea). *Chemosphere* 155, 380–387.
- Bodin, N., Budzinski, H., Le Ménach, K., Tapie, N., 2009. ASE extraction method for simultaneous carbon and nitrogen stable isotope analysis in soft tissues of aquatic organisms. *Anal. Chim. Acta* 643, 54–60.
- Borga, K., Kidd, K.A., Muir, C.G., Berglund, O., Conder, J.M., Gobas, F.A.P.C., Kucklick, J., Malm, O., Powell, D.E., 2012. Trophic Magnification Factors: considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 64–84.
- Brandsma, S.H., Smithwick, M., Solomon, K., Small, J., Boer, J. De, Muir, D.C.G., 2011. Dietary exposure of rainbow trout to 8:2 and 10:2 fluorotelomer alcohols and perfluorooctanesulfonamide: Uptake, transformation and elimination. *Chemosphere* 82, 253–258.
- 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.J., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513–541.
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2010. Biotransformation of the 8:2 fluorotelomer acrylate in rainbow trout. 1. In vivo dietary exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 26–35.
- Conder, J.M., Gobas, F.A.P.C., Borga, K., Muir, D.C.G., Powell, D.E., 2011. Use of trophic magnification factors and related measures to characterize bioaccumulation potential of chemicals. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 85–97.
- Conder, J.M., Hoke, R.A., De Wolf, W., Russell, 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.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Rosin, C., Munoz, J., 2017. Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. *Sci. Total Environ.* 576, 549–558.
- ECHA, 2013. In: Inclusion of Substances of Very High Concern in the Candidate list for eventual Inclusion in Annex XIV. ED/69/2013, Helsinki.
- EU, 2013. DIRECTIVE 2013/39/EU [WWW Document]. URL <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32013L0039>
- Field, J.A., Seow, J., 2017. Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates (critical reviews). *Environ. Sci. Technol.* 47, 643–691.

- Franklin, J., 2016. How reliable are field-derived Biomagnification Factors and Trophic Magnification Factors as indicators of bioaccumulation potential? Conclusions from a case study on per- and polyfluoroalkyl substances. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 12, 6–20.
- Gebbink, W.A., Bignert, A., Berger, U., 2016. Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) and Selected Precursors in the Baltic Sea Environment: Do precursors play a role in food web accumulation of PFAAs? *Environ. Sci. Technol.* 50, 6354–6362.
- Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1339–1342.
- Houde, M., Bujas, T. a D., Small, J., Wells, R.S., Fair, P. a, Bossart, G.D., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2006. Biomagnification of perfluoroalkyl compounds in the bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) food web. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4138–44.
- Houde, M., Czub, G., Small, J.M., Backus, S., Wang, X., Alae, 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.
- Houde, M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Letcher, R.J., 2011. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota : an updated review PFCs in aquatic biota. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7962–7973.
- 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.
- 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.
- Houtz, E.F., Sutton, R., Park, J.S., Sedlak, M., 2016. Poly- and perfluoroalkyl substances in wastewater: Significance of unknown precursors, manufacturing shifts, and likely AFFF impacts. *Water Res.* 95, 142–149.
- Keith, P., Persat, H., Feunteun, E., Allardi, J., 2011. Les Poissons d'eau douce de France. Muséum national d'Histoire naturelle, Paris ; Biotope, Mèze, 552 p. (Inventaires & biodiversité).
- Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D., SurrIDGE, B., Hoover, D., Grace, R., Gobas, F.A.P.C., 2009. Perfluoroalkyl contaminants in an Arctic marine food web : trophic magnification and wildlife exposure. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4037–4043.
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environ. Pollut.* 159, 391–397.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J., 2007. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol. Sci.* 99, 366–394.

- Lewis, M., Hee, M., Liu, E.J., Wang, N., Chu, K., 2016. Biotransformation of 6:2 polyfluoroalkyl phosphates (6:2 PAPs): effects of degradative bacteria and co-substrates. *J. Hazard. Mater.* 320, 479–486.
- Liu, J., Mejia Avendaño, S., 2013. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environ. Int.* 61, 98–114.
- Loi, E.I.H., Yeung, L.W.Y., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Kannan, K., Yamashita, N., 2011. Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5506–5513.
- Mabury, S.A., 2007. Production of Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) from the Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants (PAPs): Exploring routes of human contamination. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4799–4805.
- Martin, J.W., Whittle, D.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2004. Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5379–5385.
- Munoz, G., Babut, M., Drouineau, H., Lauzent, M., Menach, K. Le, Selleslagh, J., Simonnet-laprade, C., Labadie, P., 2017. Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 51, 8450–8459.
- Munoz, G., Duy, S.V., Labadie, P., Botta, F., Budzinski, H., Lestremau, F., Liu, J., Sauvé, S., 2016. Analysis of zwitterionic, cationic, and anionic poly- And perfluoroalkyl surfactants in sediments by liquid chromatography polarity-switching electrospray ionization coupled to high resolution mass spectrometry. *Talanta* 152, 447–456.
- Munoz, G., Giraudel, J.-L., Botta, F., Lestremau, F., Dévier, M.-H., Budzinski, H., Labadie, P., 2015. Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey. *Sci. Total Environ.* 517, 48–56.
- Post, D.M., 2002. Using stable isotopes to estimate trophic position : models, methos, and assumptions. *Ecology* 83, 703–718.
- Reiner, J.L., O'Connell, S.G., Butt, C.M., Mabury, S. a., Small, J.M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Delinsky, A.D., Strynar, M.J., Lindstrom, A.B., Reagen, W.K., Malinsky, M., Schäfer, S., Kwadijk, C.J. a F., Schantz, M.M., Keller, J.M., 2012. Determination of perfluorinated alkyl acid concentrations in biological standard reference materials. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2683–2692.
- Stockholm Convention, n.d. All POPs Listed in the Stockholm Convention. [WWW Document]. URL <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx> (accessed May 5, 2017)
- Tomy, G.T., Tittlemier, S.A., Palace, V.P., Budakowski, W.R., Braekevelt, E., Brinkworth, L., Friesen, K., 2004. Biotransformation of N -Ethyl perfluorooctane sulfonamide by Rainbow Trout (*Onchorhynchus mykiss*) liver Microsomes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 758–762.

Wang, N., Liu, J., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., 2011. 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere* 82, 853–858.

Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2013. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors. *Environ. Int.* 60, 242–248.

Xu, J., Guo, C., Zhang, Y., Meng, W., 2014. Bioaccumulation and trophic transfer of perfluorinated compounds in a eutrophic freshwater food web. *Environ. Pollut.* 184, 254–261.

Ye, F., Tokumura, M., Islam, M.S., Zushi, Y., Oh, J., Masunaga, S., 2014. Spatial distribution and importance of potential perfluoroalkyl acid precursors in urban rivers and sewage treatment plant effluent - Case study of Tama River, Japan. *Water Res.* 67, 77–85.

Ye, X., Strynar, M.J., Nakayama, S.F., Varns, J., Helfant, L., Lazorchak, J., Lindstrom, A.B., 2008. Perfluorinated compounds in whole fish homogenates from the Ohio, Missouri, and Upper Mississippi Rivers, USA. *Environ. Int.* 156, 1227–1232.

Yeung, L.W.Y., Mabury, S.A., 2013. Bioconcentration of aqueous film-forming foam (AFFF) in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Sci. Technol.* 47, 12505–12513.

Zabaleta, I., Bizkarguenaga, E., Izagirre, U., Negreira, N., Covaci, A., Benskin, J.P., Prieto, A., Zuloaga, O., 2017. Biotransformation of 8:2 polyfluoroalkyl phosphate diester in gilthead bream (*Sparus aurata*). *Sci. Total Environ.* 609, 1085–1092.

Zhao, S., Ma, X., Fang, S., Zhu, L., 2016. Behaviors of N-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol (N-EtFOSE) in a soil-earthworm system: Transformation and bioaccumulation. *Sci. Total Environ.* 554–555, 186–191.



# SYNTHÈSE DES TRAVAUX

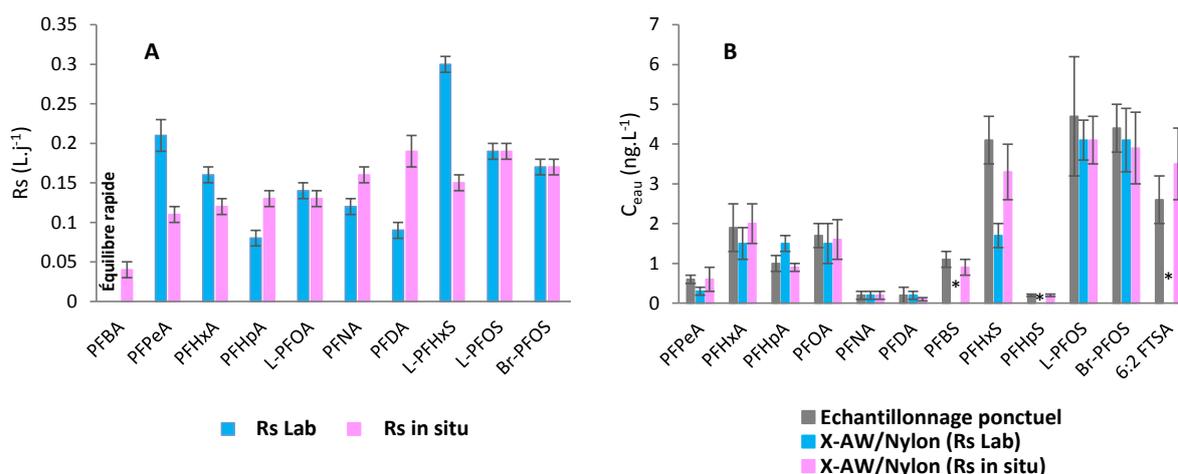
Cette partie présente un bilan des travaux réalisés au cours de ce doctorat dont l'objectif global était d'étudier l'écodynamique des PFAS depuis leur origine en milieu urbain, leurs rejets vers les rivières, leur transfert vers les organismes vivants et au sein des réseaux trophiques. Dans un premier temps, il était question de développer, optimiser et valider l'échantillonneur passif POCIS pour l'analyse des PFAS dans les eaux de surface ; dans un second temps, d'identifier, quantifier les apports et les rejets en PFAS sur la métropole de Bordeaux et évaluer les conséquences sur les niveaux en PFAS de la rivière péri-urbaine, la Jalle d'Eysines ; et, enfin, évaluer leur amplification trophique et calculer des TMF pour les milieux lotiques, évaluer la variabilité spatiale des TMF et étendre l'approche à des PFAS « d'intérêt plus émergent ». En plus de l'analyse ciblée, une approche alternative (dite « TOP ») consistant à mettre indirectement en évidence la présence de précurseurs d'acides perfluoroalkylés (PFAA) a été optimisée et appliquée à des eaux usées, des eaux pluviales, aux effluents et boues de stations d'épuration de la métropole bordelaise afin d'évaluer la proportion de la totalité des précurseurs de PFAA dans les apports et rejets urbains. Cette méthode a également été appliquée pour la première fois aux compartiments abiotiques et biotiques d'une rivière péri-urbaine afin d'évaluer la présence des précurseurs et leur potentielle contribution dans la bioamplification apparente des PFAA.

## 1. Développements méthodologiques

L'objectif de la première partie de ces travaux était de développer une nouvelle configuration du POCIS pour l'analyse des PFAS dans les eaux de surface. Le développement en laboratoire a permis d'optimiser la configuration en couplant la phase échangeuse d'anions Strata X-AW aux membranes en Nylon (0,1  $\mu\text{m}$ ). En effet, parmi les 3 phases au préalable sélectionnées, seule la X-AW a permis de retenir les 11 PFAA étudiés en laboratoire, grâce aux groupements ioniques et hydrophobes essentiels à la rétention des composés à chaîne courte et aux PFAS de manière générale. L'importance du compartiment membranaire sur la cinétique d'accumulation des PFAS dans la phase a également été montrée. En effet, la forte affinité des PFAS, notamment du PFOS et des PFCA à chaîne longue, pour les membranes en polyéther sulfone (PES) compromet l'aspect quantitatif de l'outil (effet retard) tandis que les membranes en Nylon garantissent une accumulation linéaire. Ainsi, pour la configuration X-AW/Nylon, des taux d'échantillonnage compris entre 0,09 et 0,3  $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$  ont été calculés pour une période d'application optimale de 5 jours à 8 jours, excepté pour le PFBA pour lequel les concentrations dans la phase atteignent rapidement un équilibre ( $t_{1/2} < 1$ ). La calibration *in situ* de cette configuration X-AW/Nylon sur 5 jours a permis d'élargir la liste des molécules étudiées à 25 PFAS. Ainsi, des taux d'échantillonnage *in situ* compris entre 0,04 et 0,22  $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$  ont été obtenus pour 17 PFAS incluant les isomères linéaires des  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$  PFCA, du PFBS, des  $\text{C}_6$ - $\text{C}_8$  PFSA et des 6:2 et 8:2 FTSA, ainsi

que les isomères ramifiés du PFOA, PFHxS, PFHpS et PFOS. À noter que la configuration standard du POCIS (Oasis HLB/PES) couvre une plus longue période intégrative (15 jours) et s'avère très intéressante pour des composés neutres du type sulfonamides perfluoroalkylés pour lesquels l'équilibre est rapidement atteint avec la configuration X-AW/Nylon. Néanmoins, la quantification du PFOS est compromise par l'utilisation des membranes PES et les composés à chaînes courtes ne sont pas retenus par la phase Oasis HLB. Or à ce jour, le PFOS est le seul PFAS intégré à la liste des substances prioritaires de la DCE et l'évaluation du dépassement de la NQE ( $0.65 \text{ ng.L}^{-1}$ ) nécessite une bonne quantification des concentrations de ce composé.

La comparaison des taux d'échantillonnage en laboratoire et *in situ* montre un effet composé dépendant des conditions d'exposition (Figure 49-A). L'application de l'outil sur un second site de la Jalle durant 7 jours a permis de montrer que les concentrations moyennes obtenues à l'aide de l'échantillonneur X-AW/Nylon et des échantillons ponctuels étaient proches et plus particulièrement en utilisant les taux d'échantillonnage déterminés *in situ* (Figure 49-B). Certains composés étaient quantifiés dans la phase POCIS et non dans les échantillons d'eau (ex. PFUnDA, PFDoDA). Cependant, pour la plupart de ces composés, les taux d'échantillonnage en amont n'ont pas pu être obtenus ce qui n'a pas permis d'estimer leur concentration moyenne dans l'eau sur la période d'exposition.



**Figure 49 : Comparaison des taux d'échantillonnage obtenus en laboratoire et *in situ* pour l'échantillonneur passif X-AW/Nylon (A) et des concentrations dans l'eau de la Jalle d'Eysines obtenus par échantillonnage ponctuel (n = 4) et avec l'échantillonneur X-AW/Nylon (n = 3) lors de l'évaluation des performances *in situ*. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts types.**

Dans le but d'évaluer la présence et la proportion en précurseurs de PFAA inconnus, la méthode TOP a été appliquée à l'ensemble des matrices étudiées dans cette thèse. Le protocole avait initialement été développé pour des eaux de ruissellement urbain (Houtz et Sedlak, 2012) puis optimisé pour des effluents de STEU (Houtz et al., 2016) et des échantillons de sols (Houtz et al., 2013). Dans le cadre de ce doctorat, la méthode a été optimisée pour l'oxydation des boues de STEU et des tissus d'organismes.

En amont, le protocole d'oxydation tel que développé par Houtz et Sedlak, (2012) a été appliqué à de l'eau ultra-pure enrichie en 8:2 FTSA, 6:2 diPAP, FOSA et N-MeFOSAA à des concentrations d'environ 50 ng.L<sup>-1</sup>, afin d'évaluer les performances d'oxydation (disparition complète des précurseurs) et surtout pour déterminer les taux de conversion en PFCA (Figure 50).

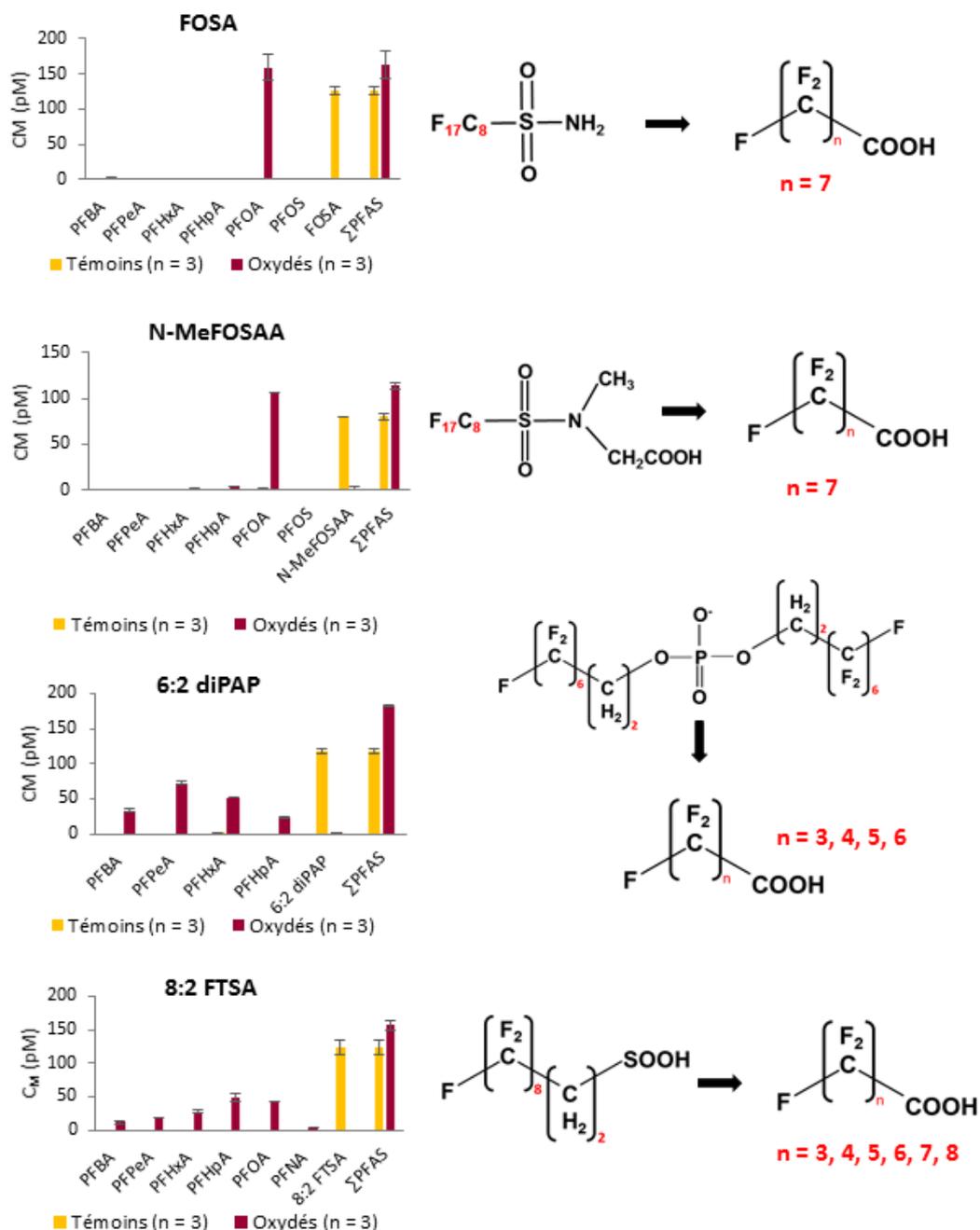


Figure 50 : Profil de conversion en PFCA des 4 précurseurs utilisés comme témoins de l'oxydation au persulfate. C<sub>M</sub> correspond à la concentration molaire.

Les tests préliminaires ont montré que le FOSA et le N-MeFOSAA sont essentiellement convertis en PFCA de chaîne perfluoroalkylée équivalente (PFOA). L'oxydation des deux fluorotélomères 6:2 diPAP

et 8:2 FTSA entraîne la formation d'une série d'homologues de PFCA comprenant autant ou moins d'atomes de carbone perfluorés que le précurseur. Ceci indique une minéralisation partielle de la chaîne perfluoroalkylée. Les taux de conversion sont compris entre 0.03 et 1.3 en fonction du couple précurseur–produit d'oxydation et ont été utilisés dans la détermination des concentrations en précurseurs inconnus. À noter que des problèmes de contamination peuvent survenir lors de l'oxydation si la pureté des réactifs utilisés n'est pas suffisante.

Le protocole développé par Houtz et al. (2016) pour des effluents de STEU a été validé sur une entrée de STEU non filtrée (oxydation complète des précurseurs identifiés). Dans le cas de l'application de la méthode à des eaux usées, l'oxydation des précurseurs peut être compromise en raison de teneurs élevées en matières oxydables (matières organiques et matières en suspension partiellement organiques par exemple). Ceci suggère que de futures optimisations sont nécessaires pour ce type de matrices.

Le protocole développé pour les matrices solides a permis une oxydation complète des précurseurs présents dans les extraits de boues (Figure 51) et de tissus de poissons utilisés pour la validation, ainsi que pour l'ensemble des échantillons de l'Orge. Ce protocole reste toutefois long à mettre en œuvre (2 à 3 jours). La première étape consiste en une extraction des PFAS au MeOH + 0,1 % de NH<sub>4</sub>OH assistée par micro-onde suivie d'une purification sur cartouche graphite ENVI-Carb. L'extrait reconcentré à sec est repris dans 100 mL d'eau ultra-pure à une concentration finale en persulfate de 60 mM et en soude de 150 mM, et incubé durant 6 h à 85 °C. Après neutralisation du pH et ajout des étalons internes, les PFAS sont extraits sur cartouches Strata X-AW.

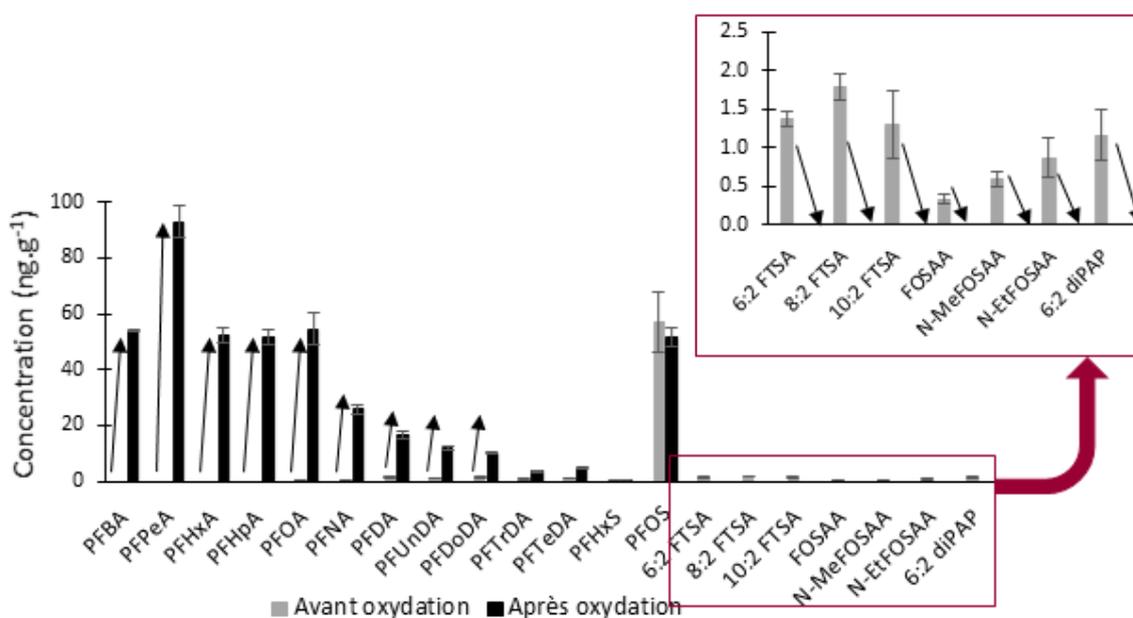


Figure 51 : Concentrations en PFAS dans un échantillon de boues avant et après oxydation au persulfate. La concentration correspond à la moyenne sur les trois réplicats, les barres d'erreur indiquent les écarts types.

## 1. Origine des PFAS en milieu urbain

Dans l'objectif d'établir des stratégies et actions à mettre en œuvre en termes de surveillance, de réduction ou de traitement des apports urbains, il est essentiel d'identifier les sources de micropolluants et les rejets vers le milieu récepteur. L'originalité de ce travail a été de caractériser les rejets au plus près de la source grâce à la collecte d'eaux usées domestiques et impactées par des rejets industriels (eaux usées mixtes) au sein même du réseau d'assainissement de la métropole de Bordeaux, ainsi que des eaux de ruissellement urbain. Un total de 30 substances a été recherché. Ces travaux ont permis de mettre en évidence la présence de 23 PFAS dans le réseau d'assainissement de la métropole (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> PFSA, les 6:2, 8:2 et 10:2 FTSA, FOSA, FOSAA, N-MeFOSAA et N-EtFOSAA et 6 :2 diPAP), la plupart à une fréquence de détection supérieure à 80 %. La mise en évidence de différents profils et niveaux de contamination entre les eaux usées domestiques et celles impactées par des rejets industriels a permis de discriminer ces deux types de sources. De manière globale, la concentration totale en PFAS était plus élevée dans les secteurs mixtes ( $\Sigma$ PFAS moyenne = 64.4 ng.L<sup>-1</sup>) que dans les zones résidentielles strictes ( $\Sigma$ PFAS médiane = 15.8 ng.L<sup>-1</sup>) (Figure 52) pouvant ainsi atteindre plusieurs centaines de ng.L<sup>-1</sup>. Les eaux usées domestiques sont marquées par la prédominance du 6:2 diPAP (utilisé dans les emballages alimentaires) représentant en moyenne 39 % de la  $\Sigma$ PFAS, suivi des C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> PFCA (21 %). Les zones industrielles apportent majoritairement des C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> PFCA, des PFSA et FTSA, certainement en lien avec l'utilisation intensive de produits de traitement de surface et de fluoropolymères. Néanmoins dans ces zones, la variabilité élevée des niveaux ( $\Sigma$ PFAS = 4.6-502 ng.L<sup>-1</sup>) et profils des PFAS témoignent d'activités industrielles diverses et variées sur les zones d'études. Le site le plus contaminé (M4), correspondant à la zone portuaire, présente des niveaux en 8:2 FTSA et 10:2 FTSA de 202 ng.L<sup>-1</sup> et 79 ng.L<sup>-1</sup>, respectivement. La concentration en 6:2 FTSA dépassait la centaine de ng.L<sup>-1</sup> sur le site M2 localisé dans la plus grande zone industrielle étudiée (rejets potentiels d'industries de l'aéronautique et de l'armement, métallurgie). La  $\Sigma$ PFAS atteignait également 100 ng.L<sup>-1</sup> (représenté à 61 % par le PFOS) dans une zone à proximité de celle précédemment mentionnée (M5).

À noter que des phénomènes de dégradation au cours de l'acheminement des eaux dans le réseau sont suggérés par un rapport 6:2 diPAP/C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> PFCA (précurseur/produits de transformation) décroissant avec la longueur du réseau amont (test de Spearman indiquant une *p-value* = 0,0002). Ceci se traduit par la présence des C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA uniquement dans les eaux usées impactées par les rejets industriels (Figure 52) et des concentrations en 6:2 diPAP plus faibles dans les eaux usées de zones mixtes (médiane = 1.3 ng.L<sup>-1</sup>) comparées à celles des zones résidentielles strictes collectées en tête de réseau (médiane = 4.5 ng.L<sup>-1</sup>). Ainsi, la présence de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA dans les eaux usées mixtes pourraient être liée à des apports industriels directs mais aussi des apports indirects (dégradation du 6:2 diPAP).

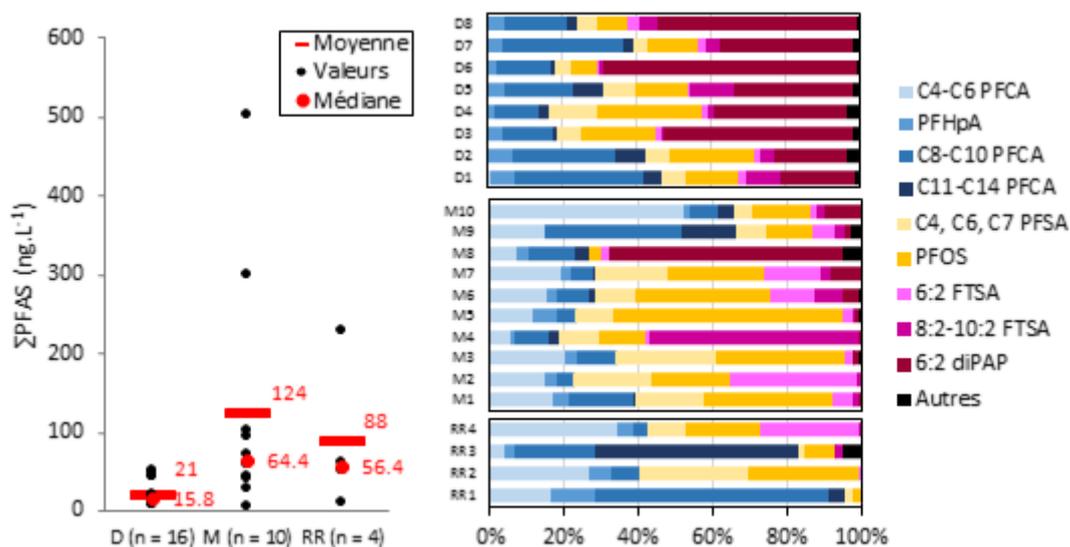


Figure 52 : Concentrations totales et profils moléculaires en PFAS dans le réseau d'assainissement de la métropole bordelaise. D, M et RR font référence aux eaux usées domestiques, eaux usées en zones mixtes, et eaux de ruissellement respectivement. Le profil moléculaire des eaux usées domestiques fait référence à la moyenne des deux périodes d'échantillonnage.

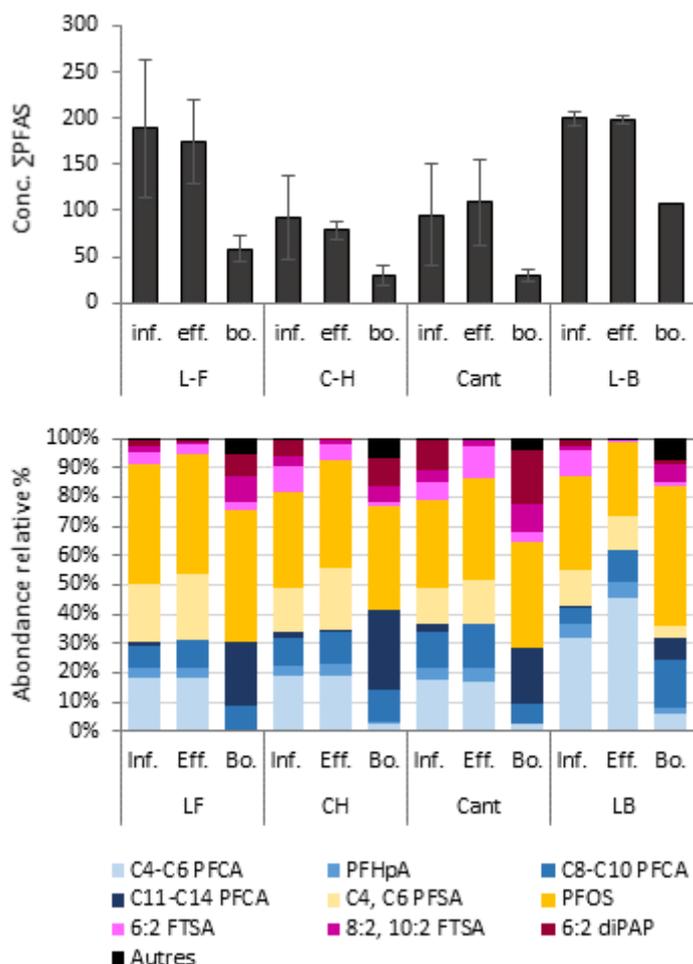
Enfin, des concentrations en PFAS de plusieurs dizaines voire centaines de  $\text{ng.L}^{-1}$  ont été mesurées dans des eaux de ruissellements urbains en temps de pluie au niveau de la zone commerciale de Mérignac (RR2,  $\Sigma\text{PFAS} = 62 \text{ ng.L}^{-1}$ ) et de l'aéroport de Bordeaux-Mérignac (RR4,  $\Sigma\text{PFAS} = 224 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Comme indiqué Figure 52, ces deux sites sont marqués par la prédominance du PFOS, des C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA, du PFHxS et du 6:2 FTSA (pour la zone aéroportuaire), profils déjà observés sur des zones de trafic urbain dense (Kim and Kannan, 2007 ; Murakami et al., 2008 ; Xiao et al., 2012b) et d'application de mousses anti-incendie type AFFF (Houtz et al., 2013 et 2016). Par comparaison, en zone résidentielle le profil était beaucoup plus marqué par la prédominance des C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> PFCA (> 80 % de la  $\Sigma\text{PFAS}$ ). Le rapport C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA/C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> PFCA pourrait donc être utilisé pour tracer l'origine des PFAS dans le réseau d'assainissement : un rapport élevé indiquant une origine principalement industrielle et à l'inverse un rapport faible serait traceur de sources domestiques.

## 2. Apports et rejets via le réseau d'assainissement d'une métropole

Afin d'estimer les apports globaux au sein du réseau d'assainissement d'une métropole telle que Bordeaux et les rejets en PFAS vers le milieu naturel, les entrées et sorties de quatre principales STEU de l'agglomération (Louis Fargue, Clos de Hilde, Cantinolle et Lille-Blanquefort) ont été caractérisées sur 2 périodes de 3 jours consécutifs (1 période de deux jours pour Lille-Blanquefort). Un échantillon de boues par période et STEU a également été analysé pour mieux comprendre le devenir des PFAS au sein des filières de traitement des eaux usées.

## Synthèse des travaux

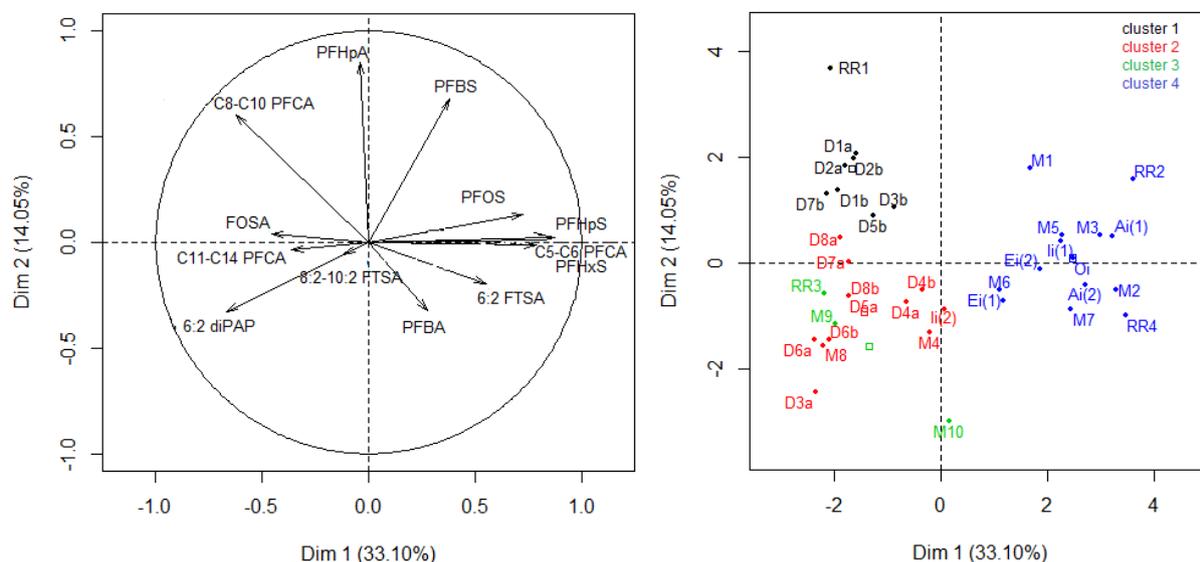
En accord avec les observations faites pour le réseau, 22 PFAS ont été détectés en entrée des STEU dont 17 dans plus de 80 % des échantillons. La moyenne de la  $\Sigma$ PFAS varie de 92 (à Clos de Hilde) à 200 ng.L<sup>-1</sup> (à Lille-Blanquefort) selon la STEU (Figure 53). Les profils sont peu variables et sont dominés par le PFOS (31-41 % de la somme totale), les C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> PFSA (13-19 %) et les C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA (18-37 %).



**Figure 53 : Niveaux et profils moléculaires moyens (n = 2 ou 6) en entrée (« inf »), sortie (« eff ») et dans les boues (« Bo ») des 4 STEU de la métropole de Bordeaux. LF, CH, Cant et LB font références aux STEU de Louis Fargue, Clos de Hilde, Cantinolle et Lille-Blanquefort respectivement. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types (n=3).**

À défaut de pouvoir directement calculer la part des apports domestiques par rapport aux apports industriels vers ces 4 STEU, les profils moléculaires en PFAS dans les influents ont été confrontés à ceux retrouvés pour les eaux usées domestiques et mixtes mais aussi les eaux de ruissellements par le biais d'une analyse en composante principale (ACP) (Figure 54). Les entrées de STEU (nommées A, E, I et O) étaient regroupées dans un même cluster (bleu) que les eaux usées mixtes (M) et les eaux de ruissellements de la zone commerciale (RR2) et de l'aéroport (RR4). Les eaux usées domestiques (D) étaient réparties dans deux autres clusters (rouge et vert). Ces résultats suggèrent ainsi un apport majoritaire en PFAS en provenance des zones mixtes et donc l'importance des rejets d'industries et

zones commerciales par rapport aux rejets domestiques en réseau d'assainissement de la métropole bordelaise.



**Figure 54 : ACP sur les profils moléculaires en PFAS des eaux du réseau d'assainissement et des influents de STEU. Les acronymes commençant par D, M et R font références aux usées domestiques, mixtes et de ruissellement, ceux commençant par une voyelle correspondent aux échantillons d'entrée de STEU.**

La comparaison des concentrations totales en entrée de STEU avec celles mesurées en sorties (92-200 ng.L<sup>-1</sup> vs 79-198 ng.L<sup>-1</sup> en moyenne) indique que les PFAS étudiés sont de manière globale réfractaire aux filières de traitements des eaux usées (filières conventionnelles : traitements secondaires par biofiltration ou boues activées). Néanmoins, les composés à chaîne longue (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> PFAA, le 10:2 FTSA et le 6:2 diPAP), en faible abondance dans les influents, sont significativement éliminés via les boues en lien avec leur hydrophobicité (et la longueur de la chaîne fluoroalkylée). Ainsi, le profil moléculaire dans les effluents est similaire à celui des influents avec une diminution de l'abondance des C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, des 8 :2 et 10 :2 FTSA et du 6 :2 diPAP. Ces derniers, ainsi que le PFOS, sont majoritaires dans les boues de STEU (40-80 % de la ΣPFAS).

Les flux moyens en entrées et sorties des 4 STEU sur les deux périodes étudiées, estimés grâce à la mesure du débit, étaient de l'ordre de plusieurs centaines de mg à plusieurs g de PFAS par jour en fonction de la taille de la STEU. Une variabilité élevée a été observée pour Louis Fargue et Cantinolle entre les deux périodes étudiées. En effet, les flux en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> PFAA et 6:2 FTSA sont 2 à 10 fois plus élevés en mars 2015 comparé à décembre 2015, tandis que pour certains composés tels que le 6:2 diPAP, ils étaient équivalents sur les deux périodes (Figure 55). Cette différence s'explique en partie par des débits deux fois plus élevés en mars pour ces deux STEU en lien avec des apports d'eaux pluviales (les deux autres STEU n'ont pas été étudiées en mars). L'effet est davantage prononcé pour la STEU de Cantinolle (flux totaux multipliés par 5 en mars) que pour Louis Fargue (augmentation d'un facteur 2)

puisque les concentrations en PFAS pour Cantinolle sont également plus élevées en mars qu'en décembre (x 2 pour le PFOS notamment). Ces résultats indiqueraient que les eaux de ruissellements du bassin de collecte de Cantinolle soient plus contaminées que celles en provenance du bassin de collecte de Louis Fargue.

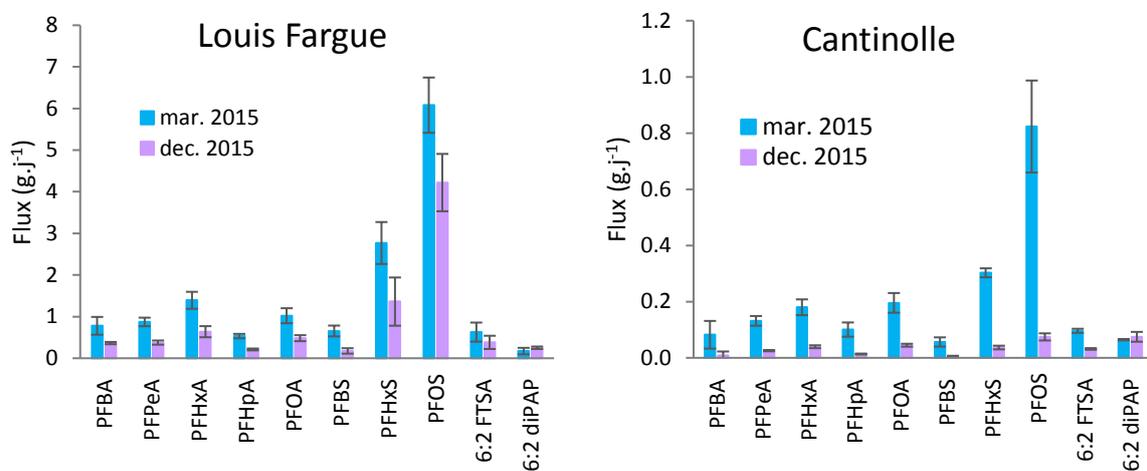


Figure 55 : Variabilité temporelle des flux en PFAS à la sortie des STEU de Louis Fargue et Cantinolle. Les flux moyens ( $n=3$ ) sont donnés pour les deux périodes étudiées (mars et décembre 2015). Les barres d'erreur correspondent aux écarts types.

### 3. Conséquence sur la contamination en PFAS d'une rivière péri-urbaine

Les effluents de station d'épuration ont été identifiés comme vecteurs de contamination en PFAS pour le milieu naturel. Néanmoins, il a également été montré que les eaux de ruissellements urbains pouvaient être enrichies en PFAS et particulièrement celles collectées sur les zones aéroportuaires et de trafic routier dense. Dans le cadre de l'étude sur la Jalle d'Eysines, il était question d'évaluer l'effet de l'effluent de la STEU de Cantinolle et du plus gros exutoire d'eaux pluviales que compte la métropole de Bordeaux, sur les niveaux, profils et flux de PFAS ( $n = 28$ ) de cette petite rivière périurbaine. L'exutoire en question reçoit les eaux pluviales en provenance de l'aéroport, de la portion Nord de la rocade autoroutière et également les eaux d'un petit cours d'eau canalisé (Le Limancet). Le rejet de la STEU a été caractérisé sur 5 périodes de temps sec et celui de l'exutoire sur 3 temps secs et 4 événements pluvieux. Les eaux de la Jalle d'Eysines en amont et aval des deux rejets ont également été analysées par temps sec (3 dates) ; l'amont et l'aval de l'exutoire ont fait l'objet d'une caractérisation sur deux événements pluvieux. La Figure 56 propose un bilan des flux obenus en sortie de la STEU et de l'exutoire pluvial et le long de la Jalle sur le continuum amont STEU-aval exutoire pluvial.

## Synthèse des travaux

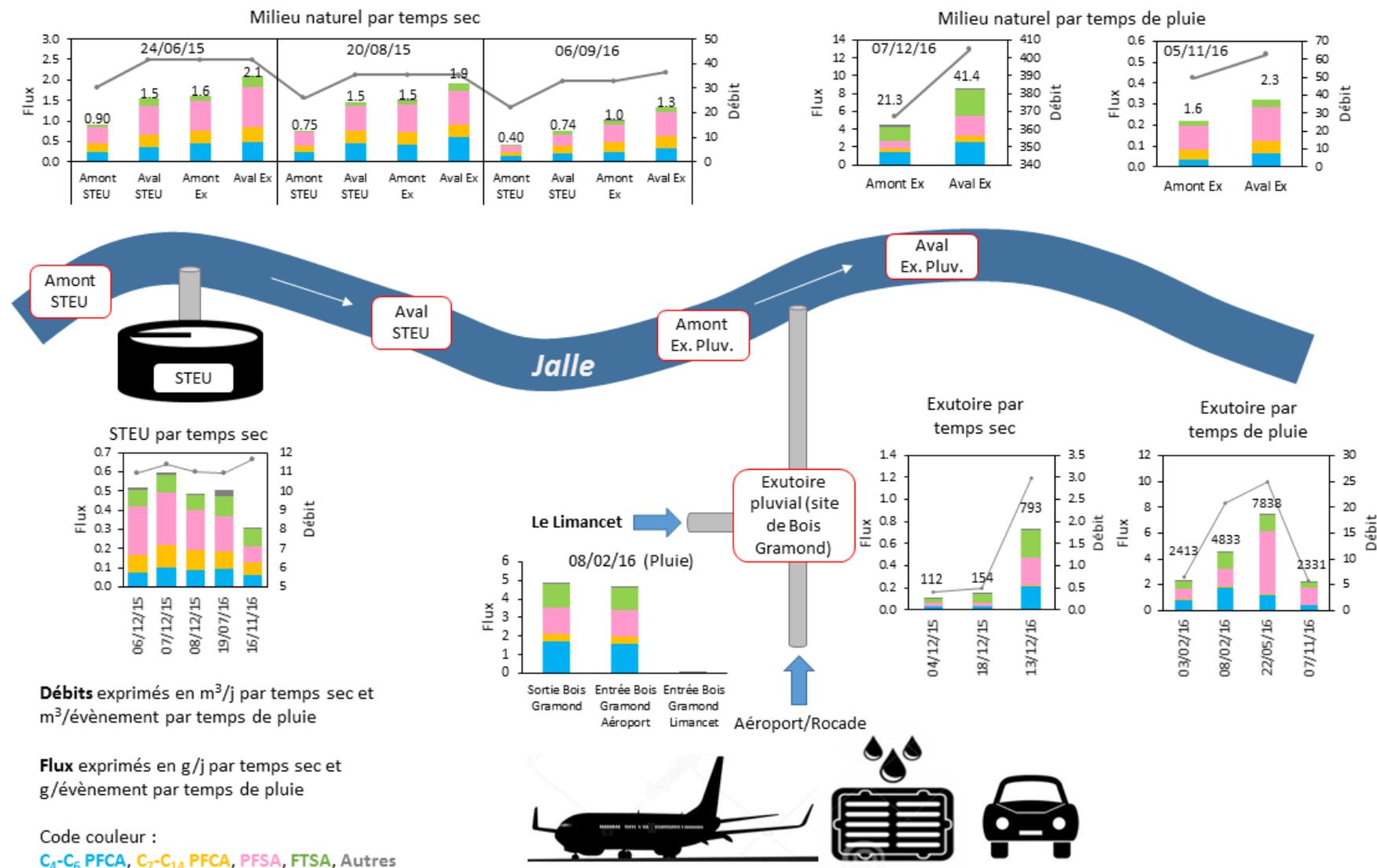


Figure 56 : Flux en PFAS en sortie de la STEU de Cantinolle, sortie de l'exutoire pluviale de la rocade bordelaise et sur le continuum de la Jalle d'Eysines

Par temps sec, il a été montré que l'effluent de la STEU contribue à des apports en PFAS (17 composés détectés) à hauteur de  $0.5 \text{ g.j}^{-1}$  en moyenne dont  $0.15 \text{ g.j}^{-1}$  de PFOS et  $0.08 \text{ g.j}^{-1}$  de 6:2 FTSA (composés majoritaires). Les eaux de l'exutoire pluvial sont jusqu'à 8 fois plus contaminées que celles de l'effluent de STEU ( $291 \pm 60 \text{ ng.L}^{-1}$  vs  $44 \pm 9 \text{ ng.L}^{-1}$ ) avec le PFOS et le 6:2 FTSA également prédominants. Néanmoins, en conséquence de débits jusqu'à 30 fois plus faibles, les flux en sortie de l'exutoire sont 5 fois moins importants ( $\approx 0.1 \text{ g.j}^{-1}$ ) notamment au regard des deux premières périodes étudiées. Ces apports proviendraient du cours d'eau canalisé, Le Limancet, mais l'origine de la contamination en PFAS reste à élucider. Une tendance à la hausse des concentrations totales mesurées dans la Jalle a été observée de l'amont de la STEU à l'aval de l'exutoire pluvial (30 à  $50 \text{ ng.L}^{-1}$ ) mais reste à confirmer avec un plus grand nombre de répliques. À noter que le PFOS était majoritaire sur tous les sites et que sa concentration ( $\approx 6 \text{ ng.L}^{-1}$ ) dépassait systématiquement la NQE moyenne annuelle ( $0,65 \text{ ng.L}^{-1}$ ) définie par la DCE. En comparaison, une concentration environ 5 fois plus élevée a été mesurée dans l'Orge ( $\Sigma\text{PFAS} = 28.8 \text{ ng.L}^{-1}$ ), probablement en lien avec une plus forte densité de population sur son bassin versant. En termes de flux, on observe la même tendance que pour les concentrations. Les flux totaux en aval de la STEU sont environ deux fois plus élevés qu'en amont ( $0,7\text{-}1,5$  vs  $0,4\text{-}0,9 \text{ g/j}$ ); l'effet le plus marqué a été observé pour le 6:2 FTSA (augmentation d'un facteur 4), le PFNA (x2.3) et le PFOS (x2). Une augmentation moins prononcée a été rapportée entre l'amont et l'aval de l'exutoire (x 1,3). À noter également que des apports non négligeables (plusieurs centaines de  $\text{mg.j}^{-1}$ ) en provenance de l'amont ont été mesurés.

Par temps de pluie, l'exutoire peut contribuer à des apports en PFAS vers le milieu à hauteur de 2.3 à 7.8 g selon l'intensité et la durée de l'évènement pluvieux (les concentrations par temps de pluie n'étaient pas significativement différentes que celles mesurées par temps sec :  $291 \pm 60 \text{ ng.L}^{-1}$  vs  $331 \pm 76 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Ainsi, l'augmentation des flux dans la rivière entre l'amont à l'aval de l'exutoire dépend de l'intensité de l'évènement (x1.4 à 2). En considérant les concentrations moyennes totales de l'effluent et de l'exutoire ainsi que leur débit annuel en 2016, il a été estimé que les apports en PFAS de l'exutoire étaient majoritaires par rapport à ceux de la STEU (environ 1 kg contre 0.4 kg).

À travers un suivi de 15 jours durant lequel un évènement pluvieux majeur s'est produit, il a été montré que l'effet de l'évènement pluvieux sur la concentration en PFAS dans la Jalle en aval de l'exutoire n'était pas immédiat et qu'un échantillonnage trop précoce des eaux du milieu par rapport à l'évènement pluvieux pourrait entraîner une sous-évaluation de l'effet de l'exutoire (Figure 57).

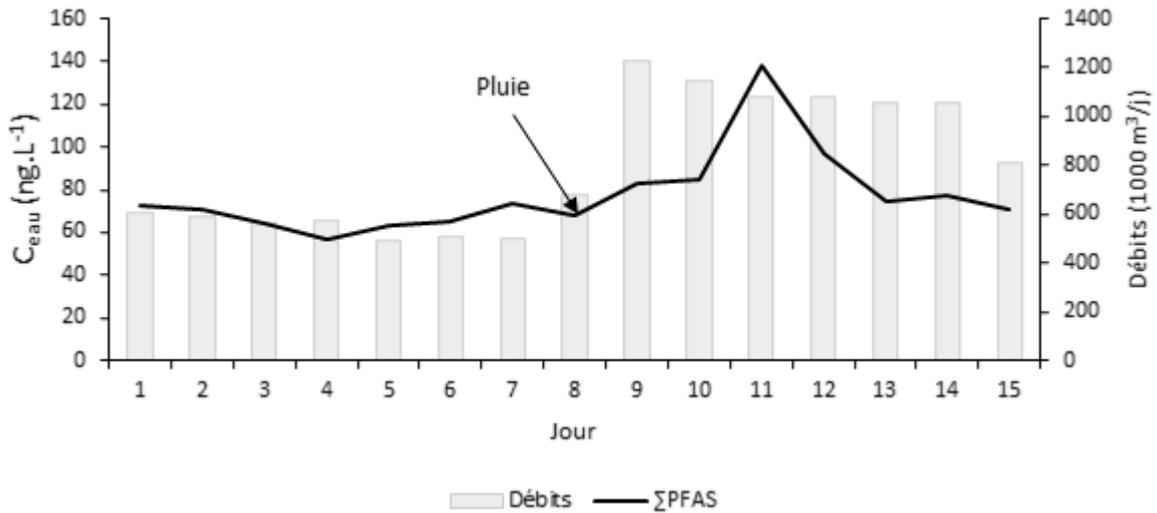


Figure 57 : Suivi de la concentration en PFAS dans la Jalle en aval de l'exutoire pluvial sur 15 jours.

#### 4. Exposition des organismes en milieu lotique

Les résultats précédents montrent que les organismes aquatiques en rivière peuvent être exposés à des concentrations non négligeables en PFAS. Le chapitre 5 consistait à étudier l'occurrence des PFAS chez les organismes aquatiques et leur amplification trophique en systèmes lotiques. Pour chacun des 6 sites étudiés dans le cadre de l'action ONEMA-38 et du programme PIREN-Seine, les PFAS étaient ubiquistes chez les organismes échantillonnés (Figure 58). Parmi les composés étudiés sur tous les sites, le PFOS était retrouvé systématiquement, les C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, le PFDS, le FOSA, N-MeFOSAA et N-EtFOSAA étaient retrouvés dans plus de 80 % des échantillons. Dans le cadre de l'étude sur l'Orge, la liste des composés étudiés a été élargie aux 4:2, 8:2 et 10:2 FTSA, aux 6:2 et 8:2 diPAP et à deux éthers perfluoroalkylés HFPO-DA et ADONA. Le 10:2 FTSA et le 8:2 FTSA étaient retrouvés dans 100 % et 98-% des échantillons respectivement, le 6:2 diPAP dans 59 % et les autres n'étaient pas détectés.

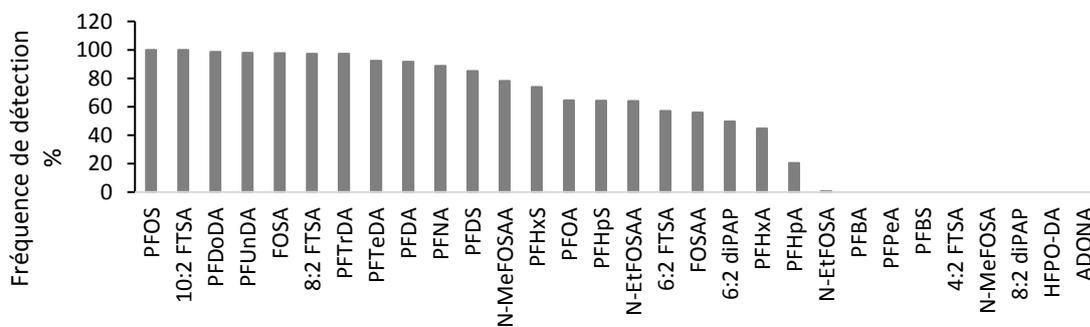


Figure 58 : Fréquence de détection des PFAS dans les tissus d'organismes. Ces valeurs ont été calculées sur l'ensemble des échantillons (n = 143 pour tous les composés à l'exception des 4:2, 8:2 et 10:2 FTSA, des 6:2 et 8:2 diPAP, de l'HFPO-DA et de l'ADONA pour lesquels n = 37)

Les concentrations totales dans les organismes entiers étaient comprises entre 0.8 et 2321 ng.g<sup>-1</sup> de poids frais selon le site et l'espèce. L'impact de rejets d'usines fluorochimiques sur le Rhône se traduisait par des niveaux moyens particulièrement élevés en carboxylates à longue chaîne perfluoroalkylée chez le barbeau *B. barbuis*: PFUnDA (406 ng.g<sup>-1</sup> pf) et PFTrDA (566 ng.g<sup>-1</sup> pf). Sur les 5 autres sites, le PFOS était presque systématiquement majoritaire chez les poissons avec des concentrations moyennes allant de 11 à 56 ng.g<sup>-1</sup> pf, dépassant ainsi la NQE<sub>biote</sub> (9.1 ng.g<sup>-1</sup> pf). Les profils moléculaires étaient plus variables chez les invertébrés en fonction des taxons, probablement en conséquence de leur comportement alimentaire et leurs caractéristiques physiologiques différents. Quel que soit le site, les poissons présentaient des concentrations totales significativement plus élevées que les invertébrés, en lien avec leur position de prédateurs supérieurs au sein des réseaux trophiques considérés.

Dans le cadre de l'étude sur le bassin du Rhône, il s'agissait d'évaluer la variabilité spatiale des facteurs d'amplification trophique (TMF). Une attention particulière a été portée sur la méthodologie employée pour la détermination des TMF afin de limiter les biais qui peuvent survenir. L'analyse des PFAS chez le poisson n'était pas systématiquement réalisée dans l'organisme entier mais plutôt dans les filets. Des facteurs correctifs permettant de rapporter les concentrations dans le muscle à la concentration dans l'organisme entier ont été déterminés chez le barbeau *B. barbuis* et le chevaine *S. cephalus*. Une relation linéaire entre les concentrations mesurées dans le filet et celles calculées dans les mêmes organismes entiers avait été montrée pour la plupart des PFAS étudiés. De plus, la considération des données censurées (<LOD) a été prise en compte dans le modèle de régression linéaire permettant de décrire la relation de la concentration logarithmique en fonction du niveau trophique, en utilisant une approche de régression sur les rangs (fonction *cenken* du package NADA). La variabilité interspécifique a également été considérée par le biais d'un modèle linéaire mixte (glmm) tenant compte également des valeurs censurées (fonction *lme* du package LMEC). Finalement, le modèle glmm semblait être le plus approprié pour cette étude en raison de la différence élevée du nombre d'échantillons entre les espèces de poissons (n = 5-10) et espèces d'invertébrés (n = 1-3) sur chacun des sites, ce qui tendait à donner plus de poids aux poissons et à surestimer la valeur du TMF en utilisant une régression linéaire non pondérée par la variable taxonomique. Ainsi, des TMF > 1 ont été obtenus à l'aide du modèle glmm pour les C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, le PFOS et le PFDS, indiquant leur bioamplification sur les 5 sites (Figure 59). Pour ces composés, les valeurs de TMF variaient de 1 à 14.9 en fonction du site, mais plus de 80 % d'entre elles étaient comprises entre 1 et 4 indiquant une faible variabilité dans la mesure où les réseaux trophiques en milieu lotique sont reconnus peu stables. Cependant, cette variabilité peut compromettre l'utilisation du TMF tel qu'il est actuellement calculé pour prédire le dépassement des NQE<sub>biote</sub> dans une approche graduée.

Dans le cadre de l'étude sur l'Orge (PIREN-Seine), l'approche TMF a été élargie aux composés « d'intérêt plus émergent » tels que les FTSA et diPAP, en utilisant le modèle *glmm* précédemment mentionné. Sur l'ensemble du jeu de données (n = 41) obtenus sur ce site, les facteurs d'amplification trophique se sont révélés significativement supérieurs à 1 pour les C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> PFCA, les C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> PFSA, le FOSA, N-MeFOSAA et le N-EtFOSAA mais aussi les 8:2 et 10:2 FTSA et le 6 :2 diPAP pour lesquels aucune

valeur de TMF n'avait été rapportée (valeurs indiquées en violet sur la Figure 59). Notons des valeurs croissantes de TMF avec la longueur de la chaîne perfluoroalkylée sur ce site. Les valeurs de TMF obtenues sur l'Orge sont comparables à celles rapportées sur le bassin Rhône-Méditerranée.

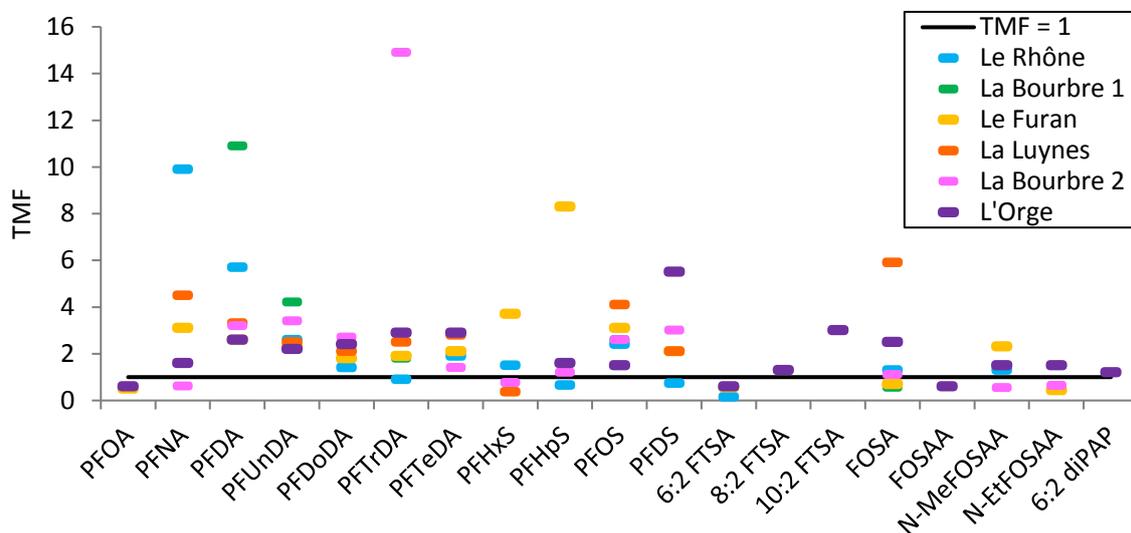


Figure 59 : Valeurs de TMF des PFAS sur les 6 sites étudiés obtenues avec le modèle glmm

Les sulfonamides perfluoroalkylés, les FTSA et les PAPs sont susceptibles d'être métabolisés par les poissons pour donner des PFAA. Sur l'Orge, le rapport précurseurs de PFCA/PFCA diminuait significativement avec le niveau trophique indiquant une probable contribution des précurseurs de PFCA dans la bioamplification de ces derniers (Figure 60). Notons une variabilité interindividuelle élevée de ce rapport chez le poisson. La tendance était moins marquée pour les précurseurs du PFOS que ce soit sur ce site où sur celui du Rhône et de la Luynes. La contribution des précurseurs dans la bioamplification des PFAA est néanmoins difficile à quantifier par manque de données sur leur métabolisation par les organismes aquatiques et notamment sur les cinétiques de dégradation et taux de conversion en PFAA.

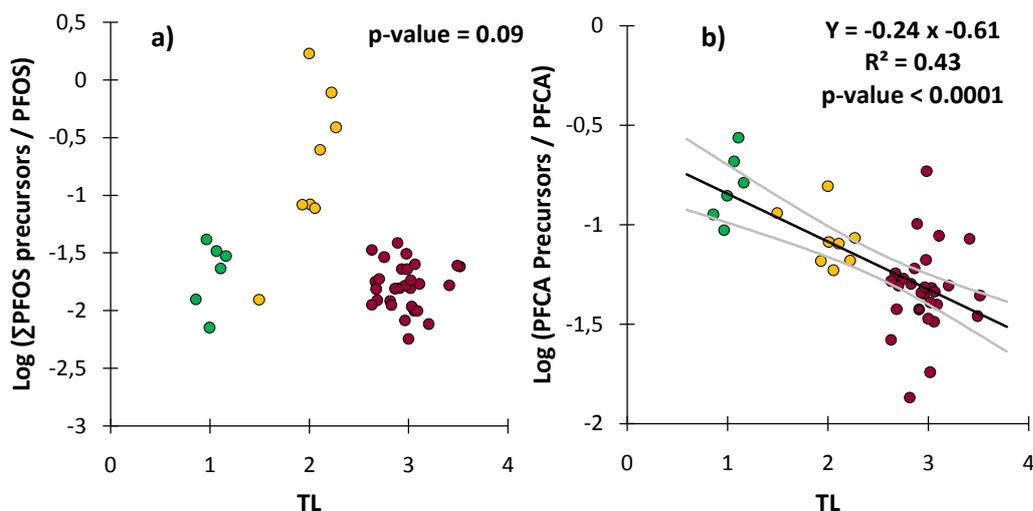
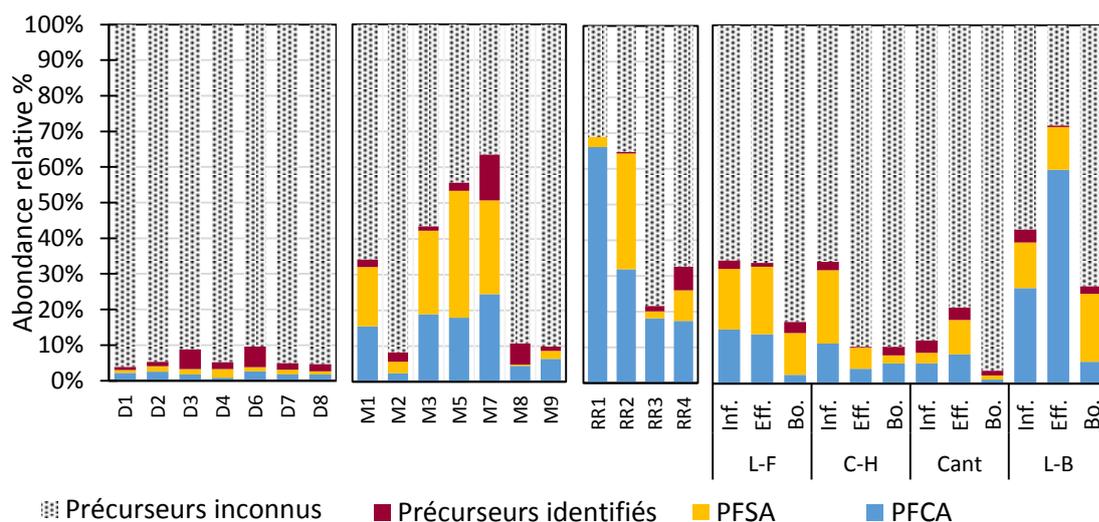


Figure 60 : Rapport précurseurs/produits de dégradation en fonction du niveau trophique (cas de l'Orge). Les points verts, jaunes et rouges correspondent au groupe biofilm/litière/macrophyte, invertébrés et poissons respectivement.

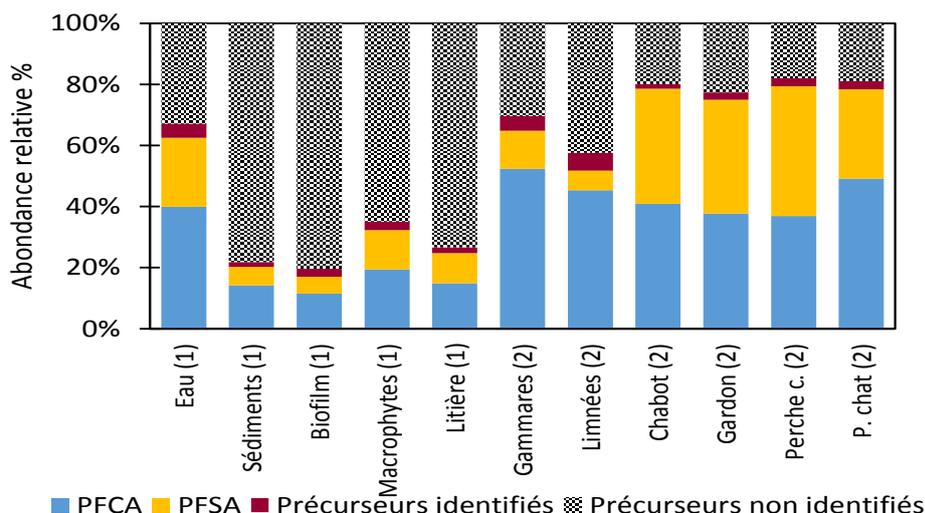
## 5. Présence de précurseurs de PFAA non identifiés

L'application de la méthode TOP aux différentes matrices du réseau (eaux usées domestiques et mixtes, eaux pluviales) et de STEU s'est avérée être une démarche prometteuse en mettant en évidence la présence de précurseurs de  $C_4$ - $C_{12}$  PFAA non identifiés dans des proportions molaires allant de 30 à 98 % de la  $\Sigma$ PFAS (Figure 61). Les proportions en précurseurs non identifiés les plus élevées ont été observées dans les eaux usées domestiques ce qui suggère que les PFAS étudiés en analyse ciblée ne sont pas nécessairement les composés majoritairement utilisés dans les produits manufacturés courants. Les proportions les plus faibles étaient globalement observées dans les eaux de ruissellements, ce qui pourrait être la conséquence du vieillissement des produits appliqués sur les surfaces d'extérieurs et la dégradation des précurseurs initialement présents avec le temps. Des proportions comparables en entrée (57-88 %) et sortie (30-90 %) de STEU suggèrent que certains de ces composés sont également réfractaires aux filières de traitements des eaux usées ou transformés en d'autres précurseurs de PFAA non caractérisés. Ainsi les apports et rejets en PFAS par les STEU de la métropole de Bordeaux estimés précédemment à 0.4-10 g/j pourraient être revus à la hausse par plus d'un facteur 3.



**Figure 61 : Proportion des précurseurs inconnus dans les eaux du réseau d’assainissement et en station d’épuration. Les échantillons « D », « M » et « RR » font références aux eaux usées domestiques, eaux usées mixtes et eaux de ruissellement. Inf, eff et bo correspondent à entrée, sortie et boues de STEU (L-F = Louis Fargue, C-H = Clos de Hilde, Cant = Cantinolle et L-B= Lille- Blanquefort).**

Dans le cadre de l’étude sur l’Orge, nous nous sommes intéressés à évaluer l’exposition des organismes à ces précurseurs de PFAA non identifiés et leur devenir au sein du réseau trophique. Ainsi, la méthode TOP a également été appliquée à l’eau de rivière, aux sédiments, à la litière et à certains échantillons de biote représentatif de différents maillons trophiques (Figure 62). Les résultats révèlent à nouveau la présence de proportions élevées et décroissantes des précurseurs de PFAA des sédiments/biofilm/litière (64-80 % de la concentration molaire totale) aux invertébrés (28-54 %) puis aux poissons (15-26 %). Ces résultats suggèrent à la fois que certains précurseurs de PFAA sont accumulés par les organismes aquatiques mais également qu’ils pourraient contribuer à la bioamplification apparente des PFAA le long du réseau trophique. La proportion en précurseurs de PFAA plus élevés dans le biofilm et les sédiments que chez les invertébrés peut révéler deux choses : soit certains précurseurs ne sont pas biodisponibles, soit ils sont métabolisés ou éliminés par les invertébrés. Auquel cas les premiers maillons de la chaîne trophique semblent jouer un rôle déterminant dans le transfert du compartiment abiotique au compartiment biotique. Dans l’eau de l’Orge, la proportion de précurseurs inconnus (37 %) est globalement plus faible que celles observées dans les effluents des STEU bordelaises (> 60 %) ce qui peut être lié à des usages différents sur les deux métropoles et/ou à une dégradation des certains précurseurs non identifiés une fois introduits dans les rivières.



**Figure 62 : Proportions molaires en PFCA, PFSA et de leurs précurseurs identifiés et non identifiés dans les échantillons de l'Orge.**

Enfin, l'évaluation du profil des PFCA formés donne une idée du profil des précurseurs de PFAA en terme de longueur de chaîne perfluoroalkylée. Quel que soit la matrice oxydée, aucune augmentation significative des C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> PFCA n'a été observée ce qui suggère que les produits à base de PFAS ne contiennent pas de composés présentant une chaîne perfluoroalkylée à plus de 12 atomes de carbone perfluorés. La comparaison des profils des PFCA formés en réseau d'assainissement et STEU révélait différentes tendances bien qu'une variabilité élevée était observée entre les différents échantillons d'un même type de matrice. Par exemple, les proportions des C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> sont en moyenne plus importantes dans les eaux usées mixtes, les eaux de ruissellements et les effluents de STEU alors que les eaux usées domestiques, les influents de STEU et les boues présentaient des profils plus marqués en C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>. Ces résultats suggèrent que les molécules non identifiées utilisées dans les produits courants ne sont pas identiques à celles utilisées pour des usages industriels et que leur devenir en STEU est certainement régi par la longueur de la chaîne perfluoroalkylée. Une variabilité élevée a également été montrée entre les différents taxons de l'Orge. La proportion des précurseurs inconnus donnant des PFCA à moins de 6 atomes de carbone perfluorés est de manière globale plus élevée dans le biofilm et les macrophytes. Chez le chabot *Cottus gobio* et le gardon *Rutilus rutilus*, le profil des PFCA formés se démarque du profil observé chez le poisson chat *Ameiurus melas* et la perche commune *Perca fluviatilis* par une plus forte prédominance du C<sub>12</sub>. De manière globale, les composés à chaîne courte étaient moins prédominants que dans les matrices aqueuses en lien certainement avec un potentiel de bioaccumulation croissant avec la longueur de la chaîne perfluoroalkylée.



# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le risque environnemental lié aux substances chimiques anthropiques est devenu une préoccupation majeure pour la communauté scientifique. Les activités industrielles, agricoles et urbaines contribuent au déversement de plusieurs milliers de contaminants vers l'environnement et notamment les systèmes aquatiques, parmi lesquels certains sont rémanents et peuvent être transportés sur de longues distances. Bien que produits depuis plusieurs décennies, ce n'est que depuis le début des années 2000 que les tensio-actifs poly- et perfluoroalkylés sont identifiés comme tels, avec notamment l'entrée du perfluorooctane sulfonate (PFOS) dans la liste des polluants organiques persistants de la convention de Stockholm en 2009 (UNEP, 2009). Les PFAS peuvent être introduits directement dans les systèmes aquatiques via les effluents des stations d'épuration municipales et industrielles, les ruissellements, les retombées atmosphériques etc., mais également indirectement suite à la dégradation de PFAS moins persistants dans l'environnement. De manière générale, ces composés sont retrouvés à l'état de trace voire d'ultra-traces dans les compartiments environnementaux mais sont susceptibles de présenter un risque pour la santé des organismes vivants du fait de leur potentiel de bioaccumulation et de toxicité. Dans ce contexte, ces travaux de thèse avaient pour objectifs d'apporter des éléments de réponses au problème de contamination diffuse par les PFAS, depuis leur origine en réseau d'assainissement, leur introduction vers les systèmes aquatiques, leur présence dans l'environnement jusqu'à l'exposition des organismes.

La première partie de ce doctorat a consisté à optimiser une méthode d'échantillonnage passive et intégrative permettant de répondre plus favorablement à la demande de surveillance environnementale des PFAS dans les eaux de surfaces. L'optimisation de l'échantillonneur passif POCIS en laboratoire a mené à la sélection d'une nouvelle configuration couplant la phase échangeuse d'anions Strata X-AW (200 mg) aux membranes en Nylon (90 mm de diamètre et 0,1  $\mu\text{m}$  de taille de pores), permettant l'obtention de taux d'échantillonnage (0.08-0.3  $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$ ) pour 10 acides perfluoroalkylés. L'applicabilité de cette configuration a été étendue grâce à une calibration *in situ* à un total de 17 composés. Les taux d'échantillonnage étaient compris entre 0.04 et 0.22  $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$  pour une période optimale de 5-8 jours et ont permis de quantifier, de manière correcte comparativement à l'échantillonnage ponctuel, les concentrations de 12 substances dans la Jalle d'Eysines.

Bien que des outils de surveillance des micropolluants dans les eaux de surface soient nécessaires, la réduction des rejets de ces contaminants tels que les PFAS est un enjeu d'autant plus majeur. Les travaux réalisés sur la métropole bordelaise dans le cadre du projet REGARD présentaient une approche originale de caractérisation des rejets urbains en amont des stations d'épuration des eaux usées afin de remonter aux sources. Ceci a permis de dissocier les apports en PFAS domestiques des apports industriels et commerciaux. Ainsi, 23 PFAS incluant des  $\text{C}_4\text{-C}_{14}$  PFAA, les 6:2, 8:2 et 10:2 FTSA, le FOSA, le FOSAA et ses dérivés N-alkylés, ainsi que le 6:2 diPAP ont été détectés dans les eaux du réseau d'assainissement de la métropole de Bordeaux. Les concentrations totales sont de l'ordre du

## Conclusion et perspectives

ng.L<sup>-1</sup> à plusieurs centaines de ng.L<sup>-1</sup>. À noter que le PFOS étaient systématiquement détectés et fréquemment prédominant malgré des usages restreints. L'impact des activités industrielles, notamment sur les niveaux en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> PFCA, en PFSA et FTSA a également été montré, particulièrement dans la zone portuaire. Quant au 6:2 diPAP, il pourrait être utilisé comme traceur de rejets domestiques. Ces profils ont ensuite été comparés à ceux observés en station d'épuration par une analyse en composante principale, ce qui a permis d'identifier les apports industriels et commerciaux comme prédominants dans le réseau d'assainissement de la métropole. Néanmoins, il se pourrait que des phénomènes de dégradation au cours de l'acheminement des eaux aient un impact sur les profils observés. Ajouté à cela, les eaux de ruissellement urbain en provenance de la zone aéroportuaire et de zones commerciales ont été identifiées comme vecteurs majeurs de contamination (dizaines-centaines de ng.L<sup>-1</sup>). En conséquence, les flux totaux vers les 4 principales STEU de l'agglomération, estimés à quelques centaines de mg.j<sup>-1</sup> voire plusieurs g.j<sup>-1</sup>, pourraient être revus à la hausse par temps de pluies. Les PFAS se montrent réfractaires aux filières conventionnelles des traitements des eaux usées qui ne permettent pas leur élimination significative des effluents. Néanmoins les plus hydrophobes sont partiellement voire totalement éliminés vers les boues. Dans la continuité, l'étude sur la Jalle d'Eysines a permis de mettre en évidence l'influence des rejets d'une station d'épuration et de l'exutoire des eaux de ruissellements en provenance de la rocade autoroutière et de l'aéroport de Bordeaux Métropole. Les apports annuels en PFAS vers la Jalle d'Eysines ont été estimés à 0,4 g pour l'effluent de STEU par temps sec et 0,4 et 0,6 kg pour l'exutoire pluvial par temps sec et temps de pluie respectivement sur l'année 2016. Ainsi, l'effort de réduction des rejets en micropolluants vers cette rivière doit être mené au niveau des deux infrastructures.

L'occurrence des PFAS dans les réseaux trophiques de systèmes lotiques français fortement anthropisés a été démontrée à travers l'étude sur le bassin Rhone-Méditerranée et sur l'Orge. Le PFOS était de nouveau systématiquement retrouvé à des concentrations supérieures à la NQE<sub>biote</sub> chez le poisson (9.1 µg.kg<sup>-1</sup>). Les PFCA à chaîne longue (C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>) et le FOSA étaient retrouvés dans plus de 90 % des échantillons. La ΣPFAS étaient de l'ordre du ng.g<sup>-1</sup> à quelques µg.g<sup>-1</sup> de poids frais dans les organismes entiers en fonction de l'espèce et du site, les niveaux les plus élevés ont été retrouvés chez le barbeau *B. barbus* du Rhône en conséquence de l'impact de l'effluent d'une industrie fluorochimique. Les organismes du Rhône présentaient ainsi un profil atypique dominé par le PFUnDA et le PFTrDA à plus de 80 %, tandis que le PFOS est plus généralement majoritaire sur les autres sites. Les poissons présentaient systématiquement des niveaux moyens de contamination en PFAS supérieurs à ceux des invertébrés en lien avec leur position trophique plus élevée. Sur chacun des sites, l'effort d'échantillonnage a permis d'évaluer pour la première fois l'amplification trophique des PFAS en milieu lotique à travers le calcul des TMF. Les valeurs censurées et la variabilité du nombre d'échantillons entre les différents taxons ont été considérées dans la régression linéaire du logarithme de la concentration (exprimée dans l'organisme entier), en fonction du niveau trophique grâce au modèle *glimm* (Munoz et al., 2017). Ainsi, la bioamplification du PFOS et des C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> PFCA était systématiquement indiquait par des valeurs de TMF > 1 et principalement comprises entre 1 et 4 montrant une variabilité spatiale modérée. Pour d'autres composés tels que le PFNA, le PFHxS, le

## *Conclusion et perspectives*

PFHpS et les dérivés sulfonamides perfluorooctanes, les conclusions sont plus variables en fonction du site. L'ajout de PFAS d'intérêt émergent pour les travaux sur l'Orge a permis de mettre en évidence la présence du 10:2 FTSA, du 8:2 FTSA et du 6:2 diPAP dans 100, 98 et 59 % des échantillons biotiques, et leur bioamplification à travers des valeurs de TMF de 3, 1,3 et 1,2, respectivement.

Enfin la grande originalité de ces travaux a été d'évaluer la présence de précurseurs de PFAA dans tous les types de matrices étudiés (eaux du réseau d'assainissement, effluents et boues de STEU, eau de rivière, sédiments et biote) grâce à la méthode d'oxydation au persulfate (TOP) développée par Houtz et Sedlak (2012). La présence de précurseurs de PFAA non identifiés a été révélée dans tous les échantillons. Leur proportion molaire par rapport à la  $\Sigma$ PFAS varie entre 19 et 98 % selon la matrice. Les proportions les plus élevées étaient retrouvées dans les eaux usées domestiques indiquant que les PFAS classiquement étudiés ne sont pas les plus majoritairement utilisés dans les produits à usage courant. Des proportions décroissantes étaient observées des sédiments/biofilms aux invertébrés puis aux poissons de l'Orge suggérant que certains précurseurs ne sont pas biodisponibles ou bioaccumulés ou qu'ils sont biotransformés le long de la chaîne trophique.

Pour poursuivre les travaux de caractérisation des rejets urbains, la méthode TOP ayant mis en évidence des proportions élevées de précurseurs de PFAA non identifiés en réseau d'assainissement et notamment dans les eaux usées domestiques, la liste des PFAS étudiés pourrait être étendue à des homologues mono, di et tri PAP puisque ces composés sont généralement utilisés en mélange dans les emballages alimentaires (Eriksson et al., 2017a). Ces ajouts nécessiteront certainement d'optimiser le protocole d'extraction des matrices aqueuses et l'achat de nouveaux standards marqués par un isotope stable. L'identification des substances émises reste un enjeu essentiel puisqu'elles constituent à plus ou moins long terme des sources indirectes de PFAA, contaminants persistants dans l'environnement. La spectrométrie haute résolution peut être une solution intéressante pour évaluer le type de structures chimiques présentes dans les effluents urbains. Elle permet en effet d'attribuer des formules moléculaires aux ions formés par ionisation chimique et la structure peut être élucidée à l'aide des spectres de dissociation. En amont de l'analyse haute résolution, il est également possible de séparer les PFAS anioniques des PFAS neutres et cationiques en jouant sur la nature de la phase d'extraction et sur le pH des solvants d'élution comme proposé par D'Agostino et Mabury, (2014) pour l'identification des PFAS présents dans les nouvelles formulations de mousses anti-incendie. Cette approche pourrait également être élargie à des eaux de ruissellements urbains tels que celles des zones aéroportuaires pour lesquelles des niveaux élevés en PFAS sont généralement observés. La méthode TOP permettrait en amont d'évaluer la présence de précurseurs de PFAA non identifiés.

La dégradation des précurseurs de PFAA identifiés et non identifiés a été suspectée aussi bien dans les réseaux d'assainissement, en station d'épuration ou le long des réseaux trophiques. Cependant, leur contribution dans les apports et la bioamplification apparente des PFAA est difficilement quantifiée en raison du manque de connaissance sur leurs cinétiques de dégradation et des taux de conversion en PFAA dans les différents compartiments. Ainsi, il serait intéressant de mener des tests de dégradation dans les eaux usées en laboratoire (en microcosme), en suivant les concentrations des précurseurs et

## Conclusion et perspectives

leurs produits de dégradation potentiels sur des pas de temps rapprochés (toutes les heures pendant 24 ou 48 h par exemple) pour simuler l'acheminement des eaux usées vers la STEU. Des expérimentations visant à étudier les voies métaboliques des PFAS d'intérêt émergent suspectés comme étant des précurseurs de PFAA pourrait être envisagés sur des espèces de laboratoire connues.

L'occurrence et les niveaux des PFAS classiquement étudiés et ceux d'intérêt émergent montre l'intérêt de poursuivre le suivi de l'ensemble des composés dans les systèmes lotiques. Des outils comme l'échantillonneur passif X-AW/Nylon pourraient être une option pour le suivi des concentrations en PFAS dans les eaux de surface et confirmer ou non l'effet saisonnalité par exemple. Néanmoins, le champ d'application de cet échantillonneur doit être défini plus finement par le biais de comparaison avec l'échantillonnage ponctuel ou automatisée dans différents systèmes lotiques, puisque les conditions environnementales peuvent modifier les taux d'échantillonnage. L'influence de ces paramètres environnementaux tels que la vitesse d'écoulement de l'eau, la température et le pH pourrait être évaluée séparément en conditions contrôlées. La durée optimale d'application de l'outil pourrait également être allongée en augmentant le rapport quantité de phase / aire de surface exposée. En effet, durant ces travaux de thèse au sein de l'équipe LPTC du laboratoire EPOC, A. Belles a montré que le domaine de linéarité de l'accumulation de pesticides et produits pharmaceutiques était allongé avec des POCIS miniaturisés.

En ce qui concerne le suivi des concentrations dans le compartiment biotique, la finalité du projet ONEMA-38 consistait à évaluer l'applicabilité du TMF comme outil prédictif du dépassement des  $NQE_{\text{biote}}$  chez le poisson dans le cadre d'une évaluation graduée. La biotransformation des précurseurs dans les réseaux trophiques pourrait remettre en cause la fiabilité du facteur d'amplification trophique. Il semble essentiel de définir les limites de ce modèle pour *in fine* proposer son champ d'application. Il est également nécessaire de poursuivre les études sur les facteurs qui peuvent influencer les valeurs de TMF : le rôle des maillons à la base du réseau trophique, les propriétés intrinsèques des molécules, les taux de biotransformation (Mackay et al., 2016). Ces facteurs pourraient être pris en compte dans le modèle TMF pour renforcer sa fiabilité.





# ANNEXES

<i>Annexes – Publication n° 1.....</i>	<b>297</b>
<i>Annexes – Publication n° 2.....</i>	<b>309</b>
<i>Annexes – Publication n° 3.....</i>	<b>327</b>
<i>Annexes – Publication n° 4.....</i>	<b>347</b>
<i>Annexes – Publication n° 5.....</i>	<b>367</b>



**SUPPORTING INFORMATION**

**Publication °1: Development and optimisation of a Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) for the poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) analysis in water: laboratory and *in situ* experiments**

Caroline Simonnet-Laprade<sup>1</sup>, Gabriel Munoz<sup>1</sup>, Nathalie Tapie<sup>1</sup>, Patrick Pardon<sup>2</sup>, Pierre Labadie<sup>2</sup>, Hélène Budzinski<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>2</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

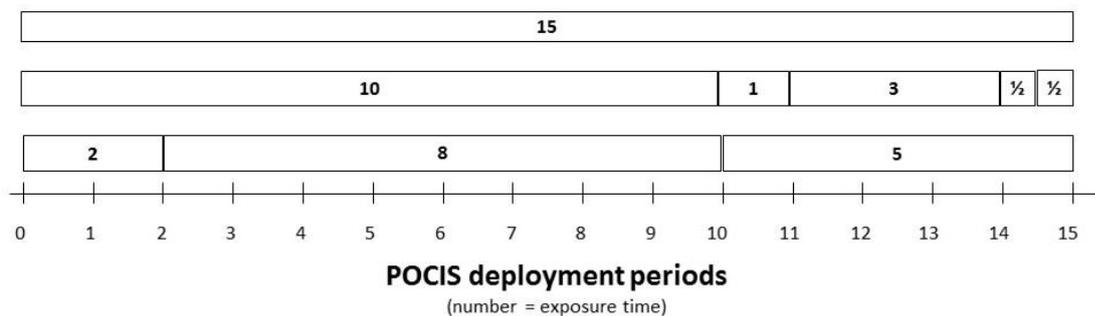
\* helene.budzinski@u-bordeaux.fr

**SI.1. Standards and analytical performance****Table S1: Details of PFAS molecules targeted in this study**

Acronym	Name	Molecular formula	Molecular Weight
PFBA	perfluoro-n-butanoic acid	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COOH	214
PFPeA	perfluoro-n-pentanoic acid	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> COOH	264
PFHxA	perfluoro-n-hexanoic acid	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> COOH	314
PFHpA	perfluoro-n-heptanoic acid	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> COOH	364
PFOA	perfluoro-n-octanoic acid	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH	414
PFNA	perfluoro-n-nonanoic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH	464
PFDA	perfluoro-n-decanoic acid	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> COOH	514
PFUnDA	perfluoro-n-undecanoic acid	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> COOH	564
PFDoDA	perfluoro-n-dodecanoic acid	C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> COOH	614
PFTTrDA	perfluoro-n-tridecanoic acid	C <sub>12</sub> F <sub>25</sub> COOH	664
PFTeDA	perfluoro-n-tetradecanoic acid	C <sub>13</sub> F <sub>27</sub> COOH	714
PFBS	perfluoro-1-butanefluorosulfonic acid	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	300
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonic acid	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	400
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonic acid	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	450
L-PFOS	n-perfluoro-1-octanesulfonic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	500
Br-PFOS	cluster of branched PFOS isomers		500
PFDS	perfluoro-1-decanesulfonic acid	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> H	600
4:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorohexane sulfonate	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	328
6:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonate	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	428
8:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecane sulfonate	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	528
FOSA	perfluorooctane sulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	499
MeFOSA	N-methyl perfluorooctane sulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )H	513
EtFOSA	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )H	527
MeFOSAA	2-(N-methyl perfluorooctane sulfonamido) acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	571
EtFOSAA	2-(N-ethyl perfluorooctane sulfonamido) acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	585

**Table S2: List of internal standard and corresponding MRM transitions**

Acronym	IS compound	Quantification transition (m/z)
MPFBA	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFBA	217.0 → 172.0
MPFHxA	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA	314.9 → 269.9
MPFHpA	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHpA	367.0 → 322.0
MPFOA	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFOA	416.9 → 371.9
MPFDA	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDA	514.9 → 469.9
MPFUnDA	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFUnDA	565.0 → 520.0
MPFDoDA	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDoDA	615.0 → 570.0
MPFTeDA	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFTeDA	715.0 → 670.0
MPFHxS	Sodium [1,2,3- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> ] PFHxS	402.0 → 79.9
MPFOS	Sodium [1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS	502.9 → 79.9
M 6:2 FTS	Sodium [1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 62 FTSA	429.0 → 409.0
MFOSA	[1,2,3,4,5,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ]FOSA	505.9 → 77.9
d-N-MeFOSA	[ <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ]MeFOSA	514.9 → 168.9
d-N-EtFOSA	[ <sup>2</sup> H <sub>5</sub> ]EtFOSA	531.0 → 168.9
d-N-MeFOSAA	[ <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ]MeFOSAA	573.0 → 418.8



**Figure S1: POCIS deployment procedure during the laboratory experiment: each bar represents a triplicate (three triplicates were exposed at the same time per aquarium). The exposure time is expressed in days.**

**Table S3: Method of PFAS mass spectrometry acquisition and associated internal standard for the quantification**

Analyte	IS	Quantification (Q) transition (m/z)	Confirmation (C) transition (m/z)	Q/C	Fragmentor (V)	Collision Energy (V)
PFBA	MPFBA	213.0 → 168.9			380	4
PFPeA	MPFHxA	263.0 → 218.9			380	2
PFHxA	MPFHxA	313.0 → 268.9	313.0 → 118.9	3	380	2
PFHpA	MPFHpA	363.0 → 318.9	363.0 → 168.9	12	380	2
PFOA	MPFOA	413.0 → 368.9	413.0 → 168.9	29	380	4
PFNA	MPFOA	463.0 → 418.9	463.0 → 218.9	18	380	4
PFDA	MPFDA	513.0 → 468.9	513.0 → 268.9	13	380	4
PFUnDA	MPFUnDA	563.0 → 518.9	563.0 → 268.9	14	380	4
PFDoDA	MPFDoDA	613.0 → 568.9	613.0 → 168.9	13	380	4
PFTTrDA	MPFDoDA	663.0 → 618.9	663.0 → 369.0	6	380	4
PFTeDA	MPFTeA	712.9 → 668.8	712.9 → 419.0	5	380	8
PFBS	MPFHxS	298.9 → 79.9	298.9 → 98.9	38	380	36
PFHxS	MPFHxS	398.9 → 79.9	398.9 → 98.9	64	380	52
PFHpS	MPFOS	448.9 → 79.9	448.9 → 98.9	48	380	56
L-PFOS	MPFOS	498.9 → 79.9	498.9 → 98.9	74	380	60
PFDS	MPFOS	598.9 → 79.9	598.9 → 98.9	49	380	76
MeFOSAA	d-N-MeFOSAA	570.0 → 511.8	570.0 → 418.8	60	380	16
EtFOSAA	d-N-MeFOSAA	584.0 → 525.8	584.0 → 418.8	94	380	16
FOSA	MFOSA	497.9 → 77.9			380	7
MeFOSA	d-N-MeFOSA	512.0 → 168.9	512.0 → 218.9	69	380	28
EtFOSA	d-N-EtFOSA	526.0 → 168.9	526.0 → 218.9	74	380	28
4:2 FTSA	M6:2FTSA	327.0 → 306.9	326.97 → 80.5	21	380	20
6:2 FTSA	M6:2FTSA	427.0 → 406.8	427.0 → 79.9	40	380	20
8:2 FTSA	M6:2FTSA	527.0 → 506.9	527.0 → 80.9	28	380	28

**Table S4: PFAS levels in blanks in ng (mean ± standard deviation)**

Procedural blanks			
Matrix	Sorbent	Membranes	Natural Waters
Replicates	15	10	10
PFBA	nd	nd	nd
PFPeA	0.01 ± 0.01	0.07 ± 0.08	0.01 ± 0.02
PFHxA	nd	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.02
PFHpA	0.001 ± 0.005	0.00 ± 0.01	0.02 ± 0.01
L-PFOA	0.003 ± 0.01	0.00 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Br-PFOA	nd	nd	nd
PFNA	nd	nd	nd
PFDA	0.04 ± 0.005	0.03 ± 0.02	0.06 ± 0.01
PFUnDA	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.01
PFDoDA	0.002 ± 0.01	0.00 ± 0.01	nd
PFTTrDA	nd	nd	nd
PFTeDA	nd	nd	nd
PFBS	nd	nd	0.02 ± 0.01
L-PFHxS	0.002 ± 0.01	nd	0.01 ± 0.01
Br-PFHxS	nd	nd	nd
L-PFHpS	nd	nd	0.00 ± 0.00
Br-PFHpS	nd	nd	nd
L-PFOS	0.001 ± 0.005	nd	0.03 ± 0.04
Br-PFOS	0.000 ± 0.002	nd	0.02 ± 0.01
PFDS	nd	nd	nd
4:2 FTSA	nd	nd	nd
6:2 FTSA	0.008 ± 0.02	0.01 ± 0.01	nd
8:2 FTSA	nd	nd	nd
FOSA	0.001 ± 0.001	nd	0.02 ± 0.01
N-MeFOSA	nd	nd	nd
N-EtFOSA	nd	nd	nd
N-MeFOSAA	nd	nd	nd
N-EtFOSAA	nd	nd	nd

\*nd : below detection limit

**Table S5: PFAS amounts in POCIS controls (unexposed) for the laboratory and in situ experiments. The values correspond to the mean ± standard deviation.**

Matrix	POCIS controls (laboratory experiments)				POCIS controls ( <i>in situ</i> experiments)			
	Strata X-AW	Oasis HLB	PES	Nylon	Strata X-AW	Oasis HLB	PES	Nylon
Replicates	4	4	4	4	6	6	6	6
PFBA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01 ± 0,02	0,01 ± 0,02
PFPeA	nd	0,02 ± 0,04	nd	nd	0,00 ± 0,01	nd	nd	0,00 ± 0,01
PFHxA	nd	0,12 ± 0,30	0,01 ± 0,02	nd	nd	nd	0,01 ± 0,02	nd
PFHpA	nd	nd	0,05 ± 0,03	0,09 ± 0,07	nd	nd	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,05
L-PFOA	nd	nd	0,11 ± 0,04	0,10 ± 0,03	nd	nd	0,12 ± 0,05	0,06 ± 0,04
Br-PFOA	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
PFNA	nd	nd	0,00 ± 0,01	0,04 ± 0,04	nd	nd	0,00 ± 0,01	0,01 ± 0,02
PFDA	0,97 ± 0,97	nd	0,04 ± 0,05	0,03 ± 0,05	0,39 ± 0,50	0,01 ± 0,01	0,09 ± 0,05	0,04 ± 0,01
PFUnDA	1,56 ± 1,56	0,05 ± 0,13	0,02 ± 0,03	0,03 ± 0,03	0,81 ± 1,26	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,01
PFDoDA	nd	0,14 ± 0,23	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,01	nd	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,06	0,01 ± 0,01
PFTTrDA	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
PFTeDA	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
PFBS	NA	NA	NA	NA	0,01 ± 0,01	nd	nd	nd
L-PFHxS	nd	nd	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	nd	nd	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
Br-PFHxS	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
L-PFHpS	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Br-PFHpS	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
L-PFOS	nd	0,00 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	nd	nd	0,00 ± 0,01	0,01 ± 0,02
Br-PFOS	nd	0,04 ± 0,06	0,00 ± 0,01	0,01 ± 0,00	nd	nd	nd	0,01 ± 0,01
PFDS	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
4:2 FTSA	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
6:2 FTSA	NA	NA	NA	NA	nd	0,01 ± 0,01	nd	0,02 ± 0,02
8:2 FTSA	NA	NA	NA	NA	0,01 ± 0,01	nd	nd	0,04 ± 0,01
FOSA	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	0,01 ± 0,01
N-MeFOSA	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
N-EtFOSA	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
N-MeFOSAA	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd
N-EtFOSAA	NA	NA	NA	NA	nd	nd	nd	nd

\*nd : below the detection limit

\*\*NA : no analyzed in laboratory

**Table S6: Analytical recovery rates for PFAS extraction in sorbents, membranes and water**

Matrix	Recoveries (%)					
	Sorbent			Membranes		Natural Waters
	Oasis HLB	Strata X-AW	PSA	Nylon	PES	
Replicates	10	10	3	4	4	5
PFBA	91 ± 14	95 ± 17	97 ± 7	81 ± 2	71 ± 23	106 ± 4
PFPeA	99 ± 18	89 ± 15	113 ± 11	71 ± 7	96 ± 54	88 ± 3
PFHxA	89 ± 17	89 ± 14	103 ± 11	80 ± 7	75 ± 25	101 ± 4
PFHpA	85 ± 20	90 ± 15	98 ± 4	91 ± 5	73 ± 23	100 ± 8
PFOA	83 ± 20	86 ± 17	89 ± 9	81 ± 2	81 ± 29	99 ± 6
PFNA	86 ± 18	84 ± 14	93 ± 9	92 ± 5	87 ± 34	93 ± 3
PFDA	90 ± 23	85 ± 14	110 ± 23	76 ± 4	91 ± 40	101 ± 4
PFUnDA	91 ± 20	89 ± 19	95 ± 4	77 ± 7	96 ± 44	94 ± 2
PFDoDA	97 ± 16	83 ± 14	102 ± 9	64 ± 11	96 ± 49	96 ± 4
PFTrDA	97 ± 10	82 ± 11	94 ± 4	68 ± 11	95 ± 44	97 ± 5
PFTeDA	102 ± 12	81 ± 11	91 ± 8	69 ± 10	88 ± 36	101 ± 5
PFBS	120 ± 15	95 ± 9	103 ± 16	99 ± 11	46 ± 10	112 ± 4
PFHxS	110 ± 15	94 ± 12	113 ± 13	74 ± 7	47 ± 4	102 ± 5
PFHpS	110 ± 14	92 ± 9	101 ± 7	77 ± 7	51 ± 11	125 ± 9
PFOS	120 ± 25	96 ± 12	97 ± 5	77 ± 5	55 ± 12	103 ± 4
PFDS	126 ± 31	95 ± 14	105 ± 3	79 ± 5	57 ± 11	102 ± 4
4:2 FTSA	142 ± 16	120 ± 4	NA	NA	NA	NA
6:2 FTSA	94 ± 25	86 ± 12	99 ± 14	86 ± 7	65 ± 20	101 ± 4
8:2 FTSA	157 ± 18	141 ± 9	NA	NA	NA	NA
FOSA	85 ± 19	78 ± 21	104 ± 14	74 ± 6	73 ± 25	102 ± 3
N-MeFOSA	96 ± 15	87 ± 11	105 ± 16	71 ± 8	76 ± 15	101 ± 5
N-EtFOSA	96 ± 12	93 ± 12	107 ± 20	77 ± 2	81 ± 18	102 ± 4
N-MeFOSAA	124 ± 44	104 ± 40	91 ± 7	77 ± 5	94 ± 17	97 ± 4
N-EtFOSAA	106 ± 11	92 ± 9	99 ± 14	90 ± 5	86 ± 36	98 ± 6

NA : not available

Table S7: PFAS method detection limits.

Matrix	Water		Method LOD		Membranes	
	(ng.L <sup>-1</sup> )		(ng.mg <sup>-1</sup> )		(ng per pair of membranes)	
Deployment	Laboratory	Field	Laboratory	Field	Laboratory	Field
PFBA	54.60	0.19	0.04	0.27	0.18	0.05
PFPeA	5.99	0.08	0.01	0.04	0.17	0.01
PFHxA	14.88	0.06	0.01	0.03	0.06	0.03
PFHpA	22.74	0.04	0.02	0.07	0.17	0.04
L-PFOA	23.56	0.02	0.02	0.02	0.14	0.12
Br-PFOA	NA	0.03	NA	0.04	NA	-
PFNA	23.54	0.07	0.01	0.09	0.09	0.02
PFDA	25.15	0.02	0.01	0.01	0.15	0.12
PFUnDA	38.75	0.03	0.01	0.01	0.08	0.01
PFDoDA	30.61	0.05	0.004	0.04	0.06	0.10
PFTTrDA	NA	0.05	NA	0.07	NA	0.01
PFTeDA	NA	0.05	NA	0.08	NA	0.01
PFBS	NA	0.04	NA	0.02	NA	0.01
L-PFHxS	3.29	0.07	0.002	0.02	0.02	0.02
Br-PFHxS	NA	0.07	NA	0.02	NA	0.01
L-PFHpS	NA	0.03	NA	0.06	NA	0.01
Br-PFHpS	NA	0.05	NA	0.03	NA	0.00
L-PFOS	4.33	0.09	0.002	0.01	0.03	0.00
Br-PFOS	6.70	0.03	0.004	0.06	0.03	0.12
PFDS	NA	0.002	NA	0.01	NA	0.01
4:2 FTSA	NA	0.001	NA	0.04	NA	0.04
6:2 FTSA	NA	0.04	NA	0.02	NA	0.04
8:2 FTSA	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.04
FOSA	NA	0.02	NA	0.02	NA	0.01
N-MeFOSA	NA	0.04	NA	0.001	NA	0.01
N-EtFOSA	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.00
N-MeFOSAA	NA	0.03	NA	0.02	NA	0.01
N-EtFOSAA	NA	0.07	NA	0.05	NA	0.02

NA : not available

**SI.2. Supplementary results****Table S8: PFAS water and sorbent concentrations during the laboratory experiment designed to select relevant POCIS configurations.**

PFAS	Cw (ng/L)		Cs (µg/g)					
	Mean ± SD	CV (%)	X-AW/PES	HLB/PES	PSA/PES	X-AW/Nylon	HLB/Nylon	PSA/Nylon
PFBA	599.1 ± 69.3	12	0.32 ± 0.03	<LD	<LD	0.43 ± 0.02	<LD	<LD
PFPeA	236.2 ± 56.6	24	0.77 ± 0.23	0.33 ± 0.05	0.01 ± 0.00	0.78 ± 0.10	0.35 ± 0.03	<LD
PFHxA	442.2 ± 77.6	18	2.71 ± 0.82	2.22 ± 0.44	<LD	2.75 ± 0.45	1.95 ± 0.14	<LD
PFHpA	175.0 ± 41.9	24	1.21 ± 0.29	1.14 ± 0.31	<LD	1.63 ± 0.22	1.14 ± 0.04	<LD
PFOA	143.6 ± 71.2	50	1.01 ± 0.24	0.98 ± 0.29	<LD	1.16 ± 0.16	0.91 ± 0.09	<LD
PFNA	64.2 ± 55.4	86	0.72 ± 0.16	0.69 ± 0.19	0.02 ± 0.00	0.53 ± 0.09	0.40 ± 0.03	<LD
PFDA	52.7 ± 51.9	98	0.39 ± 0.06	0.35 ± 0.12	<LD	0.15 ± 0.02	0.13 ± 0.01	<LD
PFUnDA	77.5 ± 95.3	123	0.18 ± 0.04	0.17 ± 0.03	<LD	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.02	<LD
PFDoDA	<LD		0.01 ± 0.00	0.03 ± 0.02	<LD	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.01 ± 0.00
PFHxS	99.4 ± 39.1	39	0.79 ± 0.20	0.71 ± 0.19	0.003 ± 0.000	1.40 ± 0.08	1.10 ± 0.04	<LD
L-PFOS	67.5 ± 43.2	64	0.09 ± 0.04	0.08 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.21 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.003 ± 0.00
Br-PFOS	64.0 ± 36.6	57	0.07 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.13 ± 0.02	0.13 ± 0.01	<LD

**Table S9: Mean PFAS concentrations in water (Cw) and in sorbent (Cs) on the 15 days of laboratory calibration. The average of water concentration was calculated with the samplers collected each day during 15 days. Errors correspond to the standard deviation on the replicates.**

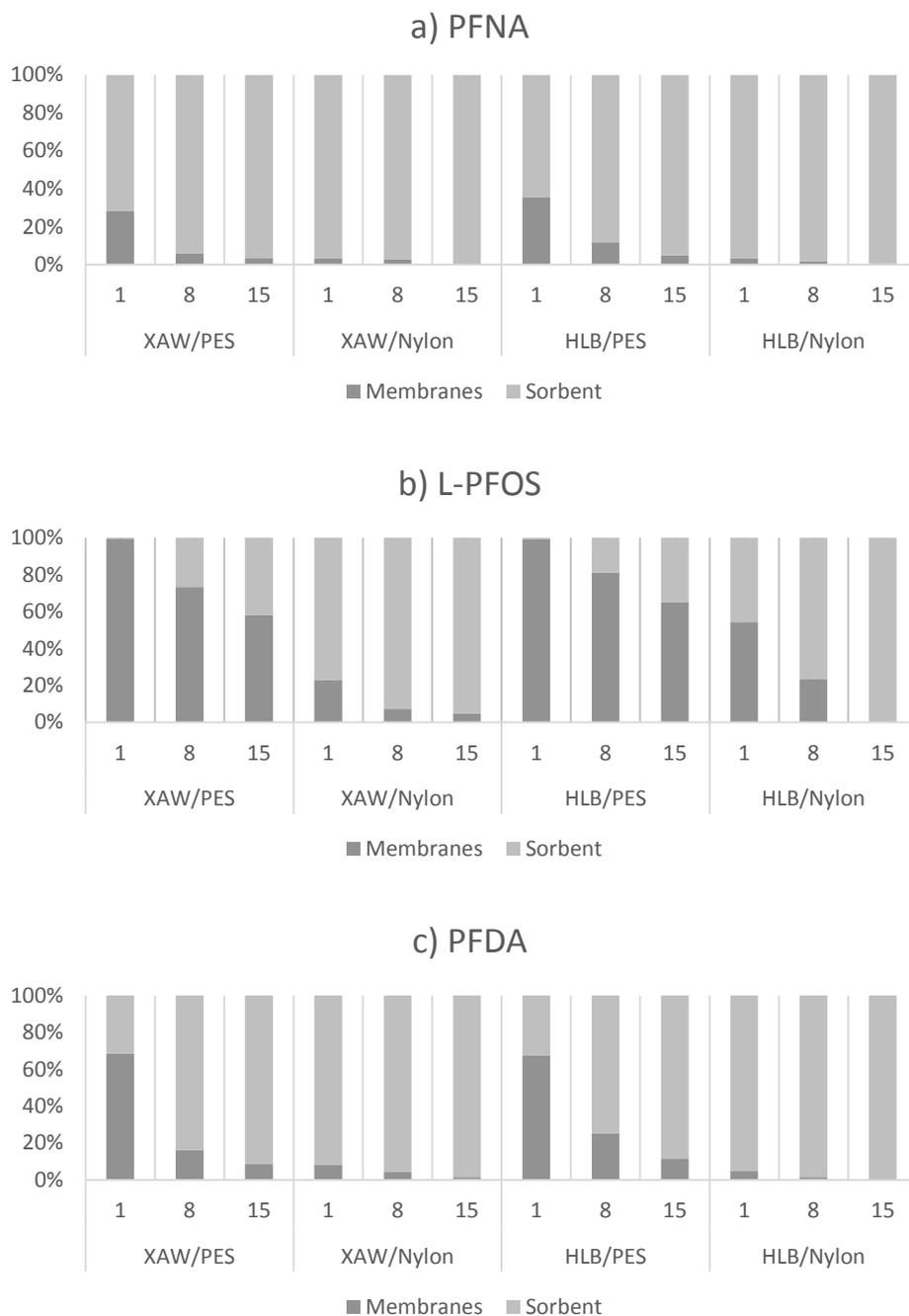
Sampler	Aquarium 1		Aquarium 2		Aquarium 3		Aquarium 4	
	Strata X-AW/PES		Strata X-AW/Nylon		Oasis HLB/PES		Oasis HLB/Nylon	
	Cw	Cs (T15)	Cw	Cs (T15)	Cw	Cs (T15)	Cw	Cs (T15)
n	16	3	16	3	16	3	16	3
PFBA	372 ± 67	0.1 ± 0.04	390 ± 44	0.1 ± 0.03	463 ± 70	<LD	450 ± 73	<LD
PFPeA	95 ± 46	1.1 ± 0.1	114 ± 38	0.9 ± 0.04	140 ± 42	0.3 ± 0.03	141 ± 52	0.3 ± 0.01
PFHxA	315 ± 46	3.9 ± 0.2	378 ± 44	2.9 ± 0.3	396 ± 62	3.8 ± 0.8	410 ± 62	2.5 ± 0.1
PFHpA	238 ± 46	3.7 ± 0.3	250 ± 49	1.9 ± 0.2	258 ± 63	3.2 ± 0.4	272 ± 52	1.9 ± 0.1
PFOA	201 ± 82	4.0 ± 0.2	180 ± 83	1.7 ± 0.2	147 ± 59	2.6 ± 0.2	187 ± 80	1.5 ± 0.1
PFNA	323 ± 167	5.8 ± 0.3	240 ± 134	2.0 ± 0.2	202 ± 131	2.7 ± 0.2	238 ± 121	1.9 ± 0.05
PFDA	231 ± 146	2.6 ± 0.1	159 ± 127	0.9 ± 0.1	96 ± 54	0.9 ± 0.1	121 ± 97	0.8 ± 0.03
PFHxS	185 ± 75	5.6 ± 0.3	170 ± 76	2.9 ± 0.2	131 ± 40	3.7 ± 0.4	167 ± 74	2.4 ± 0.04
L-PFOS	198 ± 134	2.7 ± 0.2	151 ± 132	1.8 ± 0.1	69 ± 42	1.0 ± 0.1	108 ± 75	1.6 ± 0.1
Br-PFOS	135 ± 98	1.9 ± 0.2	103 ± 79	1.0 ± 0.1	60 ± 28	0.7 ± 0.1	84 ± 54	0.9 ± 0.04

**Table S10: PFAS amounts in membranes (mean  $\pm$  SD) after 1, 8 and 15 days of exposure in controlled conditions (laboratory calibration). The both membranes of each POCIS were analyzed together. The quantities shall be expressed in ng per pair of membranes.**

Sampler	Qm (X-AW/PES)			Qm (X-AW/Nylon)			Qm (HLB/PES)			Qm (HLB/Nylon)		
	1	8	15	1	8	15	1	8	15	1	8	15
Exposure Time												
PFBA	0.4 $\pm$ 0.0	0.6 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.0	0.4 $\pm$ 0.1	0.4 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.2	0.7 $\pm$ 0.2	0.7 $\pm$ 0.2	0.3 $\pm$ 0.0	0.3 $\pm$ 0.1	0.1 $\pm$ 0.1
PFPeA	0.4 $\pm$ 0.1	1.0 $\pm$ 0.2	0.8 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.2	0.9 $\pm$ 0.6	0.3 $\pm$ 0.2	0.4 $\pm$ 0.1	1.0 $\pm$ 0.1	1.0 $\pm$ 0.2	0.1 $\pm$ 0.0	0.5 $\pm$ 0.4	0.2 $\pm$ 0.0
PFHxA	2.1 $\pm$ 0.3	6.7 $\pm$ 1.6	3.7 $\pm$ 0.5	1.1 $\pm$ 0.3	3.8 $\pm$ 2.0	1.6 $\pm$ 0.7	2.2 $\pm$ 0.4	5.3 $\pm$ 1.5	6.5 $\pm$ 1.8	0.6 $\pm$ 0.1	3.0 $\pm$ 2.2	2.2 $\pm$ 0.2
PFHpA	2.0 $\pm$ 0.2	7.5 $\pm$ 1.5	4.1 $\pm$ 0.7	0.7 $\pm$ 0.2	2.9 $\pm$ 1.6	1.2 $\pm$ 0.6	2.7 $\pm$ 0.5	4.8 $\pm$ 0.4	5.6 $\pm$ 1.6	0.5 $\pm$ 0.1	2.5 $\pm$ 1.8	1.7 $\pm$ 0.2
PFOA	4.3 $\pm$ 0.3	13 $\pm$ 2	9.0 $\pm$ 1.2	0.9 $\pm$ 0.2	2.9 $\pm$ 1.2	1.1 $\pm$ 0.6	6.6 $\pm$ 0.5	7.4 $\pm$ 0.4	7.0 $\pm$ 1.2	0.6 $\pm$ 0.2	2.6 $\pm$ 2.0	1.9 $\pm$ 0.6
PFNA	20 $\pm$ 3	39 $\pm$ 8	36 $\pm$ 5	1.3 $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 1.4	2.2 $\pm$ 1.1	24 $\pm$ 1	25 $\pm$ 1	20.3 $\pm$ 5.7	1.8 $\pm$ 0.2	4.6 $\pm$ 2.9	3.4 $\pm$ 0.9
PFDA	16 $\pm$ 3	46 $\pm$ 5	41 $\pm$ 2	0.7 $\pm$ 0.1	2.2 $\pm$ 0.6	2.4 $\pm$ 1.2	17 $\pm$ 2	25 $\pm$ 3	18 $\pm$ 6.4	2.7 $\pm$ 0.2	2.9 $\pm$ 1.3	2.0 $\pm$ 0.6
PFHxS	78 $\pm$ 10	126 $\pm$ 15	133 $\pm$ 24	2.4 $\pm$ 0.1	5.5 $\pm$ 2.0	3.5 $\pm$ 1.7	103 $\pm$ 1	119 $\pm$ 6	104 $\pm$ 25	2.4 $\pm$ 0.1	5.5 $\pm$ 2.9	4.6 $\pm$ 0.7
L-PFOS	88 $\pm$ 19	532 $\pm$ 50	637 $\pm$ 82	6.5 $\pm$ 0.5	7.9 $\pm$ 2.2	15 $\pm$ 6	73 $\pm$ 5	353 $\pm$ 47	289 $\pm$ 72	24 $\pm$ 1	13 $\pm$ 4	8.8 $\pm$ 1.3
Br-PFOS	73 $\pm$ 19	608 $\pm$ 71	739 $\pm$ 85	3.0 $\pm$ 0.2	3.4 $\pm$ 0.9	5.7 $\pm$ 2.3	54 $\pm$ 4	378 $\pm$ 55	273 $\pm$ 81	9.4 $\pm$ 0.6	5.6 $\pm$ 2.0	3.7 $\pm$ 0.5
$\Sigma$ PFAS	311 $\pm$ 60	1494 $\pm$ 154	1719 $\pm$ 192	20 $\pm$ 1	39 $\pm$ 13	45 $\pm$ 18	316 $\pm$ 12	1004 $\pm$ 119	802 $\pm$ 210	54 $\pm$ 3	49 $\pm$ 21	33 $\pm$ 6

**Table S11: Average of PFAS quantities in PES and Nylon membranes ( $Q_m$ ) after 15 days of exposure expressed in ng per volume of membranes. The volume of membrane is calculated as described by Vermeirssen et al., 2012. For a diameter of 90 mm, and mean thickness of 130  $\mu$ m, the volume can be estimated at 825  $\mu$ L. Thus, the water-membrane partition coefficient is expressed in  $L_{\text{water}} \cdot L_{\text{membrane}}^{-1}$ .**

	PES		Nylon	
	$Q_m$	$K_{mw}$	$Q_m$	$K_{mw}$
PFBA	386	0.9 $\pm$ 0.2	141	0.3 $\pm$ 0.2
PFPeA	537	4.6 $\pm$ 0.8	208	1.7 $\pm$ 0.8
PFHxA	3097	8.6 $\pm$ 2.4	1583	4.0 $\pm$ 1.2
PFHpA	2946	11.8 $\pm$ 3.0	1215	4.6 $\pm$ 1.5
PFOA	4831	25.3 $\pm$ 3.8	1226	6.7 $\pm$ 3.0
PFNA	17110	60.1 $\pm$ 13.7	2287	9.6 $\pm$ 3.9
PFDA	17743	86.0 $\pm$ 27.1	1817	13.0 $\pm$ 4.8
PFHxS	71947	418 $\pm$ 80	3331	19.8 $\pm$ 6.4
L-PFOS	280538	1650 $\pm$ 420	9773	74.3 $\pm$ 22.5
Br-PFOS	306796	2438 $\pm$ 1042	3904	41.2 $\pm$ 12.9
$\Sigma$ PFAS	764016		32397	



**Figure S2: Membranes-Phase partition of PFNA (a), L-PFOS (b) and PFDA (c) at 1, 8 and 15 days according to the POCIS configuration.**



**INFORMATIONS SUPPLEMENTAIRES**

**Publication n°2 : Apports en PFAS dans le réseau d'assainissement de l'agglomération de Bordeaux : contribution élevée de précurseurs en PFAA non identifiés**

Caroline Simonnet-Laprade<sup>1</sup>, Pierre Labadie<sup>2</sup>, Patrick Pardon<sup>2</sup>, Hélène Budzinski<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>2</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

\* [helene.budzinski@u-bordeaux.fr](mailto:helene.budzinski@u-bordeaux.fr)

## IS1. Les échantillons

### IS1.1. Sites d'échantillonnage



Figure S1: Localisation de l'agglomération de Bordeaux sur la carte de la France

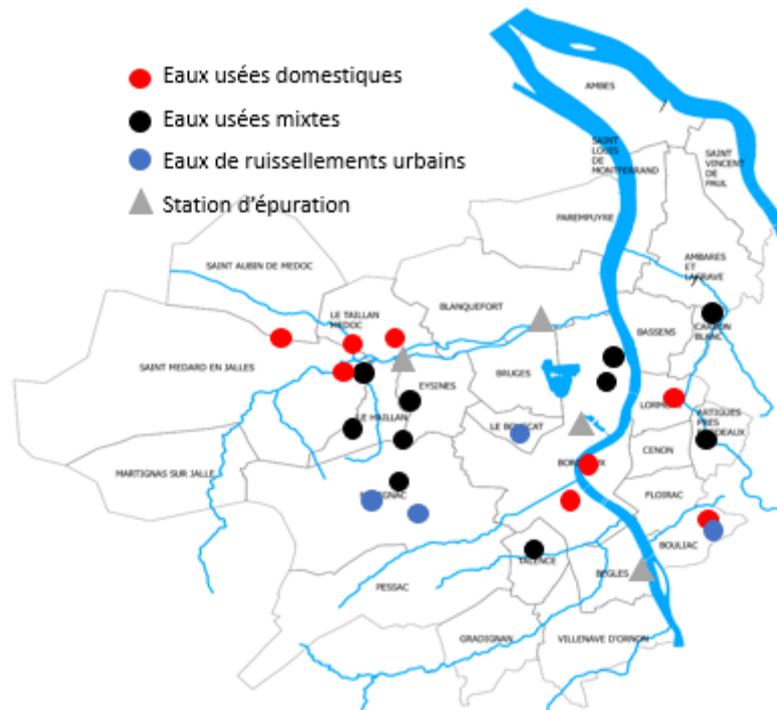


Figure S2: Localisation des sites de prélèvement sur l'agglomération de Bordeaux

IS1.2. Informations sur les échantillons

**Tableau S1 : Informations sur les échantillons collectés au sein du réseau d'assainissement. DOM = eaux usées domestiques, MIX = eaux usées mixtes, RR = eaux de ruissellements, MES = teneurs en matières en suspension. Pour les types de prélèvement : Moy-24h/T = échantillons composites de prélèvements asservis au temps sur 24h, Moy-24h/D = échantillons composites de prélèvement asservis au débit sur 24h et Moy-Pluie = échantillons composites de prélèvements asservis au débit sur la durée de la pluie.**

Code échantillon	Coordonnées GPS		Type de rejets	Date de prélèvement	Type de prélèvement	MES (g.L <sup>-1</sup> )
	X (Nord)	Y (Ouest)				
D1a	44°50'51.5"	0°33'51.4"	DOM	28/06/2015	Moy-24h/T	0,5
D2a	44°49'21.5"	0°29'43.5"	DOM	28/06/2015	Moy-24h/T	0,6
D3a	44°52'34.9"	0°31'09.8"	DOM	28/06/2015	Moy-24h/T	1,0
D4a	44°53'27.6"	0°41'42.2"	DOM	28/06/2015	Moy-24h/T	0,3
D5a	44°54'14.9"	0°40'10.2"	DOM	28/06/2015	Moy-24h/T	8,6
D6a	44°54'02.0"	0°41'51.7"	DOM	28/06/2015	Moy-24h/T	0,3
D7a	44°55'44.9"	0°45'19.8"	DOM	28/06/2015	Moy-24h/T	0,4
D8a	44°50'15.1"	0°34'10.8"	DOM	28/06/2015	Moy-24h/T	0,7
D1b	44°50'51.5"	0°33'51.4"	DOM	03/12/2015	Moy-24h/T	0,1
D2b	44°49'21.5"	0°29'43.5"	DOM	03/12/2015	Moy-24h/T	0,4
D3b	44°52'34.9"	0°31'09.8"	DOM	03/12/2015	Moy-24h/T	0,7
D4b	44°53'27.6"	0°41'42.2"	DOM	03/12/2015	Moy-24h/T	0,3
D5b	44°54'14.9"	0°40'10.2"	DOM	03/12/2015	Moy-24h/T	0,3
D6b	44°54'02.0"	0°41'51.7"	DOM	03/12/2015	Moy-24h/T	0,3
D7b	44°55'44.9"	0°45'19.8"	DOM	03/12/2015	Moy-24h/T	0,4
D8b	44°50'15.1"	0°34'10.8"	DOM	03/12/2015	Moy-24h/T	0,9
M1	44°51'27.3"	0°29'43.1"	MIX	09/06/2013	Moy-24h/D	0,3
M2	44°52'27.1"	0°39'37.8"	MIX	09/06/2013	Moy-24h/D	0,2
M3	44°53'44.5"	0°33'56.1"	MIX	12/06/2014	Moy-24h/D	0,6
M4	44°53'05.9"	0°33'00.4"	MIX	12/06/2014	Moy-24h/D	0,5
M5	44°51'52.7"	0°41'28.2"	MIX	16/10/2014	Moy-24h/D	0,6
M6	44°50'58.9"	0°40'13.1"	MIX	16/10/2014	Moy-24h/D	0,7
M7	44°50'15.7"	0°39'60.0"	MIX	16/10/2014	Moy-24h/D	0,4
M8	44°48'28.9"	0°35'37.8"	MIX	16/10/2015	Moy-24h/D	0,8
M9	44°54'45.2"	0°29'18.6"	MIX	15/10/2015	Moy-24h/D	0,5
M10	44°53'10.9"	0°41'18.6"	MIX	15/10/2015	Moy-24h/D	0,5
RR1	44°49'22.5"	0°29'41.8"	RR	07/02/2016	Moy-Pluie	0,005
RR2	44°49'41.8"	0°39'35.6"	RR	07/02/2016	Moy-Pluie	0,003
RR3	44°52'18.4"	0°36'57.4"	RR	07/02/2016	Moy-Pluie	0,002
RR4	44°49'58.4"	0°41'06.6"	RR	14/09/2016	Moy-24h	0,3

**Tableau S2 : Informations sur les échantillons collectés en STEU. Moy-24h/D = échantillon composite de prélèvements asservis au débit sur 24h, Moy-24h/D = échantillon composite de prélèvements réguliers pendant 2h.**

Code échantillon	STEU	Matrice	Date d'échantillonnage	Type de prélèvement	Débit (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )
Ai1	A	Entrée	03/03/2015	Moy-24h/D	124342
Ai2	A	Entrée	04/03/2015	Moy-24h/D	116494
Ai3	A	Entrée	05/03/2015	Moy-24h/D	110838
Ae1	A	Sortie	03/03/2015	Moy-24h/D	125276
Ae2	A	Sortie	04/03/2015	Moy-24h/D	117590
Ae3	A	Sortie	05/03/2015	Moy-24h/D	111288
Ai4	A	Entrée	06/12/2015	Moy-24h/D	65433
Ai5	A	Entrée	07/12/2015	Moy-24h/D	69278
Ai6	A	Entrée	08/12/2015	Moy-24h/D	68638
Ae4	A	Sortie	06/12/2015	Moy-24h/D	65782
Ae5	A	Sortie	07/12/2015	Moy-24h/D	69366
Ae6	A	Sortie	08/12/2015	Moy-24h/D	67928
Ei1	E	Entrée	14/12/2015	Moy-24h/D	52870
Ei2	E	Entrée	15/12/2015	Moy-24h/D	52038
Ei3	E	Entrée	16/12/2015	Moy-24h/D	51112
Ee1	E	Sortie	14/12/2015	Moy-24h/D	51840
Ee2	E	Sortie	15/12/2015	Moy-24h/D	49584
Ee3	E	Sortie	16/12/2015	Moy-24h/D	50008
Ei4	E	Entrée	06/12/2015	Moy-24h/D	56068
Ei5	E	Entrée	07/12/2015	Moy-24h/D	57370
Ei6	E	Entrée	08/12/2015	Moy-24h/D	57788
Ee4	E	Sortie	06/12/2015	Moy-24h/D	55500
Ee5	E	Sortie	07/12/2015	Moy-24h/D	56820
Ee6	E	Sortie	08/12/2015	Moy-24h/D	57232
Ii1	I	Entrée	03/03/2015	Moy-24h/D	22324
Ii2	I	Entrée	03/03/2015	Moy-24h/D	20680
Ii3	I	Entrée	03/03/2015	Moy-24h/D	18184
Ie1	I	Sortie	03/03/2015	Moy-24h/D	22640
Ie2	I	Sortie	03/03/2015	Moy-24h/D	20924
Ie3	I	Sortie	03/03/2015	Moy-24h/D	18468
Ii4	I	Entrée	07/12/2015	Moy-24h/D	10648
Ii5	I	Entrée	08/12/2015	Moy-24h/D	10996
Ii6	I	Entrée	09/12/2015	Moy-24h/D	10900
Ie4	I	Sortie	07/12/2015	Moy-24h/D	10912
Ie5	I	Sortie	08/12/2015	Moy-24h/D	11384
Ie6	I	Sortie	09/12/2015	Moy-24h/D	11024
Oi4	O	Entrée	09/09/2015	Moy-24h/D	5830
Oi5	O	Entrée	10/09/2015	Moy-24h/D	5562
Oe4	O	Sortie	09/09/2015	Moy-24h/D	5916
Oe5	O	Sortie	10/09/2015	Moy-24h/D	5856
As1	A	Boues	02/06/2015	Moy-2h	-
As2	A	Boues	03/09/2015	Moy-2h	-
Es1	E	Boues	02/06/2015	Moy-2h	-
Es2	E	Boues	03/09/2015	Moy-2h	-
Is1	I	Boues	02/06/2015	Moy-2h	-
Is2	I	Boues	03/09/2015	Moy-2h	-
Os1	O	Boues	02/06/2015	Moy-2h	-

**Tableau S3 : Informations sur les filières de traitements, les paramètres physico-chimiques et le types d'établissements raccordés aux 4 STEU étudiées (données de 2015 obtenues sur eaufrance.fr).**

STEU	Louis Fargue	Clos de Hilde	Cantinolle	Lille-blancquefort
Localisation	Bordeaux	Bègles	Eysines	Blanquefort
Capacité épurative (équivalents habitants)	477 000	410 000	85 000	40 000
Filières de traitement des eaux	décantation lamellaire - biofiltration	décantation lamellaire - biofiltration	décantation lamellaire - biofiltration	Boues activées à aération étendue
Filières de traitement des boues	digestion centrifugation séchage thermique	digestion centrifugation séchage	digestion centrifugation	centrifugation
Débit journalier moyen en entrée en 2015 (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	94 591	61 750	12 195	6 657
Débit journalier moyen en sortie en 2015 (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	94 055	63 288	12 389	6 998
Production des boues (t.an-1)	≈4 000	≈2 800	≈800	≈600
Demande biologique en oxygène (mg.L-1)	168 / 15*	216 / 13*	302 / 9*	289 / 3*
Demande biochimique en oxygène (mg.L-1)	405 / 61*	528 / 59*	735 / 52*	683 / 20*
Matière en suspension (mg.L-1)	209 / 15*	294 / 11*	348 / 9*	268 / 2*
Azote total (mg.L-1)	48 / 38*	56 / 48*	81 / 61*	65 / 5*
Azote Kjeldahl total (mg.L-1)	47 / 31*	55 / 40*	81 / 16*	64 / 3*
Phosphore total (mg.L-1)	45 / 3*	7 / 1*	9 / 1*	8 / 1*
Types d'établissements raccordés	secteur de la défense, blanchisseries, centres hospitaliers, universités	centres hospitaliers, universités, industries de l'agroalimentaire, l'aéronautique, galvanisation	aéroport, industries de l'aéronautique et spatiale, de la défense, des traitements de surface	distilleries, industries agroalimentaires / cosmétiques
Milieu récepteur (débit m <sup>3</sup> .s-1)	La Garonne (537)**	La Garonne (537)**	La Jalle (0.5-20)	La Jalle (0.5-20)

\*valeur moyenne dans l'influent / l'effluent

\*\*débit moyen

Les échantillons composites ont été collectés à l'aide de préleveur automatique ISCO. Les tuyaux de prélèvement (en téflon) étaient changés entre chaque échantillon.

**IS2. Composés et réactifs****IS2.1. Les PFAS****Tableau S4 : Liste des PFAS étudiés, leur acronyme, nom, formule moléculaire et l'étalon interne associé**

Acronymes	Nom des composés	Formule moléculaire	Etalon interne associé
PFBA	perfluoro-n-butanoic acid	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFBA
PFPeA	perfluoro-n-pentanoic acid	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA
PFHxA	perfluoro-n-hexanoic acid	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA
PFHpA	perfluoro-n-heptanoic acid	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFHpA
PFOA	perfluoro-n-octanoic acid	C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOA
PFNA	perfluoro-n-nonanoic acid	C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOA
PFDA	perfluoro-n-decanoic acid	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDA
PFUnDA	perfluoro-n-undecanoic acid	C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFUnDA
PFDoA	perfluoro-n-dodecanoic acid	C <sub>12</sub> F <sub>23</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDoDA
PFTTrDA	perfluoro-n-tridecanoic acid	C <sub>13</sub> F <sub>25</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDoDA
PFTeDA	perfluoro-n-tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> F <sub>27</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFTeDA
PFBS	perfluoro-1-butanesulfonic acid	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFHxS
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonic acid	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFHxS
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonic acid	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS
PFOS	n-perfluoro-1-octanesulfonic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS
PFDS	perfluoro-1-decanesulfonic acid	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS
4:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorohexane sulfonate	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
6:2-FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonate	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
8:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécane sulfonate	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
10:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorododécane sulfonate	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
FOSA	perfluorooctane sulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ]FOSA
FOSAA	perfluorooctane sulfonamido acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	D <sub>3</sub> -N-MeFOSAA
N-MeFOSAA	2-(N-methyl perfluorooctane sulfonamido) acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	D <sub>3</sub> -N-MeFOSAA
N-EtFOSAA	2-(N-ethyl perfluorooctane sulfonamido) acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	D <sub>3</sub> -N-MeFOSAA
6:2 diPAP	bis(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)phosphate	bis[CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ]PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 2 6:2 diPAP
8:2 diPAP	bis(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécyl)phosphate	bis[CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ]PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 2 6:2 diPAP
HFPO-DA	2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propanoic acid (GenX)	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA
ADONA	dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonoate	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> O <sub>2</sub> HCOO <sup>-</sup>	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFOA

## IS2.2. Liste des réactifs et du matériel

Le MeOH de grade HPLC (J.T. Baker), l'hydroxyde de sodium ACS ISO (pureté  $\geq 99.0$  %, Scharlau) et l'acide chlorhydrique Instra analyzed (pureté = 36,5–38 %, J.T. Baker) proviennent d'Atlantic Labo (Bruges, France). L'eau ultra-pure a été obtenue à l'aide d'un système Millipore Elix 10 équipé d'un polisseur EDS Pak. L'eau Vittel (France Boissons, Reuil-Malmaison, France) a été utilisée pour les tests de dopage. L'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (28,0–30,0%  $\text{NH}_3$ ), l'acétate d'ammonium ( $\text{H}_3\text{COONH}_4$ ) (17836 Fluka) de pureté HPLC ( $\geq 99,0\%$ ) et le persulfate de potassium de qualité d'analyse (pureté  $\geq 99,0$  %) proviennent de Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Les cartouches Strata X-AW (200 mg/6 mL) et Supelclean ENVI-Carb proviennent respectivement de Phenomenex (Le Pecq, France) et Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Les filtres en microfibrilles de verre (Whatman GF/F) proviennent de VWR International (Fontenay-Sous-Bois, France).

## IS3. Extraction/Analyse des PFAS

### IS3.1. Extraction des eaux brutes : validation sur une entrée de STEU

En analyse ciblée, les phases particulaires et dissoutes ont été extraites séparément puisque certaines matrices présentaient des teneurs élevées en MES ( $> 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) ce qui aurait entraîné un colmatage rapide des cartouches. Comme des concentrations élevées en PFCA étaient attendues suite à l'oxydation des précurseurs, la prise d'essai a pu être réduite à 40–50 mL dans ce cas (au lieu de 100 mL). Ainsi, l'oxydation a pu se faire sur des eaux brutes (procédure plus rapide) extraites de la même manière que la phase dissoute avec un temps d'attente de 15 min avant chaque élution.

Avant cela, des tests comparatifs entre les deux approches ont été réalisés sur une entrée de STEU pour vérifier que les deux approches donnaient des résultats identiques. Ceci permettait notamment d'évaluer la capacité du protocole SPE à extraire les PFAS adsorbés à la phase particulaire. Les tests ont consisté à analyser 3 fois l'échantillon avec chacune des 2 approches : analyse du dissous et des particules séparément et analyse de l'échantillon non filtré. Pour les 24 PFAS détectés dans l'échantillon, les concentrations obtenues à l'aide des deux approches étaient identiques même pour les composés majoritairement présents en phase particulaire (Figure S3). Le pourcentage d'erreur ( $< 10$  %) a pu être attribué à l'erreur analytique.

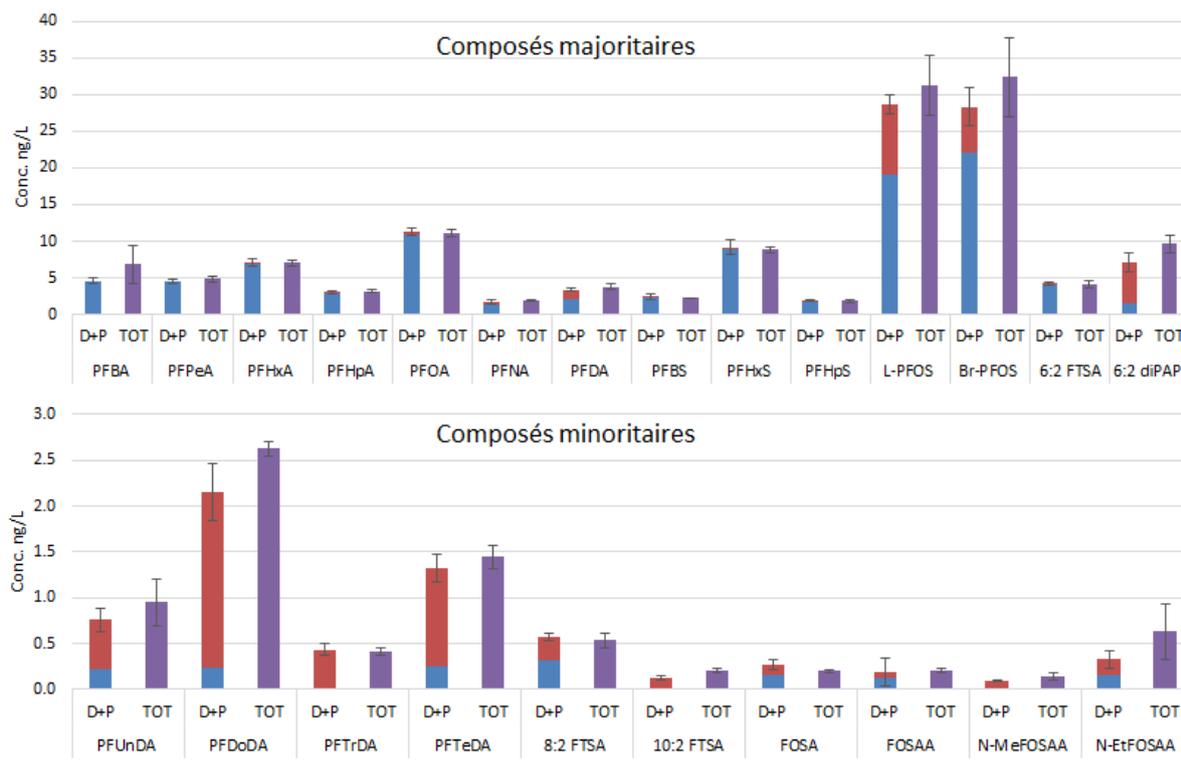


Figure S3 : Concentrations totales des PFAS détectés dans l'échantillon d'entrée de STEU obtenues par analyse séparée (D+P) et simultanée (TOT) des phases particulaire et dissoute. En bleu et rouge sont les concentrations dans le dissous et le particulaire respectivement et en violet la concentration dans l'échantillon brut. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types entre les 3 réplicats.

IS3.2. Méthode de détection**Tableau S5 : Paramètres de la méthode de détection en MS/MS (tr = temps de rétention, Q/C = rapport de l'aire de la transition de quantification sur l'aire de la transition de confirmation)**

Acronymes	Energie de collision (V)	Fragmenteur (V)	Transition de quantification (Q) (m/z)	Transition de confirmation (C) (m/z)	Temps de rétention (min)	Q/C
PFBA	4	380	213,0 → 168,9	-	1,2	-
PFPeA	2	380	263,0 → 218,9	-	2,72	-
PFHxA	2	380	313,0 → 268,9	313,0 → 118,9	3,84	3
PFHpA	2	380	363,0 → 318,9	363,0 → 168,9	4,7	11
PFOA	4	380	413,0 → 368,9	413,0 → 168,9	5,4	19
PFNA	4	380	463,0 → 418,9	463,0 → 218,9	6	21
PFDA	4	380	513,0 → 468,9	513,0 → 268,9	6,63	14
PFUnDA	4	380	563,0 → 518,9	563,0 → 268,9	7,23	12
PFDoDA	4	380	613,0 → 568,9	613,0 → 168,9	7,8	8
PFTTrDA	4	380	663,0 → 618,9	663,0 → 369,0	8,9	5
PFTeDA	8	380	712,0 → 668,8	712,0 → 419,0	8,96	3
PFBS	28	380	298,9 → 79,9	298,9 → 98,9	3,9	38
PFHxS	52	380	398,9 → 79,9	398,9 → 98,9	5,65	44
PFHpS	56	380	448,9 → 79,9	448,9 → 98,9	6,33	38
PFOS	60	380	498,9 → 79,9	498,9 → 98,9	7	52
PFDS	76	380	598,9 → 79,9	598,9 → 98,9	8,18	39
4:2 FTSA	20	380	327,0 → 306,9	327,0 → 80,5	3,52	30
6:2 FTSA	20	380	427,0 → 406,8	427,0 → 79,9	5,1	32
8:2 FTSA	28	380	527,0 → 506,9	527,0 → 80,9	6,33	41
10:2 FTSA	36	380	627,0 → 606,8	427,0 → 79,9	7,5	55
FOSA	38	380	497,9 → 77,9	-	8,4	-
FOSAA	36	380	497,9 → 77,9	-	6,45	-
N-						
MeFOSAA	16	380	570,0 → 511,8	570,0 → 418,8	6,72	50
N-EtFOSAA	16	380	584,0 → 525,8	584,0 → 418,8	7	126
6:2 diPAP	20	380	789,0 → 443	789,0 → 96,9	8,24	139
8:2 diPAP	28	380	989,0 → 542,8	989,0 → 96,9	9,9	89
HFPO-DA	0	380	285,0 → 169,0	285,0 → 185,0	4,1	35
ADONA	10	380	377,0 → 251,0	377,0 → 85,0	4,95	33

IS3.3. QA/QC**Tableau S6 : Quantités (ng) des PFAS détectés dans les blancs procédures (cartouches SPE pour les matrices aqueuses et matras vide pour les matrices solides) (n = nombre de répliqués). ET = écart type, Max = valeur maximale, FD = fréquence de détection**

Composés	Blancs d'extraction des matrices aqueuses (n = 27)				Blancs d'extraction des matrices solides (n = 17)			
	Moyenne	ET	Max	FD %	Moyenne	ET	Max	FD %
PFBA	0.058	0.082	0.245	100	0.083	0.059	0.201	100
PFPeA	0.027	0.025	0.064	67	0.036	0.038	0.094	100
PFHxA	0.009	0.011	0.051	70	0.009	0.010	0.027	47
PFHpA	0.004	0.006	0.026	41	0.006	0.005	0.018	65
PFOA	0.013	0.014	0.049	59	0.043	0.029	0.123	100
PFDA	0.028	0.026	0.089	78	0.043	0.022	0.086	100
PFUnA	0.024	0.012	0.045	89	0.025	0.016	0.061	94
PFDoDA	0.002	0.008	0.036	11	0.015	0.021	0.058	47
L-PFOS	0.003	0.005	0.016	37	0.008	0.012	0.039	65
Br-PFOS	0.006	0.007	0.026	56	0.008	0.011	0.031	59
FOSA	0.002	0.003	0.014	59	0.000	0.000	0.000	0
6:2 diPAP	0.023	0.040	0.148	48	0.001	0.001	0.006	12
NaDONA	0.003	0.003	0.007	75	0.000	0.000	0.000	47

Les limites de détection (LD) ont été calculées à partir de la méthode la plus sévère parmi les trois suivantes : (1) le composé a été détecté dans les blancs, la LD a été calculée grâce à l'écart type des teneurs multiplié par le t de student à un degré de liberté n-1 (n = nombre de répliqués) et une probabilité  $\alpha = 0,05$  ; (2) le composé n'était pas détecté dans les blancs, la LD a été calculée à partir des échantillons en considérant un signal sur bruit de 3 ; (3) le composé n'était détecté ni dans les blancs, ni dans les échantillons, la LD a été calculée à partir des matrices dopées avec un signal sur bruit de 3. La LQ correspond à la  $LD \times 10/3$ .

Tableau S7 : Limites de détection (MDL) et de quantification (procédures) pour les eaux et boues/particules

	Eaux (ng.L <sup>-1</sup> )		Boues/particules (ng.g <sup>-1</sup> )	
	MDL	SQL	MDL	SQL
PFBA	0,70	2,32	0,30	0,99
PFPeA	0,31	1,04	0,26	0,88
PFHxA	0,15	0,49	0,13	0,44
PFHpA	0,14	0,47	0,08	0,25
PFOA	0,24	0,79	0,11	0,38
PFNA	0,14	0,47	0,06	0,20
PFDA	0,09	0,30	0,16	0,55
PFUnDA	0,17	0,56	0,17	0,58
PFDoDA	0,27	0,90	0,07	0,24
PFTTrDA	0,29	0,96	0,07	0,25
PFTTeDA	0,23	0,77	0,35	1,18
PFBS	0,37	1,22	0,11	0,35
PFHxS	0,38	1,26	0,14	0,45
PFHpS	0,19	0,63	0,45	1,51
PFOS	0,18	0,59	0,09	0,29
PFDS	0,01	0,02	0,06	0,20
4:2 FTSA	0,06	0,19	0,06	0,21
6:2 FTSA	0,03	0,09	0,22	0,72
8:2 FTSA	0,07	0,23	0,13	0,44
10:2 FTSA	0,11	0,36	0,19	0,63
FOSA	0,02	0,06	0,03	0,10
FOSAA	0,04	0,14	0,02	0,08
MeFOSAA	0,05	0,16	0,09	0,29
EtFOSAA	0,18	0,59	0,28	0,92
6:2 diPAP	0,06	0,21	0,12	0,38
8:2 diPAP	0,18	0,59	0,02	0,07
HFPO-DA	0,05	0,17	0,29	0,95
NaDONA	0,05	0,17	0,03	0,11

**Tableau S8 : Justesse d'extraction des eaux et boues/particules en % obtenue à l'aide de matrices dopées : eau vittel à 10 ng.L<sup>-1</sup> pour les eaux et du sable de Fontainebleau (France) dopé à 2 ng.g<sup>-1</sup>. Des tests de rendements (étalons internes ajoutés en fin de procédure) ont également été réalisés sur du sable dopé (2 ng.g<sup>-1</sup>).**

Composés	Justesse (extraction des eaux) (n = 15)		Justesse (extraction des boues/particules) (n = 10)		Rendements (extraction des boues/particules) (n = 5)	
	Moyenne	SD	Moyenne	SD	Moyenne	SD
PFBA	94	9	103	8	88	11
PFPeA	103	6	99	7	83	10
PFHxA	103	8	105	6	84	9
PFHpA	106	11	102	7	86	11
PFOA	103	9	106	8	86	10
PFNA	91	10	96	5	86	7
PFDA	107	11	106	7	86	7
PFUnA	113	13	100	10	89	10
PFDoDA	120	9	107	11	94	12
PFTrDA	116	13	103	12	81	15
PFTeDA	113	12	107	12	88	17
PFBS	109	9	115	13	85	14
PFHxS	109	8	112	10	86	10
PFHpS	140	14	117	16	97	15
PFOS	112	11	115	14	85	3
PFDS	78	17	100	7	60	22
4:2 FTSA	101	17	100	15	81	11
6:2 FTSA	112	6	105	9	90	12
8:2 FTSA	80	13	77	10	84	9
10:2 FTSA	49	7	69	22	62	22
FOSA	95	10	101	10	92	30
FOSAA	104	10	85	14	57	40
N-MeFOSAA	89	17	97	4	89	18
N-EtFOSAA	92	14	95	22	78	20
6:2 diPAP	102	18	107	18	96	20
8:2 diPAP	180	61	123	56	167	76
HFPO-DA	99	2	95	13	82	20
NaDONA	94	5	104	6	63	15

**IS4. Contrôles des performances d'oxydation**

L'eau ultra-pure avant et après oxydation a été caractérisée dans chaque série d'échantillons. Les résultats sont reportés dans le Tableau S9.

**Tableau S9 : Quantités (en ng/100 mL) des PFAS détectés dans l'eau ultra-pure avant et après oxydation (n = nombre de réplicats, Mean = moyenne, SD = écart type, Max = valeurs maximales, DR= taux de détection)**

Compounds	Eau ultra-pure (n = 13) ng/100 mL				Eau ultra-pure oxydée (n = 10) ng/ 100 mL			
	Mean	SD	Max	DR %	Mean	SD	Max	DR %
PFBA	0.000	0.000	0.000	0	0.005	0.016	0.050	10
PFPeA	0.000	0.000	0.000	8	0.012	0.024	0.077	60
PFHxA	0.002	0.003	0.006	62	0.016	0.013	0.030	70
PFHpA	0.001	0.001	0.004	69	0.012	0.005	0.019	100
PFOA	0.011	0.014	0.035	62	0.021	0.016	0.037	70
PFNA	0.000	0.001	0.002	15	0.000	0.000	0.001	20
PFUnDA	0.001	0.001	0.004	31	0.002	0.004	0.012	50
PFDoDA	0.000	0.001	0.002	15	0.000	0.000	0.000	10
PFHxS	0.000	0.000	0.001	31	0.000	0.000	0.000	0
6:2 FTSA	0.000	0.001	0.002	15	0.001	0.002	0.005	20
FOSA	0.000	0.001	0.002	62	0.001	0.001	0.002	80
FOSAA	0.000	0.000	0.001	23	0.000	0.000	0.000	0
6:2 diPAP	0.014	0.014	0.044	62	0.001	0.002	0.007	10
8:2 diPAP	0.012	0.026	0.077	23	0.000	0.000	0.000	0

Des tests d'oxydation sur eau ultra-pure dopée en 8:2 FTSA, 6:2 diPAP, FOSA et N-MeFOSAA (en mélange ou séparément) ont été réalisés avant et à chaque série d'échantillons pour vérifier les performances d'oxydation. Un volume d'eau ultra-pure suffisant était dopé à 50–100 ng.L<sup>-1</sup>, homogénéisé et 100 mL étaient versés dans plusieurs bouteilles de 125 mL en HDPE (6 bouteilles pour 3 réplicats oxydés et 3 témoins ou 2 bouteilles pour 1 réplicat oxydé et 1 témoin). Les conditions d'oxydation étaient toujours les mêmes : 60 mM de persulfate, 150 mM de NaOH, incubation pendant 6h dans une étuve à 85°C.

**Tableau S10 : Taux de conversion du 8:2 FTSA, 6:2 diPAP, FOSA et N-MeFOSA en PFCA (le PFOS a également été détecté après oxydation du FOSA et N-MeFOSAA à des concentrations supérieures à la MQL) et comparaison avec les résultats de Houtz et Sedlak (2012).**

		$\Delta$ [PFBA]/ [precursor]0	$\Delta$ [PFPeA]/ [precursor]0	$\Delta$ [PFHxA]/ [precursor]0	$\Delta$ [PFHpA]/ [precursor]0	$\Delta$ [PFOA]/ [precursor]0	$\Delta$ [PFNA]/ [precursor]0	$\Delta$ [PFOS]/ [precursor]0
8:2 FTSA (n = 6)	cette étude	8.9 ± 3.7	13.4 ± 2.7	22.0 ± 4.1	31.8 ± 8.2	32.6 ± 5.8	3.3 ± 0.5	
	Houtz et Sedlak (2012)	11 ± 4	12 ± 4	19 ± 3	27 ± 3	21 ± 2	3% ± 0.1%	
6:2 diPAP (n = 6)	cette étude	23.6 ± 6.3	61.5 ± 6.9	50.5 ± 6.7	21.0 ± 4.5			
	Houtz et Sedlak (2012)	27 ± 3	47 ± 3	33 ± 2	15 ± 3			
FOSA (n = 6)	cette étude	-	-	0.4 ± 0.5	1.1 ± 0.4	128.2 ± 15.7		1.5 ± 0.3
	Houtz et Sedlak (2012)					97 ± 3		
N-MeFOSAA (n = 6)	cette étude	-	0.6 ± 0.6	1.8 ± 0.2	4.1 ± 1.0	120.6 ± 23.6		1.0 ± 0.3
	Houtz et Sedlak (2012)					110 ± 8		

## **IS5. Résultats supplémentaires**

### **IS5.1. Discussion sur les relations entre composés en réseau d'assainissement**

Afin d'identifier de possibles relations entre les composés au sein des apports dans le réseau jusqu'aux entrées de STEU, une matrice de corrélation a été réalisée à partir des abondances relatives des PFAS dans ces échantillons (Rcmdr sous R) (Figure S4). Plusieurs relations positives ressortent de cette matrice :

- Le PFPeA et le PFHxA :  $\tau = 0,84$  ( $p\text{-value} < 0,0002$ )
- Le PFOA, PFNA et le PFDA :  $\tau = 0,37\text{--}0,76$  ( $p\text{-value} < 0,003$ )
- Les C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> PFCA :  $\tau = 0,67\text{--}0,96$  ( $p\text{-value} < 0,0001$ ).
- Les C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> PFSA :  $\tau = 0,64\text{--}0,66$  ( $p\text{-value} < 0,0001$ )
- Le 8:2 FTSA et le 10:2 FTSA :  $\tau = 0,70$  ( $p\text{-value} < 0,0001$ )

Une relation positive entre composés suggère qu'ils sont apportés par la ou les mêmes sources.

*A contrario*, l'abondance relative du 6:2 diPAP est anti-corrélée à celle des C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA. Or ces derniers sont les produits de dégradation du premier. Donc soit, ils ne proviennent pas des mêmes sources (domestique pour le 6:2 diPAP et industrielle/commerciale pour les autres), soit la dégradation du 6:2 diPAP peut être responsable de niveaux croissants en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA, auquel cas de le 6:2 diPAP est une source indirecte des C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> PFCA au sein même du réseau.

L'abondance du 6:2 diPAP est également anti-corrélée aux abondances des PFSA ce qui dans ce cas serait davantage liée à la nature des apports.

D'autres relations négatives ont été observées comme entre les C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> PFCA majoritaires dans les eaux usées domestiques et les PFSA majoritaires dans les eaux usées mixtes.

	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	PFTTeDA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	6:2 FTSA	8:2 FTSA	10:2 FTSA	FOSA	FOSAA	N-MeFOSAA	N-EtFOSAA	6:2 diPAP
PFBA	1.00	0.18	0.12	-0.15	-0.39	-0.01	-0.39	-0.04	-0.18	-0.05	-0.01	0.17	0.30	0.12	0.10	0.10	-0.16	-0.01	-0.13	-0.35	0.11	-0.09	-0.33
PFPeA	0.18	1.00	0.84	0.12	-0.39	0.12	-0.39	0.18	-0.28	0.04	0.01	0.07	0.46	0.41	0.22	0.47	0.21	0.06	-0.36	-0.35	0.11	-0.05	-0.54
PFHxA	0.12	0.84	1.00	0.03	-0.34	-0.05	-0.50	0.18	-0.45	0.14	0.13	0.11	0.68	0.47	0.35	0.47	0.12	0.12	-0.35	-0.51	0.18	0.02	-0.67
PFHpA	-0.15	0.12	0.03	1.00	0.55	0.07	0.53	-0.14	0.10	-0.15	-0.11	0.34	-0.14	-0.05	-0.08	-0.14	-0.03	-0.30	-0.06	-0.05	0.16	0.06	-0.17
PFOA	-0.39	-0.39	-0.34	0.55	1.00	0.52	0.76	0.12	0.18	0.01	-0.05	0.09	-0.51	-0.48	-0.48	-0.36	0.07	0.18	0.32	0.13	0.03	-0.02	0.18
PFNA	-0.01	0.12	-0.05	0.07	0.52	1.00	0.37	0.66	0.32	0.28	0.05	0.15	-0.29	-0.29	-0.29	-0.12	-0.04	0.04	0.69	0.10	0.05	-0.06	-0.11
PFDA	-0.39	-0.39	-0.50	0.53	0.76	0.37	1.00	0.31	0.55	0.32	0.32	-0.01	-0.62	-0.36	-0.49	-0.34	0.23	-0.09	0.17	0.35	0.06	-0.05	0.14
PFUnDA	-0.04	-0.15	-0.13	-0.14	0.15	0.66	0.31	1.00	0.72	0.81	0.67	-0.35	-0.31	-0.18	-0.29	-0.15	-0.05	0.06	0.49	0.33	0.16	-0.14	-0.08
PFDoDA	-0.18	-0.28	-0.45	0.10	0.32	0.55	0.72	1.00	0.76	0.74	0.74	-0.17	-0.45	-0.29	-0.37	0.10	0.01	0.32	0.34	0.18	0.15	0.06	0.06
PFTTrDA	-0.05	-0.04	-0.14	-0.15	0.01	0.28	0.12	0.81	0.76	1.00	0.96	0.16	0.21	-0.03	-0.20	-0.11	-0.07	0.06	0.22	0.15	0.28	0.29	-0.14
PFTTeDA	-0.01	0.01	-0.13	-0.11	-0.05	0.08	0.17	0.67	0.74	0.96	1.00	0.16	0.21	0.01	-0.19	-0.11	-0.05	0.06	0.01	0.14	0.29	0.39	-0.11
PFBS	-0.17	0.07	0.11	0.34	0.09	-0.11	-0.01	-0.35	-0.17	0.08	0.06	1.00	0.44	0.34	0.35	0.00	0.00	0.00	-0.15	0.08	-0.08	0.00	-0.30
PFHxS	0.20	0.46	0.68	-0.11	-0.51	-0.11	-0.62	-0.31	-0.45	-0.11	-0.11	0.44	1.00	0.62	0.64	0.26	-0.15	0.05	-0.34	-0.40	-0.11	0.22	-0.62
PFHpS	0.12	0.41	0.47	-0.05	-0.48	-0.29	-0.36	-0.13	-0.29	-0.03	-0.01	0.34	0.62	1.00	0.66	0.20	-0.18	-0.08	-0.38	-0.11	-0.08	0.00	-0.53
PFOS	0.10	0.25	0.35	-0.08	-0.48	-0.29	-0.49	-0.29	-0.37	-0.20	-0.19	0.35	0.64	0.66	1.00	0.03	0.00	-0.07	-0.14	-0.16	0.01	0.20	-0.53
6:2 FTSA	0.10	0.47	0.47	-0.14	-0.36	-0.12	-0.34	0.15	0.10	-0.11	-0.11	0.00	0.26	0.20	0.03	1.00	0.14	0.03	0.19	0.21	0.10	-0.09	-0.32
8:2 FTSA	-0.16	-0.11	-0.11	-0.03	0.07	-0.04	0.12	-0.05	0.10	-0.07	-0.05	0.00	0.15	0.16	0.14	1.00	0.70	0.70	0.00	0.01	-0.08	-0.09	-0.02
10:2 FTSA	-0.01	0.06	0.12	-0.30	-0.12	0.04	-0.09	0.06	0.01	0.06	0.06	0.00	0.05	-0.08	-0.07	0.03	1.00	0.00	-0.17	0.01	0.01	-0.05	-0.11
FOSA	-0.13	-0.36	-0.35	-0.06	0.32	0.69	0.17	0.49	0.32	0.22	0.01	0.15	-0.34	-0.38	-0.21	-0.19	0.00	-0.05	1.00	0.00	0.13	-0.02	0.18
FOSAA	-0.35	-0.51	-0.05	0.13	0.10	0.35	0.33	0.34	0.35	0.34	0.08	-0.40	-0.14	-0.14	-0.14	0.01	-0.17	0.00	1.00	-0.02	0.03	0.03	0.31
N-MeFOSAA	-0.11	-0.11	-0.18	0.16	0.03	-0.05	0.06	0.18	0.18	0.28	0.29	-0.08	-0.11	-0.13	0.01	-0.10	-0.08	0.01	0.13	-0.02	1.00	0.05	0.04
N-EtFOSAA	-0.09	-0.05	-0.02	-0.06	-0.02	-0.06	-0.05	0.13	0.15	0.29	0.39	-0.28	-0.11	-0.08	-0.10	-0.09	-0.09	-0.05	-0.02	-0.03	0.05	1.00	0.22
6:2 diPAP	-0.33	-0.54	-0.67	-0.17	-0.18	-0.11	0.14	0.08	0.06	0.14	0.11	-0.30	-0.62	-0.53	-0.53	-0.32	-0.02	0.16	0.31	0.04	0.11	1.00	0.22

Figure S4 : Matrice de corrélation sur les abondances relatives des PFAS dans les eaux du réseau et les entrées de STEU (package Rcmdr sous R). Le dégradé de couleur indique la puissance de corrélation renvoyée par la valeur du tau qui est indiquée en noir lorsque la corrélation est significative ( $p\text{-value} < 0,05$ ). Plus le tau est proche de 1 ou -1 plus les abondances des deux composés sont liées par une relation positive ou négative.

IS5.2. Profils moléculaires, flux

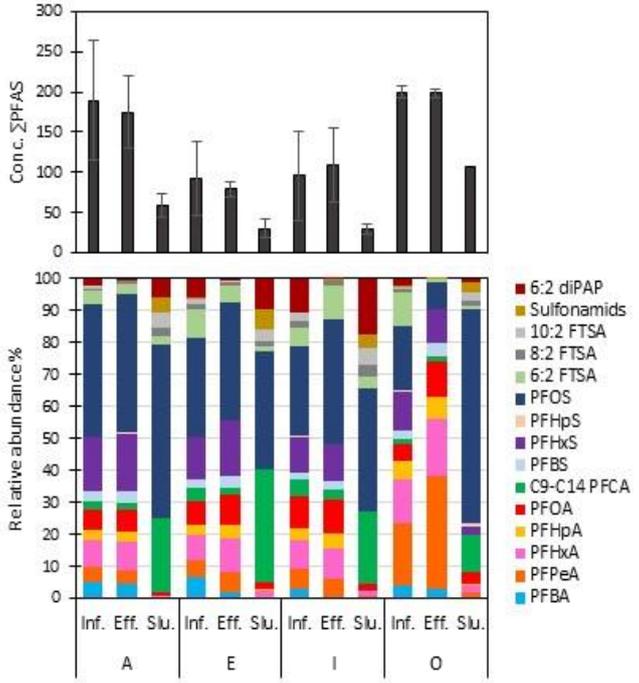


Figure S5 :  $\Sigma$ PFAS (ng.L<sup>-1</sup>) et profils moléculaires moyens dans les entrées, sorties et boues des 4 STEU (A, E, I et O). Inf. = effluent d'entrée, Eff. = effluent de sortie, Slu = boues.

**Tableau S11 : Flux massiques (mg.j<sup>-1</sup>) en entrée et sortie des STEU A et E (milieu récepteur = la Garonne). Les moyennes (écarts-types) sont indiquées pour les deux périodes d'échantillonnage (3 jours consécutifs).**

	STEU-A				STEU-E			
	mar. 2015		dec. 2015		sept. 2015		dec. 2015	
	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.
PFBA	778 (214)	534 (140)	364 (27)	380 (16)	247 (218)	1 (2)	273 (125)	110 (95)
PFPeA	872 (103)	646 (186)	376 (50)	356 (40)	182 (14)	178 (9)	177 (99)	227 (47)
PFHxA	1392 (204)	1282 (242)	637 (133)	666 (147)	253 (17)	311 (16)	305 (75)	337 (56)
PFHpA	533 (53)	478 (99)	211 (23)	236 (28)	101 (8)	112 (18)	126 (25)	137 (24)
PFOA	1022 (180)	1033 (218)	481 (72)	544 (77)	242 (30)	285 (24)	275 (60)	292 (19)
PFNA	131 (12)	118 (17)	102 (7)	51 (7)	72 (13)	46 (9)	61 (16)	34 (6)
PFDA	95 (48)	222 (107)	33 (15)	55 (14)	26 (13)	31 (13)	8 (7)	2 (2)
PFUnDA	18 (6)	nd	16 (2)	nd	13 (2)	nd	10 (2)	nd
PFDoDA	102 (38)	23 (9)	47 (18)	5 (1)	48 (25)	15 (14)	30 (21)	3 (1)
PFTTrDA	10 (9)	nd	nd	nd	3 (5)	1 (2)	nd	nd
PFTeDA	39 (7)	16 (7)	15 (3)	1 (1)	15 (1)	nd	13 (3)	nd
PFBS	654 (131)	587 (192)	175 (65)	254 (45)	70 (15)	92 (14)	110 (33)	137 (28)
PFHxS	2768 (504)	2795 (490)	1361 (579)	1328 (444)	380 (22)	489 (31)	580 (143)	597 (84)
PFHpS	81 (13)	85 (27)	46 (42)	40 (17)	nd	nd	10 (17)	nd
PFOS	6080 (664)	6571 (1696)	4220 (3347)	3409 (1346)	785 (146)	1027 (156)	1791 (1603)	1235 (217)
6:2 FTSA	628 (229)	540 (256)	381 (159)	198 (66)	484 (342)	240 (203)	187 (128)	91 (28)
8:2 FTSA	120 (47)	110 (38)	84 (33)	67 (14)	72 (19)	49 (7)	40 (7)	21 (2)
10:2 FTSA	87 (48)	15 (15)	88 (61)	8 (3)	56 (12)	8 (7)	41 (4)	nd
FOSA	6 (6)	11 (1)	5 (1)	9 (2)	4 (1)	3 (1)	1 (2)	2 (2)
MeFOSAA	1 (3)	3 (1)	2 (3)	14 (1)	3 (1)	2 (1)	2 (0)	6 (1)
EtFOSAA	5 (6)	2 (3)	14 (10)	4 (1)	16 (10)	1 (3)	nd	nd
6:2 diPAP	172 (78)	135 (213)	251 (31)	7 (1)	219 (30)	28 (22)	179 (32)	5 (1)
PFCA	4991 (873)	4360 (1029)	2282 (351)	2295 (332)	1202 (346)	984 (108)	1279 (431)	1143 (251)
ΣPFASs	9584 (1224)	10038 (2117)	5803 (4017)	5031 (1820)	1236 (130)	1608 (200)	2490 (1776)	1969 (318)
ΣPrécurseurs	1020 (354)	815 (266)	825 (247)	308 (67)	853 (377)	330 (197)	450 (107)	127 (29)
ΣPFAS	15595 (2271)	15212 (3070)	8916 (4549)	7642 (2130)	3290 (373)	2922 (273)	4219 (2217)	3238 (526)
Débit (m3/j)	117225 (6782)	118051 (7005)	67783 (2060)	67692 (1804)	52007 (879)	50477 (1199)	57075 (897)	56517 (905)

\*nd = non détecté

**Tableau S12 : Flux massiques (mg.j<sup>-1</sup>) en entrée et sortie des STEU I et O (milieu récepteur = La Jalle). Les moyennes (écarts-types) sont indiquées pour les deux périodes d'échantillonnage (3 jours consécutifs) pour la STEU-I et la seule période de 2 jours d'échantillonnage consécutifs pour la STEU-O.**

	STEU-I				STEU-O	
	mar. 2015		dec. 2015		sept. 2015	
	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.
PFBA	82 (49)	0.0 (0.0)	8 (14)	1 (1)	39 (6)	33 (2)
PFPeA	132 (17)	138 (16)	26 (2)	32 (7)	182 (23)	380 (48)
PFHxA	180 (28)	199 (24)	40 (5)	54 (6)	132 (15)	194 (19)
PFHpA	101 (25)	109 (23)	14 (2)	22 (5)	54 (2)	72 (0.4)
PFOA	196 (35)	217 (32)	45 (5)	65 (11)	51 (0.1)	120 (2)
PFNA	35 (9)	21 (5)	9 (1)	8 (2)	7 (1)	4 (1)
PFDA	22 (7)	25 (11)	6 (1)	9 (5)	2 (1)	14 (7)
PFUnDA	3 (0.2)	1 (0.1)	3 (1)	1 (0.2)	1 (0.1)	nd
PFDoDA	6 (1)	1 (0.2)	10 (1)	1 (0.5)	5 (1)	nd
PFTTrDA	1 (0.3)	nd	1 (1)	nd	nd	nd
PFTeDA	8 (6)	nd	3 (0.5)	nd	2 (0.2)	nd
PFBS	56 (16)	79 (9)	4 (3)	8 (2)	20 (3)	43 (5)
PFHxS	303 (16)	331 (11)	37 (7)	43 (6)	119 (15)	113 (12)
PFHpS	7 (1)	9 (2)	nd	nd	2 (1)	2 (0.1)
PFOS	823 (164)	904 (120)	74 (13)	204 (31)	193 (27)	88 (13)
6:2 FTSA	96 (7)	157 (35)	32 (3)	75 (7)	98 (29)	12 (5)
8:2 FTSA	11 (1)	19 (2)	15 (6)	9 (2)	8 (1)	1 (1)
10:2 FTSA	18 (7)	nd	17 (7)	2 (1)	6 (4)	nd
FOSA	1 (1)	0.4 (1)	1 (0.2)	1 (0.5)	2 (1)	2 (0.3)
MeFOSAA	nd	0.5 (0.2)	1 (1)	2 (1)	nd	nd
EtFOSAA	nd	nd	nd	1 (0.2)	nd	nd
6:2 diPAP	65 (2)	11 (9)	75 (17)	1 (0.3)	23 (2)	nd
PFCA	765 (179)	711 (112)	164 (34)	194 (39)	474 (48)	817 (80)
ΣPFASs	1190 (188)	1323 (133)	115 (18)	256 (35)	334 (38)	246 (20)
ΣPrécurseurs	192 (14)	188 (36)	141 (26)	89 (8)	137 (34)	14 (6)
ΣPFAS	2146 (272)	2222 (233)	420 (25)	539 (55)	945 (51)	1077 (47)
Débit (m3/j)	20396 (2085)	20677 (2097)	10848	11107	5696	5886

\*nd = non détecté



## **INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES**

### **Publication n°3 : Impact d'un effluent de station d'épuration et d'un exutoire pluvial sur la contamination en substances poly- et perfluoroalkylées de la rivière réceptacle, la Jalle d'Eysines (Bordeaux, France)**

Caroline Simonnet-Laprade<sup>1</sup>, Pierre Labadie<sup>2</sup>, Céline Chollet<sup>1</sup>, Karyn LeMenach<sup>2</sup>, Vincent Dufour<sup>1</sup>, Patrick Pardon<sup>2</sup>, Hélène Budzinski<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>2</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

\* [helene.budzinski@u-bordeaux.fr](mailto:helene.budzinski@u-bordeaux.fr)

### IS1. Echantillonnage

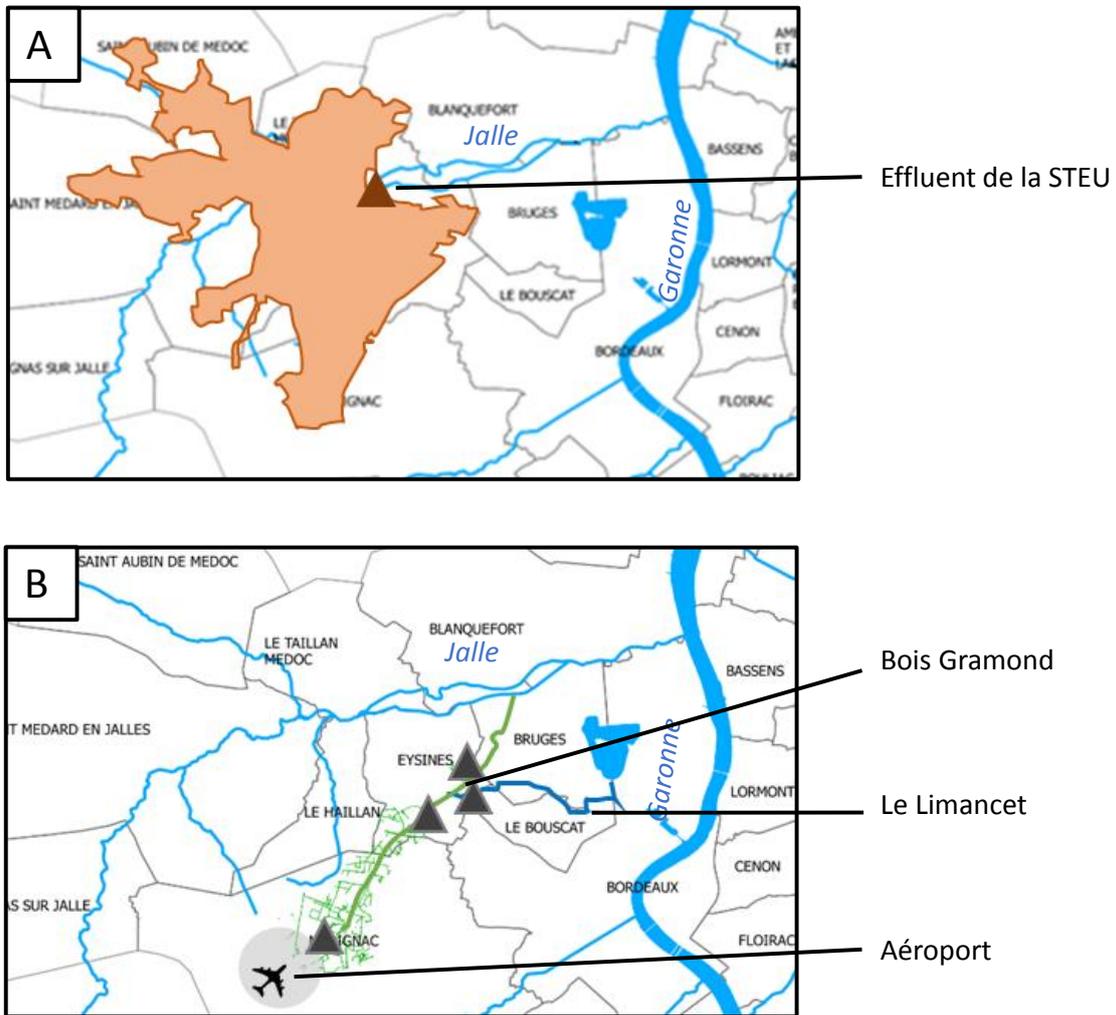


Figure S1: Bassin versant de la station d'épuration et localisation de son effluent sur la Jalle (A) et des points de prélèvement sur le réseau du collecteur Rocade Nord en vert (B). Les points de prélèvement sont indiqués par les triangles.

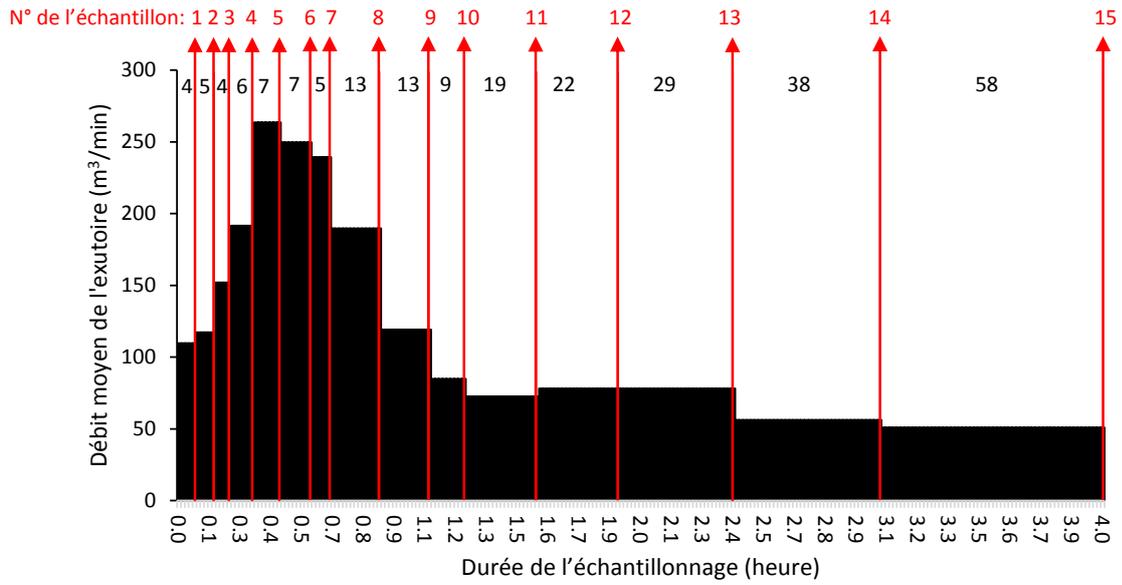


Figure S2: Evolution du débit du rejet de l'exutoire pluviale lors du prélèvement haute fréquence. Les barres rouges indiquent les heures de collecte et les chiffres indiquent le nombre de minutes qui séparent les prélèvements.

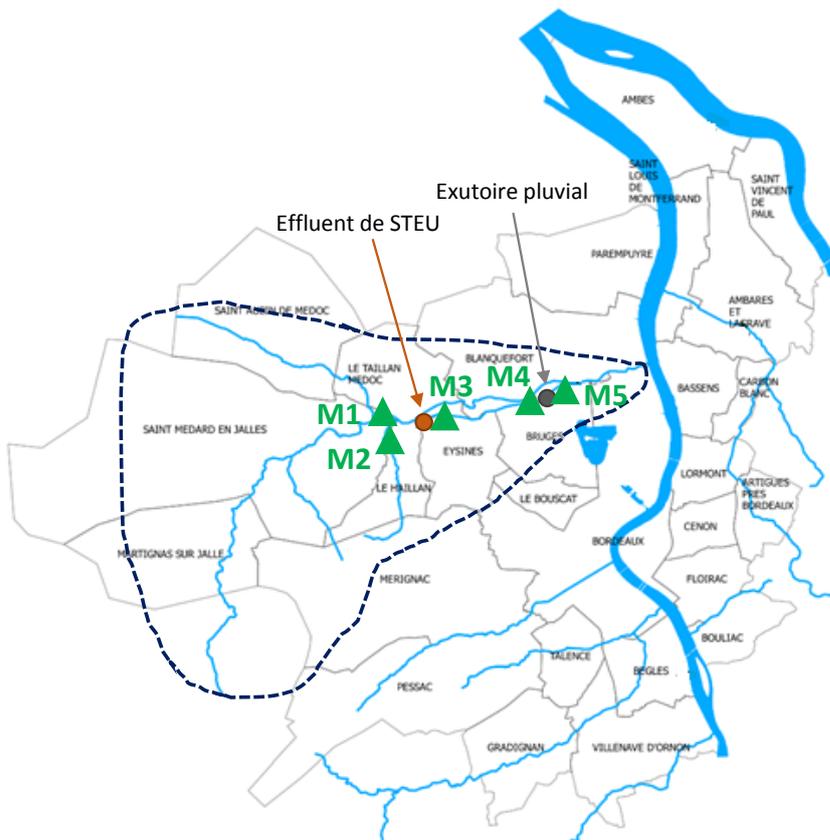


Figure S3 : Localisation des points d'échantillonnage le long de la Jalle (triangles verts). La zone en pointillés délimite le bassin versant de la rivière.

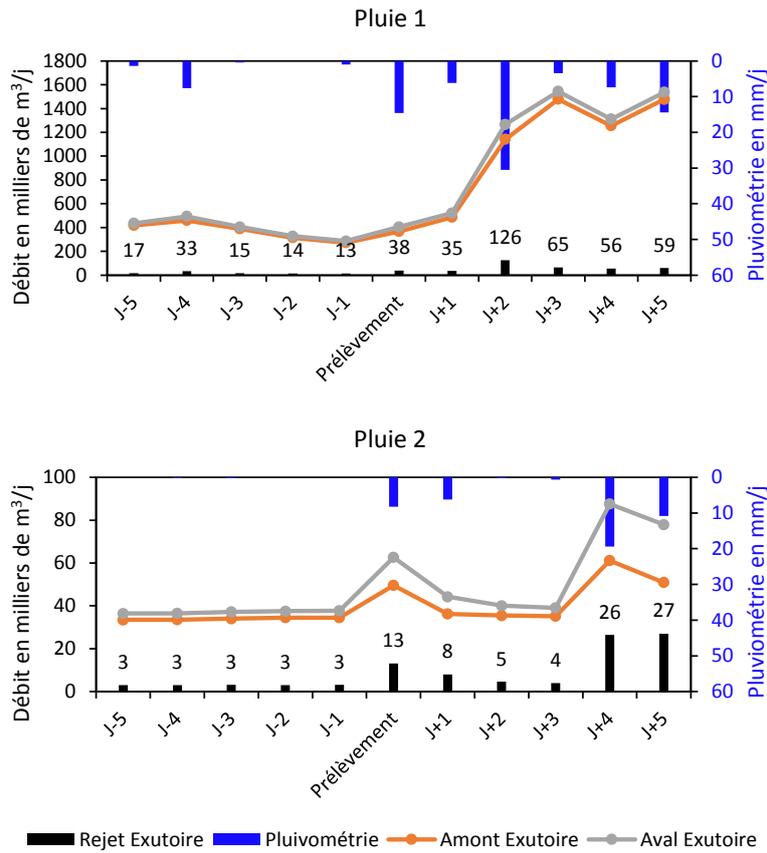


Figure S4 : Débits de la Jalle en amont et aval de l'exutoire et à la sortie de l'exutoire sur la période des deux pluies étudiées. Les données de pluviométrie ont été récupérées sur le site meteociel.fr (station de Bordeaux-Mérignac).

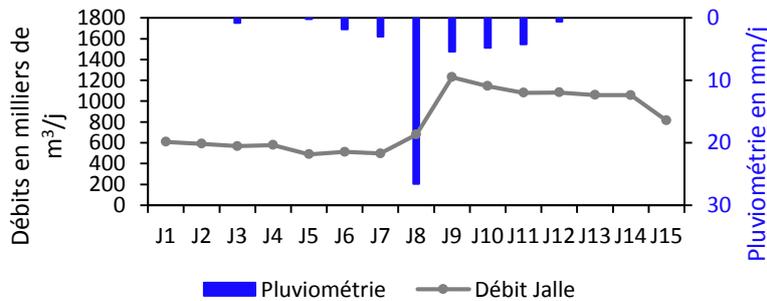


Figure S5 : Evolution du débit de la Jalle en aval de l'exutoire au cours du suivi d'un événement pluvieux sur 2 semaines.

**IS2. Analyse des PFAS****Tableau S1: Liste des composés étudiés et leur étalon interne associé.**

Acronymes	Nom des composés	Formule moléculaire	Etalon interne associé
PFBA	perfluoro-n-butanoicacid	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFBA
PFPeA	perfluoro-n-pentanoicacid	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA
PFHxA	perfluoro-n-hexanoicacid	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA
PFHpA	perfluoro-n-heptanoicacid	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHpA
PFOA	perfluoro-n-octanoicacid	C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFOA
PFNA	perfluoro-n-nonanoicacid	C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFOA
PFDA	perfluoro-n-decanoicacid	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDA
PFUnDA	perfluoro-n-undecanoicacid	C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFUnDA
PFDoA	perfluoro-n-dodecanoicacid	C <sub>12</sub> F <sub>23</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDoDA
PFTTrDA	perfluoro-n-tridecanoicacid	C <sub>13</sub> F <sub>25</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDoDA
PFTeDA	perfluoro-n-tetradecanoicacid	C <sub>14</sub> F <sub>27</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFTeDA
PFBS	perfluoro-1-butanesulfonic acid	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFHxS
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonic acid	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFHxS
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonic acid	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS
PFOS	n-perfluoro-1-octanesulfonic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS
PFDS	perfluoro-1-decanesulfonic acid	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS
4:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorohexane sulfonate	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
6:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonate	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
8:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécane sulfonate	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
10:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorododécane sulfonate	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
FOSA	perfluorooctanesulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ]FOSA
N-MeFOSA	N-methylperfluorooctanesulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )H	D3-N-MeFOSA
N-EtFOSA	N-ethylperfluorooctanesulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )H	D5-N-EtFOSA
FOSAA	perfluorooctanesulfonamidoaceticacid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	D3-N-MeFOSAA
N-MeFOSAA	2-(N-methylperfluorooctanesulfonamido)aceticacid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	D3-N-MeFOSAA
N-EtFOSAA	2-(N-ethylperfluorooctanesulfonamido)aceticacid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	D3-N-MeFOSAA
6:2 diPAP	bis(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)phosphate	bis[CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ]PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 2 6:2 diPAP
8:2 diPAP	bis(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécyl)phosphate	bis[CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ]PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 2 6:2 diPAP

**Liste des réactifs et du matériel :**

Le MeOH et l'ACN de J.T. Baker proviennent d'Atlantic Labo (Bruges, France). L'eau ultra-pure a été obtenue à l'aide d'un système Millipore Elix 10 équipé d'un polisseur EDS Pak. L'eau Vittel a été utilisée pour les tests de dopage. L'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH) (28.0-30.0 % NH<sub>3</sub>), l'acétate d'ammonium (H<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) (17836 Fluka) de pureté HPLC (≥99.0 %) proviennent de Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Les cartouches Strata X-AW (200 mg/6 mL) et Supelclean ENVI-Carb proviennent respectivement de Phenomenex (Le Pecq, France) et Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Les filtres en microfibrilles de verre (Whatman GF/F) proviennent de VWR International (Fontenay Sous Bois, France).

**Méthode de chromatographie liquide (LC) :**

La méthode LC consistait en un gradient entre une phase aqueuse A (eau ultra-pure à une concentration molaire en acétate d'ammonium de 2mM) et une phase B (composé à 95 % d'ACN et 5 % d'eau ultra-pure à une concentration finale en acétate d'ammonium de 2mM). Le gradient était le suivant :

- 0 -> 0.6 min : 80% A / 20% B
- 0.6 -> 8 min : passage d'un mélange 80% A/20% B à 27.5% A/72.5% B
- 8 -> 9.5 min : passage de 27.5 % A/72.5% B à 100% B
- 9.5 -> 11.5 min : 100% B
- 11.5 -> 12 : passage de 100% B à 80% A/20% B
- 12.5 -> 15.5 : 80% A/ 20% B

Débit de la phase mobile = 0.5 mL.min<sup>-1</sup>, colonne analytique = AgilentZorbax Eclipse Plus C18 column (2.1 x 100 mm; dp = 1.8 µm), colonne en sortie de voie eau (utilisée pour retenir les potentielles traces de PFAS présentes dans l'eau ultra-pure) = Zorbax SB C18 column (2.1 x 30 mm; dp = 3.5 µm), température colonne = 35°C, volume d'injection = 5µL.

Tableau S2: Paramètres de la méthode d'acquisition en MS/MS

Acronyme	Energie de collision (V)	Fragmenteur (V)	Transition de quantification (Q) (m/z)	Transition de confirmation (C) transition (m/z)	Temps de rétention (min)	Q/C
PFBA	4	380	213.0 → 168.9	-	1.2	-
PFPeA	2	380	263.0 → 218.9	-	2.72	-
PFHxA	2	380	313.0 → 268.9	313.0 → 118.9	3.84	3
PFHpA	2	380	363.0 → 318.9	363.0 → 168.9	4.7	11
PFOA	4	380	413.0 → 368.9	413.0 → 168.9	5.4	19
PFNA	4	380	463.0 → 418.9	463.0 → 218.9	6	21
PFDA	4	380	513.0 → 468.9	513.0 → 268.9	6.63	14
PFUnDA	4	380	563.0 → 518.9	563.0 → 268.9	7.23	12
PFDoDA	4	380	613.0 → 568.9	613.0 → 168.9	7.8	8
PFTTrDA	4	380	663.0 → 618.9	663.0 → 369.0	8.9	5
PFTeDA	8	380	712.0 → 668.8	712.0 → 419.0	8.96	3
PFBS	28	380	298.9 → 79.9	298.9 → 98.9	3.9	38
PFHxS	52	380	398.9 → 79.9	398.9 → 98.9	5.65	44
PFHpS	56	380	448.9 → 79.9	448.9 → 98.9	6.33	38
PFOS	60	380	498.9 → 79.9	498.9 → 98.9	7	52
PFDS	76	380	598.9 → 79.9	598.9 → 98.9	8.18	39
4:2 FTSA	20	380	327.0 → 306.9	327.0 → 80.5	3.52	30
6:2 FTSA	20	380	427.0 → 406.8	427.0 → 79.9	5.1	32
8:2 FTSA	28	380	527.0 → 506.9	527.0 → 80.9	6.33	41
10:2 FTSA	36	380	627.0 → 606.8	427.0 → 79.9	7.5	55
FOSA	38	380	497.9 → 77.9	-	8.4	-
FOSAA	36	380	497.9 → 77.9	-	6.45	-
N-MeFOSAA	16	380	570.0 → 511.8	570.0 → 418.8	6.72	50
N-EtFOSAA	16	380	584.0 → 525.8	584.0 → 418.8	7	126
6:2 diPAP	20	380	788.97 → 443	788.97 → 96.9	8.24	139
8:2 diPAP	28	380	988.96 → 542.8	988.96 → 96.9	9.9	89

Tableau S3 : Fréquence de détection et quantités (ng) des composés détectés dans les blancs de procédure. Moy ± ET correspond à la moyenne ± l'écart type.

Procédure	Blancs extraction des eaux (cartouches) Nombre de répliques = 11			Blancs extraction des particules (MeOH) Nombre de répliques = 8		
	Fréquence de détection %	Moy ± ET	Valeur maximale	Fréquence de détection %	Moy ± ET	Valeur maximale
PFBA	100	0.014 ± 0.016	0.059	100	0.052 ± 0.038	0.110
PFPeA	73	0.032 ± 0.025	0.061	100	0.035 ± 0.034	0.089
PFHxA	55	0.002 ± 0.003	0.007	25	0.004 ± 0.008	0.019
PFHpA	0	nd	-	25	0.002 ± 0.004	0.009
PFOA	0	nd	-	100	0.042 ± 0.039	0.123
PFNA	0	nd	-	25	0.001 ± 0.003	0.007
PFDA	45	0.002 ± 0.004	0.014	100	0.040 ± 0.023	0.086
PFUnA	73	0.024 ± 0.017	0.045	87.5	0.018 ± 0.010	0.030
PFDoDA	0	nd	-	25	0.004 ± 0.009	0.026
L-PFOS	0	nd	-	50	0.012 ± 0.016	0.039
Br-PFOS	18	0.003 ± 0.008	0.026	50	0.005 ± 0.008	0.021
PFOS	18	0.003 ± 0.009	-	62.5	0.017 ± 0.021	0.060
6:2 diPAP	27	0.013 ± 0.023	0.052	25	0.001 ± 0.002	0.006

Tableau S4 : Justesse et rendements d'extraction (moyenne ± écart type).

Procédure	Extraction des Eaux (test sur eau minérale Vittel dopée à 10 ng.L <sup>-1</sup> )		Extraction des particules (test sur sable dopé à 2 ng.g <sup>-1</sup> )	
	Justesse % Moy ± ET	Rendement % Moy ± ET	Justesse % Moy ± ET	Rendement % Moy ± ET
Contrôles				
Répliques	8	3	8	5
PFBA	94 ± 9	86 ± 5	103 ± 8	88 ± 23
PFPeA	104 ± 5	93 ± 5	99 ± 7	83 ± 10
PFHxA	105 ± 7	95 ± 4	105 ± 6	84 ± 9
PFHpA	107 ± 8	100 ± 6	102 ± 7	86 ± 11
PFOA	104 ± 9	83 ± 10	106 ± 8	86 ± 10
PFNA	91 ± 9	78 ± 7	96 ± 5	86 ± 7
PFDA	110 ± 8	55 ± 10	106 ± 7	86 ± 7
PFUnDA	103 ± 3	46 ± 4	100 ± 10	89 ± 10
PFDODA	107 ± 6	44 ± 5	107 ± 11	94 ± 12
PFTTrDA	115 ± 14	42 ± 2	103 ± 12	81 ± 15
PFTeDA	112 ± 9	46 ± 2	107 ± 12	88 ± 17
PFBS	108 ± 10	93 ± 4	115 ± 13	85 ± 14
PFHxS	110 ± 7	102 ± 4	112 ± 3	86 ± 10
PFHpS	145 ± 10	78 ± 8	117 ± 11	97 ± 15
PFOS	105 ± 4	53 ± 7	115 ± 5	85 ± 3
PFDS	74 ± 13	34 ± 4	100 ± 7	60 ± 22
4:2 FTSA	75 ± 25	94 ± 12	100 ± 15	81 ± 11
6:2 FTSA	101 ± 6	104 ± 3	105 ± 9	90 ± 12
8:2 FTSA	81 ± 12	73 ± 10	77 ± 10	84 ± 9
10:2 FTSA	49 ± 9	NA	69 ± 22	62 ± 22
FOSA	92 ± 15	62 ± 5	101 ± 10	92 ± 30
FOSAA	102 ± 12	36 ± 6	85 ± 14	57 ± 40
N-MeFOSAA	87 ± 18	41 ± 7	97 ± 4	89 ± 18
N-EtFOSAA	89 ± 11	46 ± 12	95 ± 22	78 ± 20
6:2 diPAP	101 ± 19	63 ± 8	107 ± 18	96 ± 20
8:2 diPAP	204 ± 108	60 ± 28	123 ± 36	148 ± 66

**Calcul des limites de détection et de quantification :**

Les limites de détection ont été calculées à l'aide de la méthode la plus sévère parmi les 3 suivantes :

- (1) le composé était détecté dans les blancs :  $LOD = ET_{\text{blancs}} \times t_{n-1}$  ou  $ET_{\text{blancs}}$  est l'écart type des quantités dans les blancs et  $t_{n-1}$  le t de Student avec  $n =$  nombre de répliques.
- (2) Le composé n'est pas détecté dans les blancs :  $LOD = 3 \times C_{\text{échantillon}} / SN$  où  $C_{\text{échantillon}}$  est la concentration du composé dans l'échantillon et SN le signal sur bruit.
- (3) Le composé est ni détecté dans les blancs ni dans les échantillons :  $LOD = 3 \times C_{\text{matrice dopée}} / SN$  où  $C_{\text{matrice dopée}}$  est la concentration dans la matrice dopée et SN son signal sur bruit.

La limite de quantification a été calculée sur la base d'un SN = 10 soit  $LOQ = 10/3 \times LOD$

Tableau S5 : Limites de détection et de quantification

Matrice	Effluents de STEU		Eaux pluviales		Milieu naturel
	Phase dissoute	Phase particulaire	Phase dissoute	Phase particulaire	Phase dissoute
Valeur	LD/LQ (ng.L <sup>-1</sup> )	LD/LQ (ng.g <sup>-1</sup> )	LD/LQ (ng.L <sup>-1</sup> )	LD/LQ (ng.g <sup>-1</sup> )	LD (ng.L <sup>-1</sup> )
PFBA	0.85/2.84	0.30/0.99	0.55/1.82	0.31/1.04	0.15/0.49
PFPeA	0.31/1.04	0.26/0.88	0.14/0.46	0.06/0.19	0.31/1.04
PFHxA	0.15/0.49	0.13/0.44	0.19/0.62	0.07/0.25	0.08/0.27
PFHpA	0.14/0.47	0.10/0.33	0.17/0.56	0.03/0.09	0.14/0.46
PFOA	0.24/0.79	0.11/0.38	0.19/0.62	0.04/0.13	0.08/0.27
PFNA	0.14/0.47	0.02/0.08	0.08/0.27	0.10/0.32	0.06/0.22
PFDA	0.09/0.30	0.06/0.21	0.18/0.60	0.12/0.39	0.09/0.30
PFUnDA	0.17/0.56	0.17/0.58	0.12/0.41	0.13/0.42	0.17/0.56
PFDoDA	0.27/0.90	0.03/0.11	0.18/0.60	0.03/0.10	0.27/0.90
PFTTrDA	0.29/0.96	0.04/0.15	0.05/0.18	0.23/0.76	0.29/0.96
PFTeDA	0.23/0.77	0.35/1.18	0.12/0.40	0.12/0.42	0.23/0.77
PFBS	0.37/1.22	0.05/0.15	0.03/0.09	0.04/0.15	0.03/0.11
PFHxS	0.38/1.26	0.14/0.45	0.02/0.05	0.01/0.02	0.10/0.33
PFHpS	0.19/0.63	0.45/1.51	0.01/0.03	0.12/0.39	0.003/0.01
L-PFOS	0.18/0.59	0.09/0.29	0.09/0.30	0.07/0.22	0.002/0.01
Br-PFOS	0.29/0.98	0.12/0.40	0.10/0.32	0.07/0.22	0.003/0.01
PFOS	0.18/0.59	0.09/0.29	0.09/0.30	0.07/0.22	0.002/0.01
PFDS	0.01/0.02	0.06/0.20	0.004/0.01	0.00/0.00	0.01/0.02
4:2 FTSA	0.06/0.19	0.01/0.02	0.005/0.02	0.00/0.01	0.06/0.19
6:2 FTSA	0.03/0.09	0.01/0.03	0.01/0.05	0.03/0.09	0.002/0.01
8:2 FTSA	0.07/0.23	0.09/0.30	0.003/0.01	0.00/0.01	0.004/0.01
10:2 FTSA	0.11/0.36	0.05/0.16	0.005/0.02	0.10/0.35	0.11/0.36
FOSA	0.02/0.06	0.03/0.10	0.06/0.19	0.01/0.04	0.02/0.06
FOSAA	0.04/0.14	0.02/0.06	0.01/0.03	0.00/0.01	0.04/0.14
N-MeFOSAA	0.05/0.16	0.05/0.18	0.01/0.04	0.03/0.09	0.05/0.16
N-EtFOSAA	0.18/0.59	0.28/0.92	0.002/0.01	0.06/0.20	0.18/0.59
6:2 diPAP	0.06/0.21	0.12/0.38	0.44/1.48	1.04/3.47	0.06/0.21
8:2 diPAP	0.18/0.59	0.02/0.07	0.50/1.66	0.08/0.27	0.18/0.59

**IS3. Résultats**

**Tableau S6 : Concentrations en PFAS dans l'effluent de STEU. DF = fréquence de détection, Moy ± ET = moyenne ± écart type, Min-Max = valeurs minimales et maximales.**

	Concentrations totales (ng.L <sup>-1</sup> )			Concentrations en phase dissoute (ng.L <sup>-1</sup> )			Concentrations en phase particulaire (ng.g <sup>-1</sup> )			Proportion en phase dissoute %
	DF	Moy ± ET	Min-Max	DF	Moy ± ET	Min-Max	DF	Moy ± ET	Min-Max	Moy
PFBA	40	0,46 ± 1,02	<LOD-2,28	40	0,68 ± 1,01	<LOD-2,28	0	<LOD		NA
PFPeA	100	2,83 ± 0,59	2,18-3,36	100	2,83 ± 0,59	2,18-3,36	50	0,11 ± 0,18	<LD-0,32	100
PFHxA	100	4,61 ± 0,87	3,17-5,38	100	4,58 ± 0,87	3,17-5,34	100	1,63 ± 0,40	1,18-1,97	98
PFHpA	100	1,85 ± 0,41	1,32-2,35	100	1,84 ± 0,41	1,32-2,33	100	0,66 ± 0,11	0,53-0,76	99
PFOA	100	5,26 ± 1,35	3,13-6,72	100	5,18 ± 1,32	3,13-6,59	100	5,10 ± 1,48	3,95-6,77	96
PFNA	100	0,64 ± 0,23	0,42-1,01	100	0,59 ± 0,16	0,42-0,85	100	3,30 ± 1,46	1,70-4,55	84
PFDA	100	0,76 ± 0,35	0,42-1,30	100	0,67 ± 0,37	0,26-1,25	100	5,15 ± 2,99	2,00-7,94	72
PFUnDA	100	<0,03	0,01-0,06	20	0,03 ± 0,06	<LOD-0,13	100	1,69 ± 0,54	1,36-2,32	0
PFDoDA	100	<0,05	0,01-0,14	0	<LOD		100	2,95 ± 0,15	2,86-3,12	0
PFTTrDA	0	nd		0	<LOD		0	<LOD		NA
PFTeDA	0	nd		0	<LOD		0	<LOD		NA
PFBS	100	1,64 ± 1,92	0,56-5,07	100	1,64 ± 1,92	0,56-5,07	0	<LOD		100
PFHxS	100	3,46 ± 1,12	1,55-4,38	100	3,44 ± 1,11	1,55-4,35	100	1,18 ± 0,46	0,65-1,48	98
PFHpS	0	nd		0	<LOD		0	<LOD		NA
L-PFOS	100	7,36 ± 3,86	3,03-11,1	100	6,54 ± 3,01	3,03-9,79	100	45,5 ± 26,8	15,06-65,20	77
Br-PFOS	100	6,26 ± 2,96	2,52-9,05	100	5,81 ± 2,53	2,52-8,35	100	24,9 ± 14,4	8,54-35,38	84
PFOS	100	13,62 ± 6,79	5,55-20,1	100	12,4 ± 5,53	5,55-18,2	100	70,5 ± 41,2	23,6-100,6	80
PFDS	0	nd		0	<LOD		0	<LOD		NA
4:2 FTSA	0	nd		0	<LOD		0	<LOD		NA
6:2 FTSA	100	7,40 ± 1,16	6,24-9,22	100	7,29 ± 1,24	6,13-9,22	100	6,11 ± 0,66	5,36-6,60	96
8:2 FTS	100	0,65 ± 0,27	0,32-1,00	100	0,59 ± 0,21	0,32-0,81	100	3,02 ± 1,88	0,88-4,43	80
10:2 FTSA	100	0,1 ± 0,12	<LOD-0,28	0	<LOD		100	5,39 ± 1,85	3,25-6,55	0
FOSA	80	0,05 ± 0,03	<LOD-0,08	80	0,03 ± 0,02	<LOD-0,06	40	0,58 ± 0,51	<LD-0,98	43
FOSAA	60	<0,05	<LOD-0,02	0	<LOD		60	0,36 ± 0,21	0,13-0,54	0
N-MeFOSAA	100	0,08 ± 0,10	<LOD-0,20	40	0,04 ± 0,06	<LOD-0,12	100	2,32 ± 0,86	1,44-3,16	47
N-EtFOSAA	100	<0,04	<LOD-0,09	0	<LOD		100	2,37 ± 0,26	2,07-2,57	0
6:2 diPAP	100	<0,04	<LOD-0,10	0	<LOD		100	3,12 ± 1,58	2,10-4,95	0
8:2 diPAP	0	nd		0	<LOD		0	<LOD		NA
ΣPFAS		43,9 ± 9,36	28,1-52,6	0	41,8 ± 8,18	28,1-49,5		116-52,1	56,6-155	89

\*nd : non détecté ni dans la phase particulaire, ni dans la phase dissoute

\*\* <LOD : valeur inférieure à la limite de détection

\*\* NA : non calculé puisque non détecté dans les deux phases

Tableau S7 : Flux massiques en PFAS en sortie de STEU (mg.j<sup>-1</sup>).

Echantillon	STEU-1	STEU-2	STEU-3	STEU-4	STEU-5	Moyenne ± écart type
Date	05/12/2015	06/12/2015	07/12/2015	19/07/2016	16/11/2016	
Débit m3/j	10912	11384	11024	10970	11644	11186 ± 315
PFBA	NA	NA	NA	25,0	12,8	NA
PFPeA	23,8	38,3	34,3	36,0	25,6	31,6 ± 6,5
PFHxA	51,5	61,2	50,4	57,3	36,9	51,5 ± 9,3
PFHpA	17,3	26,7	20,7	23,2	15,4	20,6 ± 4,5
PFOA	53,7	76,6	65,2	61,5	36,5	58,7 ± 14,9
PFNA	11,0	8,0	6,4	4,6	5,8	7,2 ± 2,5
PFDA	9,4	4,7	14,3	7,7	5,9	8,4 ± 3,7
PFUnDA	0,7	0,5	0,3	NA	1,5	NA
PFDoDA	1,5	0,6	0,7	NA	NA	NA
PFTTrDA	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PFTeDA	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PFBS	NA	NA	NA	55,6	NA	NA
PFHxS	42,6	49,9	37,9	44,4	18,0	38,6 ± 12,2
PFHpS	NA	NA	NA	NA	NA	NA
L-PFOS	119,7	126,1	88,8	40,4	35,3	82,1 ± 42,8
Br-PFOS	93,6	103,0	81,8	40,9	29,3	69,7 ± 32,8
PFOS	213,3	229,1	170,6	81,4	64,6	151,8 ± 75,5
PFDS	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4:2 FTSA	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6:2 FTSA	72,1	82,8	68,8	101,1	89,1	82,8 ± 13,1
8:2 FTSA	10,9	8,0	8,6	5,0	3,7	7,2 ± 2,9
10:2 FTSA	3,1	1,5	0,8	NA	NA	NA
FOSA	0,8	0,8	NA	NA	NA	NA
FOSAA	0,3	0,1	NA	NA	NA	NA
N-MeFOSAA	2,1	2,1	0,3	NA	NA	NA
N-EtFOSAA	1,0	0,5	0,6	NA	NA	NA
6:2 diPAP	1,0	0,5	1,2	NA	NA	NA
8:2 diPAP	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPFAS	521,9	596,1	487,9	503,3	312,4	484,3 ± 104,7

\*nd : non détecté

\*\*NA : flux non calculés lorsque les concentrations étaient inférieures aux LOQ

Tableau S8 : Fréquences de détection et concentrations en PFAS dans les eaux pluviales de l'exutoire

Phases	Concentrations totales (ng.L <sup>-1</sup> )					Concentrations en phase dissoute (ng.L <sup>-1</sup> )			Concentrations en phase particulaire (ng.g <sup>-1</sup> )		
	DF %	Temps sec		Temps de pluie		DF %	Temps sec	Temps de pluie	DF %	Temps sec	Temps de pluie
		Moy ± ET	Min-Max	Moy ± ET	Min-Max						
PFBA	100	11.3 ± 2.02	10.5-12.9	13.1 ± 2.27	10.0-15.2	100	11.2 ± 1.43	13.1 ± 2.25	33	2.97 ± 5.15	0.40 ± 0.69
PFPeA	100	37.3 ± 16.6	27.1-51.8	37.4 ± 21.0	13.5-64.0	100	37.3 ± 12.9	37.3 ± 21.0	83	2.36 ± 1.43	0.64 ± 0.61
PFHxA	100	29.6 ± 8.38	27.5-32.5	35.3 ± 10.8	25.5-50.6	100	29.6 ± 2.66	35.2 ± 10.8	100	5.28 ± 2.93	0.94 ± 0.49
PFHpA	100	12.9 ± 3.00	12.4-13.7	11.1 ± 3.98	6.3-16.0	100	12.9 ± 0.75	11.1 ± 3.97	100	1.11 ± 0.22	0.36 ± 0.17
PFOA	100	11.0 ± 1.73	10.8-11.3	9.13 ± 1.96	6.7-11.5	100	11.0 ± 0.16	9.04 ± 1.87	100	5.44 ± 1.44	1.08 ± 0.48
PFNA	100	1.04 ± 0.21	0.7-1.2	1.10 ± 0.13	0.9-1.2	100	1.01 ± 0.31	1.08 ± 0.11	100	1.70 ± 0.61	0.31 ± 0.09
PFDA	100	0.30 ± 0.71	<0.01-0.5	1.13 ± 0.75	0.4-2.1	100	0.28 ± 0.24	1.06 ± 0.68	100	1.33 ± 0.67	0.87 ± 0.32
PFUnDA	100	0.01 ± 0.11	<0.02	0.11 ± 0.13	<0.01-0.3	100	nd	0.06 ± 0.12	100	0.47 ± 0.14	0.55 ± 0.23
PFDODA	100	0.09 ± 0.34	nd-0.2	0.39 ± 0.42	<0.01-0.8	100	0.07 ± 0.13	0.22 ± 0.26	100	0.71 ± 0.27	1.92 ± 0.88
PFTTrDA	100	0.01 ± 0.10	<0.03	0.12 ± 0.11	<0.01-0.3	100	nd	nd	100	0.70 ± 0.24	1.46 ± 0.33
PFTeDA	67	0.01 ± 0.14	<0.03	0.16 ± 0.16	<0.01-0.4	67	nd	nd	67	0.29 ± 0.51	1.85 ± 0.48
PFBS	100	5.80 ± 1.88	4.9-7.3	6.46 ± 2.39	3.9-9.7	100	5.80 ± 1.28	6.45 ± 2.39	67	0.23 ± 0.22	0.12 ± 0.11
PFHxS	100	22.9 ± 6.51	21.7-24.2	28.7 ± 8.02	20.7-37.5	100	22.9 ± 1.30	28.6 ± 7.94	100	4.54 ± 1.28	1.38 ± 0.89
PFHpS	100	1.46 ± 0.97	0.8-1.9	2.54 ± 1.00	1.5-3.9	100	1.45 ± 0.56	2.51 ± 0.98	100	1.16 ± 0.62	0.44 ± 0.15
L-PFOS	100	23.3 ± 39.9	12.3-30.5	66.9 ± 45.1	20.5-111.1	100	22.5 ± 9.02	64.1 ± 43.1	100	54.7 ± 10.7	38.0 ± 18.0
Br-PFOS	100	22.5 ± 24.5	14.1-27.1	50.3 ± 26.9	20.2-81.2	100	22.1 ± 7.06	49.2 ± 26.2	100	34.4 ± 7.06	15.9 ± 4.60
PFOS	100	45.8 ± 64.1	26.5-56.9	117 ± 71.6	40.7-192.3	100	44.5 ± 16.0	113 ± 68.9	100	89.2 ± 15.5	53.9 ± 22.0
PFDS	33	nd	nd	0.06 ± 0.08	nd-0.2	33	nd	nd	33	nd	0.63 ± 0.55
4:2 FTSA	0	nd	nd	nd	nd	0	nd	nd	0	nd	0.00 ± 0.00
6:2 FTSA	100	107 ± 39.9	74.3-164.9	61.9 ± 18.1	42.5-86.2	100	106 ± 50.4	61.6 ± 17.8	100	42.5 ± 33.4	5.55 ± 4.84
8:2 FTSA	100	0.99 ± 1.88	0.7-1.5	3.04 ± 2.13	1.0-5.3	100	0.95 ± 0.48	2.86 ± 2.01	100	3.34 ± 0.87	2.36 ± 1.17
10:2 FTSA	100	0.02 ± 0.79	<0.04	0.82 ± 0.94	<0.01-2.1	100	nd	0.12 ± 0.15	100	1.52 ± 0.97	10.3 ± 10.7
FOSA	100	0.11 ± 0.08	0.1-0.1	0.19 ± 0.09	0.1-0.3	100	0.10 ± 0.03	0.17 ± 0.09	100	0.51 ± 0.26	0.27 ± 0.10
FOSAA	17	nd	nd	<0.01	<0.01	17	nd	nd	17	nd	0.01 ± 0.03
N-MeFOSAA	33	nd	nd	0.05 ± 0.08	<0.01-0.2	33	nd	0.03 ± 0.05	33	nd	0.13 ± 0.18
N-EtFOSAA	71	0.01 ± 0.04	<0.02	0.06 ± 0.04	0.02-0.1	71	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.02	33	nd	0.29 ± 0.37
6:2 diPAP	86	2.67 ± 2.10	0.3-6.3	1.14 ± 0.82	0.2-2.2	86	2.64 ± 3.20	1.06 ± 0.89	83	3.22 ± 2.36	0.96 ± 0.94
8:2 diPAP	0	nd	nd	nd	nd	0	nd	nd	33	nd	nd
ΣPFAS		291 ± 60.3	266.1-321.3	331 ± 76.1	233.6-410.4		288 ± 29.9	325 ± 72.5		259 ± 13.8	141 ± 52.2

\*nd : non détecté

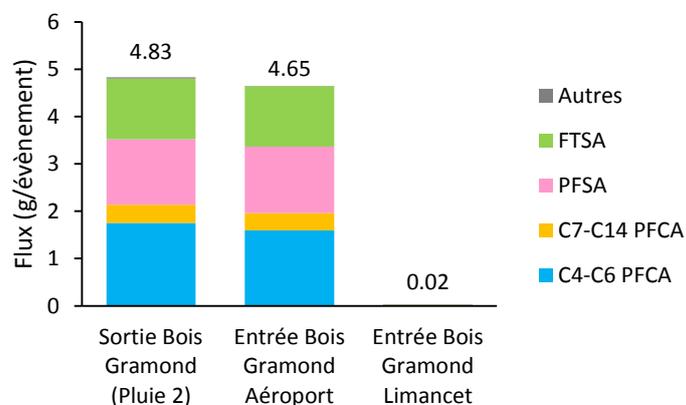
Tableau S9 : Flux massiques en PFAS via l'exutoire pluvial

	Flux par temps sec (mg.j <sup>-1</sup> )			Flux par temps pluie (mg/évènement pluvieux)			
	Temps sec 1	Temps sec 2	Temps sec 3	Pluie 1	Pluie 2	Pluie 3	Pluie 4
Date	04/12/15	18/12/15	13/12/16	03/02/16	08/02/16	22/05/16	07/11/16
Débit (m <sup>3</sup> /j ou m <sup>3</sup> /évènement)	395	480	2981	6573	20696	24960	5679
PFBA	4,2	6,2	31	100	270	249	80
PFPeA	20	13	99	421	842	337	178
PFHxA	11	16	82	333	637	637	195
PFHpA	4,9	6,6	37	105	223	157	65
PFOA	4,3	5,2	34	60	139	226	65
PFNA	0,5	0,3	3,7	7,9	20	26	6,9
PFDA	0,2	0,002	1,5	4,2	9,1	34	12
PFUnDA	0,0	NA	0,1	NA	NA	7,3	0,6
PFDoDA	0,1	0,001	0,1	0,5	NA	16	4,8
PFTTrDA	NA	NA	0,1	0,5	NA	3,1	1,6
PFTeDA	NA	NA	0,1	0,8	NA	3,1	2,2
PFBS	2,1	2,3	22	39	81	157	55
PFHxS	10	11	65	246	428	582	190
PFHpS	0,8	0,8	2,5	16	31	97	13
L-PFOS	11	5,9	91	239	425	2487	631
Br-PFOS	11	6,8	79	246	418	1559	461
PFOS	21	13	169	485	843	4045	1092
PFDS	NA	NA	NA	NA	NA	1,8	0,9
4:2 FTSA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6:2 FTSA	29	79	244	567	1264	1060	329
8:2 FTSA	0,6	0,4	2,0	10	21	109	30
10:2 FTSA	0,01	0,001	0,1	1,8	NA	53	5,0
FOSA	0,1	0,05	0,3	1,0	1,9	7,8	1,2
FOSAA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
N-MeFOSAA	NA	NA	NA	NA	0,5	0,1	0,9
N-EtFOSAA	0,01	0,01	NA	0,1	0,7	1,5	0,6
6:2 diPAP	2,5	0,7	0,7	14	23	28	0,9
8:2 diPAP	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
ΣPFAS	112	154	793	2413	4833	7838	2331

\*NA : non calculé car concentrations &lt; LOQ

**Tableau S10 : Concentrations en PFAS (en ng.L<sup>-1</sup>) dans les eaux des deux entrées du Bois Gramond (exutoire pluviale, phase dissoute uniquement) et les eaux de ruissellements de l'aéroport (concentrations totales). Les eaux des deux entrées ont été prélevées en même temps que les eaux en sortie de l'exutoire (Pluie 2).**

	Entrée BG Aéroport	Entrée BG Limancet	Aéroport
PFBA	12,27	5,89	36,05
PFPeA	37,16	12,23	126,17
PFHxA	28,65	13,18	85,19
PFHpA	9,77	4,18	41,88
PFOA	6,37	5,45	13,38
PFNA	0,90	0,63	2,24
PFDA	0,64	0,34	3,04
PFUnDA	<LOD	<LOD	0,61
PFDoDA	<LOD	<LOD	0,93
PFTTrDA	<LOD	<LOD	0,37
PFTeDA	<LOD	<LOD	0,35
PFBS	3,26	2,78	4,06
PFHxS	19,77	24,47	10,09
PFHpS	1,23	1,89	0,73
L-PFOS	23,81	14,05	16,43
Br-PFOS	20,90	13,63	11,83
PFOS	44,71	27,68	28,26
PFDS	<LOD	<LOD	0,07
4:2 FTSA	<LOD	<LOD	<LOD
6:2 FTSA	60,93	13,22	194,58
8:2 FTSA	1,41	0,52	2,70
10:2 FTSA	<LOD	<LOD	2,00
FOSA	0,12	<LOD	0,24
FOSAA	<LOD	<LOD	<LOD
N-MeFOSAA	<LOD	<LOD	0,17
N-EtFOSAA	0,04	0,04	0,12
6:2 diPAP	<LOD	2,06	0,56
8:2 diPAP	<LOD	<LOD	<LOD
ΣPFAS	271,94	142,23	582,05



**Figure S6 : Flux en PFAS en entrées et sortie du Bois Gramond. Les chiffres indiquent les valeurs des flux totaux.**

Annexes du chapitre IV - Publication °3

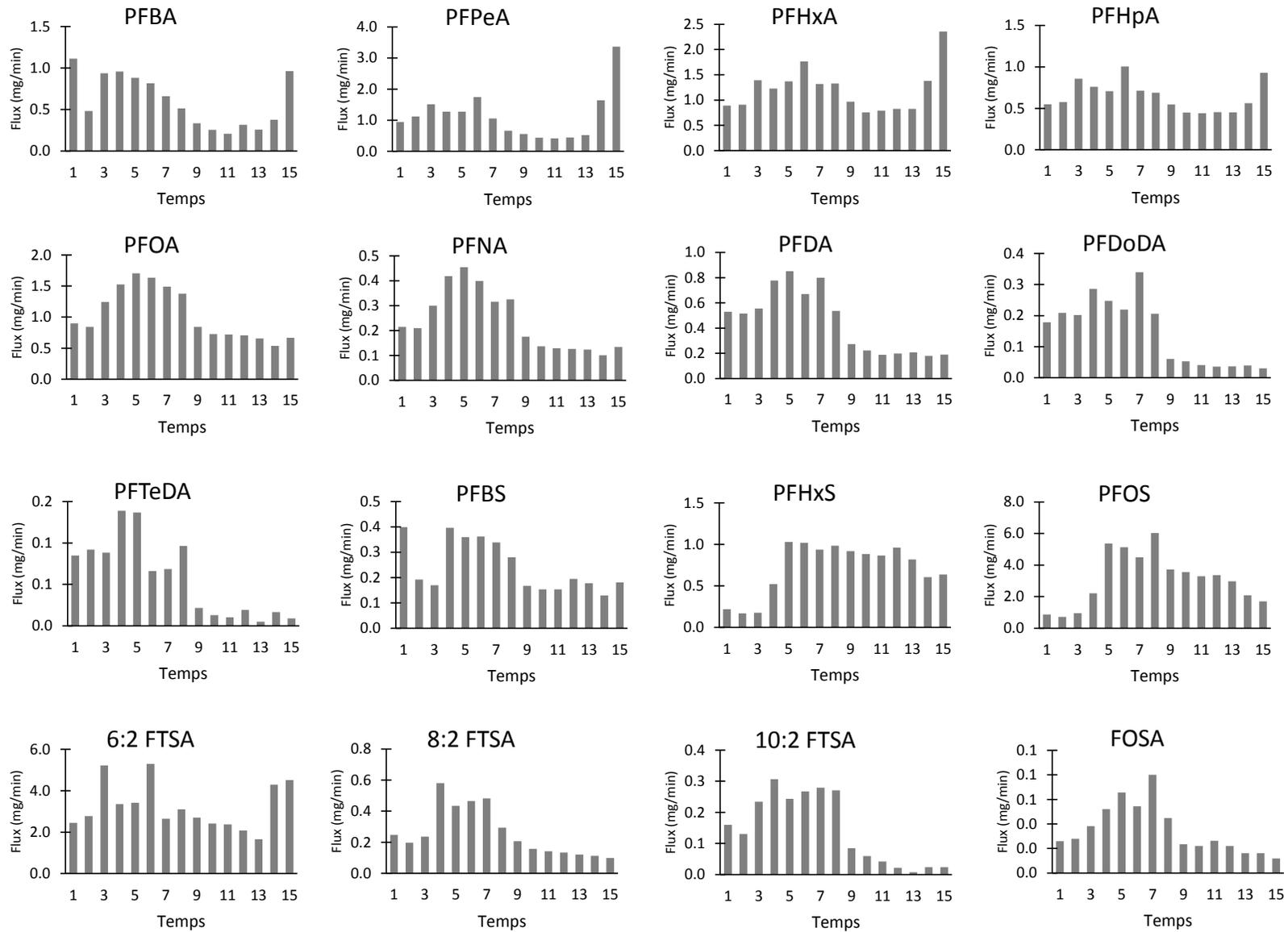


Figure S7 : Evolution des flux en PFAS dans la Jalle en aval de l'exutoire pluvial de la Rocade Nord au cours d'un évènement pluvieux.

Annexes du chapitre IV - Publication °3

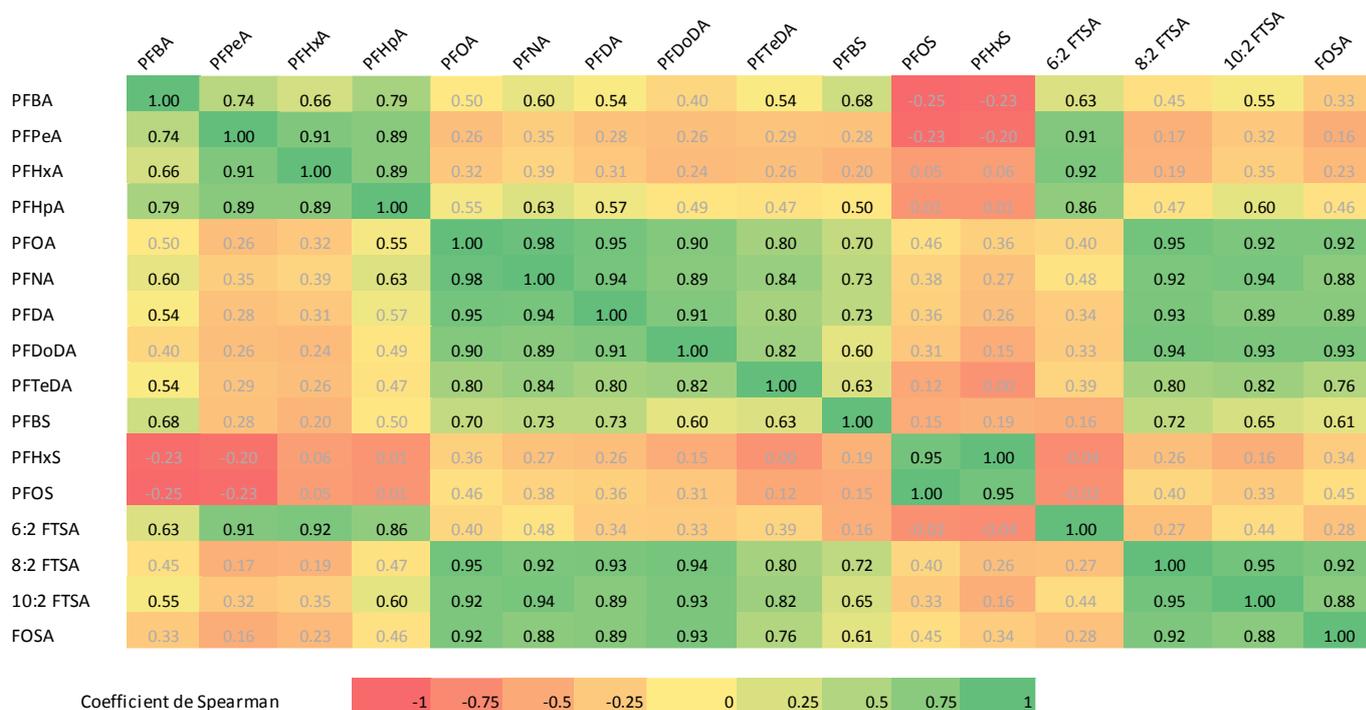


Figure S8 : Matrice de corrélation des flux en PFAS (quantifiés) sur le prélèvement haute fréquence en sortie de l'exutoire pluvial. Les chiffres indiquent la valeur du coefficient de corrélation de Spearman : en noir pour corrélation significative (p-value <0.05), en gris lorsque la corrélation n'est pas significative (p-value > 0.05). Le dégradé de couleur permet de visualiser l'importance de la corrélation indiquée par la valeur du coefficient de Spearman.

Tableau S11 : Concentrations (ng.L<sup>-1</sup>) en PFAS dans les eaux de la Jalle (phase dissoute uniquement).

Site	Fréquence de détection %	Milieu naturel en temps sec					Milieu naturel en temps de pluie	
		Référence	Bras secondaire	Aval STEU	Amont Exutoire	Aval Exutoire	Amont Exutoire	Aval Exutoire
		Moy ± ET n = 3	Moy ± ET n = 2	Moy ± ET n = 3	Moy ± ET n = 3	Moy ± ET n = 3	Pluie1/Pluie2 n = 2	Pluie1/Pluie2 n = 2
PFBA	100	2,6 ± 0,5	3,1 ± 2,1	2,2 ± 0,8	2,4 ± 0,5	2,5 ± 0,9	3,4/1,2	5,2/1,7
PFPeA	100	2,5 ± 0,9	3,1 ± 0,3	3,3 ± 1,4	3,7 ± 1,1	5,1 ± 2,0	7,5/1,7	13,3/2,3
PFHxA	100	2,8 ± 0,9	3,4 ± 0,8	3,7 ± 1,3	3,9 ± 0,9	5,0 ± 1,3	7,0/2,6	11,8/3,2
PFHpA	100	1,5 ± 0,3	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,6	2,0 ± 0,4	2,4 ± 0,3	2,9/1,5	4,4/1,8
PFOA	100	3,7 ± 0,3	3,6 ± 0,3	4,3 ± 0,8	4,5 ± 0,1	4,9 ± 0,5	2,2/4,0	3,3/4,2
PFNA	100	0,2 ± 0,01	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,3/0,4	0,5/0,4
PFDA	75	<0,02	0,6 ± 0,8	0,3 ± 0,3	0,6 ± 0,3	0,6 ± 0,3	nd/0,7	0,2/0,8
PFUnDA	5	nd	nd	nd	nd	0,1 ± 0,1	nd	nd
PFDoDA	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PFTTrDA	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PFTeDA	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PFBS	95	1,0 ± 0,3	1,1 ± 0,3	1,0 ± 0,3	1,2 ± 0,3	1,7 ± 0,1	0,9/1,1	1,4/1,4
PFHxS	100	4,3 ± 1,1	5,5 ± 0,6	4,8 ± 1,4	5,0 ± 0,6	6,4 ± 1,2	3,5/5,1	7,3/6,5
PFHpS	80	0,05 ± 0,01	nd	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,2	0,3/nd	0,5/0,4
L-PFOS	100	3,1 ± 1,0	3,8 ± 0,2	4,4 ± 1,9	5,6 ± 1,4	7,0 ± 2,2	3,9/4,1	8,7/4,7
Br-PFOS	100	2,7 ± 1,0	3,7 ± 0,7	3,8 ± 1,6	4,8 ± 1,0	5,8 ± 1,6	3,8/5,8	8,7/5,4
PFOS	100	5,8 ± 2,0	7,5 ± 0,5	8,2 ± 3,4	10,5 ± 2,3	12,8 ± 3,7	7,7/9,9	17,4/10,1
PFDS	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4:2 FTSA	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6:2 FTSA	100	1,0 ± 0,3	0,8 ± 0,0	2,9 ± 0,9	2,3 ± 0,4	4,8 ± 1,2	20,3/3,6	33,7/4,1
8:2 FTSA	65	0,1 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1/nd	0,4/nd
10:2 FTSA	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
FOSA	65	0,03 ± 0,01	nd	0,1 ± 0,1	0,04 ± 0,04	0,03 ± 0,03	nd	nd/0,03
FOSAA	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
N-MeFOSAA	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
N-EtFOSAA	5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03/nd
6:2 diPAP	10	nd	nd	nd	nd	nd	2,2/nd	2,9/nd
8:2 diPAP	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPFAS		25,4 ± 6,1	30,9 ± 4,7	33,5 ± 9,7	37,0 ± 5,8	47,2 ± 9,1	58,3/31,9	102,5/37,1

Tableau S12 : Corrélation entre les flux en PFAS et le débit de la Jalle sur le suivi de 15 jours.

Relation Flux-débit en milieu naturel			
	Matrice de corrélation de Pearson	p-value	R <sup>2</sup>
PFBA	0,893	<0,0001	0,797
PFPeA	0,880	<0,0001	0,774
PFHxA	0,889	<0,0001	0,790
PFHpA	0,940	<0,0001	0,884
PFOA	0,947	<0,0001	0,897
PFNA	0,934	<0,0001	0,872
PFBS	0,869	<0,0001	0,756
PFHxS	0,872	<0,0001	0,76
PFHpS	0,898	<0,0001	0,807
PFOS	0,839	<0,0001	0,703
6:2 FTSA	0,834	<0,0001	0,695
8:2 FTSA	0,83	<0,0001	0,689





## **SUPPORTING INFORMATION**

### **Publication n°4: Evidence for the spatial variability of poly- and perfluoroalkyl substance (PFAS) trophodynamics in French rivers**

Caroline Simmonet-Laprade<sup>a</sup>, Marc Babut<sup>b</sup>, Hélène Budzinski<sup>ac</sup>, Karyn Le Menach<sup>ac</sup>, Gabriel Munoz<sup>a</sup>, Mathilde Lauzent<sup>a</sup>, Benoît JD Ferrari<sup>d</sup>, Pierre Labadie<sup>ac\*</sup>

<sup>a</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805 CNRS, LPTC, 351 cours de la Libération, 33400 Talence, France

<sup>b</sup>Irstea, UR MALY, Centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, BP 32108, 69616 Villeurbanne Cedex, France

<sup>c</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805 CNRS, LPTC, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

<sup>d</sup>Swiss Centre for Applied Ecotoxicology, Eawag/EPFL, EPFL ENAC IIE-GE, Station 2, CH-1015 Lausanne, Switzerland

\* pierre.labadie@u-bordeaux.fr

contact: pierre.labadie@u-bordeaux.fr

## S11. The sampling

### S11.1. Studied sites

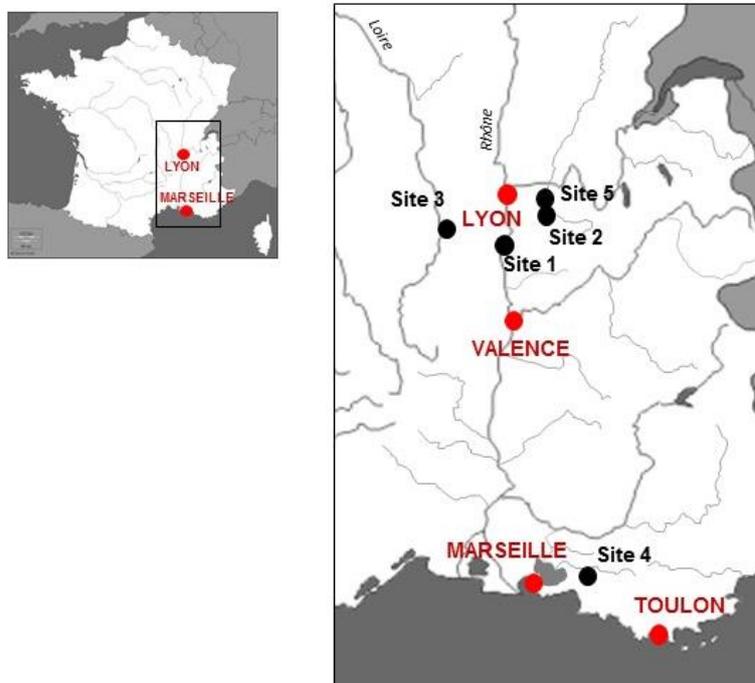


Figure S1: Map of sampling locations

Table S1: Location and hydrological characteristics of the sites

Site	Latitude Longitude Altitude	River	City	Length km	Stream width (m)	Annual flow (m <sup>3</sup> /s)	Drainage area (km <sup>2</sup> )	reference
1	45°27' 50.06" N 4° 48' 13.29"E 160 m	Le Rhône	Ile du Beurre	812	≈ 200-250	1320 <sup>a</sup>	100 200	Station of Saint-Clair (1992) (Station of Ternay, 2013-2014) www.hydro.eaufrance.fr
2	45° 38' 43.01" N 5° 09' 52.36" E 208 m	La Bourbre	La Verpillière	72	< 10	12.2 <sup>c</sup>	703	www.hydro.eaufrance.fr
3	45°31'24.92" N 4°15'23.50"E 375 m	Le Furan	Andrézieux- Bouthéon	34	15	2.68 <sup>c</sup>	178	www.hydro.eaufrance.fr
4	N 43° 28' 45.92" E 5° 25' 23.91" 155 m	La Luynes	Aix-en-Provence	19	< 10	1.8 <sup>b</sup> (2 et 5 ans avant 2012)	55	<a href="http://www.rdbmrc.com/hydroreel2/station.php?codestation=875">http://www.rdbmrc.com/hydroreel2/station.php?codestation=875</a> www.saba-arc.fr/IMG/pdf/Suivi_qualite_Arc-SABA-ACWED-2011.pdf
5	45° 42' 52.54" N 5° 09' 35.19" E 204 m	La Bourbre	Tignieu-Jamezieu	72	< 10	12.20 <sup>c</sup>	703 km	www.hydro.eaufrance.fr

<sup>a</sup> mean value obtained for the years 2013-2014 in a site about 20 km upstream

<sup>b</sup> mean value obtained between 2007 and 2012

<sup>c</sup> mean value obtained for the years 2013-2013 for the studied site

S11.2. Sample collection and storageS11.2.1. Invertebrate samples

The collection of invertebrates was carried out in June, July and October 2013 at sites 1 and 2 and in June and October 2014 at sites 3, 4 and 5. Organisms were transported in plastic bags containing river water, sorted in lab, frozen, freeze-dried and ground. Individuals of the same species or genus were pooled to provide sufficient sample size.

**Table S2: Details of invertebrate samples: number of pools per species and site, range of moisture contents.**

Genus	Species	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Range of moisture content %
Insects	<i>Anisoptera</i>		2	1	2		69.9-80.5
	<i>Chironomidae</i>	1		1	1		81.5-86.4%
	<i>Dytiscidae</i>	1					71.7%
	<i>Heteroptera</i>					1	72.1-72.2%
	<i>Sialidae</i>	1	1				76.4-82.9%
	<i>Simuliidae</i>					1	82.1%
	<i>Trichoptera</i>				1	1	75.4-81.1%
	<i>Zygoptera</i>	3	2	1	2	1	79.2-81.9%
	<i>Hydropsychidae</i>			1	1		80.4-81.3%
Crustaceans	<i>Asellus</i>			1			78.7%
	Shrimp	2					76.6-82.4%
	<i>Dikerogammarus</i>	1					74.3%
	<i>Gammarus gammarus</i>	2	2		2	2	76.6-84.2%
Gastropods	<i>Baetidae</i>				1	1	75.9-84.2%
	<i>Physa</i>			1			86.2%
	<i>Potamo antipodarum</i>	1		1			56.0-56.3%
Bivalves	<i>Corbicula fluminea</i>	2					83.6%
Worms	<i>Oligochaeta</i>	3	2	1	1	1	78.3-84.6%
	Planar					1	76.8%
	Leech		1				84.7%

S11.2.2. Fish samples**Table S3: Details of fish samples.**

Site	Species	Number of individuals (dissected)	Analysed tissues	Weight (g)				Length (mm)			
				Mean	Median	Min	Max	Mean	Median	Min	Max
1	<i>B. barbus</i>	9 (9)	fillet	1883	1543	1078	3033	532	540	450	620
2	<i>B. barbus</i>	4 (4)	fillet	879	850	485	1330	464	465	375	550
2	<i>S. cephalus</i>	5 (5)	fillet	524	465	400	820	360	335	330	440
3	<i>S. cephalus</i>	7 (3)	WB / fillet + liver + cvs	79	50	40	262	170	159	144	256
4	<i>S. cephalus</i>	10 (5)	WB / fillet + liver + cvs	91	70	35	277	179	164	143	262
5	<i>B. barbus</i>	8 (5)	WB / fillet + liver + cvs	124	86	48	295	207	189	159	300
5	<i>S. cephalus</i>	8 (1)	WB / fillet + liver + cvs	69	23	14	400	145	124	110	300

\*cvs = remaining tissues composed of viscera, skin, head and bones

**S12. PFAS analysis****S12.1. Studied PFAS****Table S4: List of studied PFASs and associated internal standard**

Acronym	Compound name	Molecular formula	Internal standard
PFOA	perfluoro-n-octanoic acid	C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> COOH	Perfluoro-n-[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ]octanoic acid
PFNA	perfluoro-n-nonanoic acid	C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> COOH	
PFDA	perfluoro-n-decanoic acid	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> COOH	
PFUnDA	perfluoro-n-undecanoic acid	C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> COOH	
PFDoA	perfluoro-n-dodecanoic acid	C <sub>12</sub> F <sub>23</sub> COOH	
PFTTrDA	perfluoro-n-tridecanoic acid	C <sub>13</sub> F <sub>25</sub> COOH	Perfluoro-n-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ]dodecanoic acid
PFTeDA	perfluoro-n-tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> F <sub>27</sub> COOH	perfluoro-1-[1,2,3- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> ]hexanesulfonate
PFBS	perfluoro-1-butanesulfonic acid	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonic acid	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonic acid	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	
L-PFOS	n-perfluoro-1-octanesulfonic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	
Br-PFOS	cluster of branched PFOS isomers	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	perfluoro-1-[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ]octanesulfonate
PFDS	perfluoro-1-decanesulfonic acid	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> H	Perfluoro-1-[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ]octanesulfonamide
N-MeFOSAA	2-(N-methyl perfluorooctane sulfonamido) acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	
N-EtFOSAA	2-(N-ethyl perfluorooctane sulfonamido) acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	
FOSA	perfluorooctane sulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	
N-MeFOSA	N-methyl perfluorooctane sulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )H	
N-EtFOSA	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )H	N-ethyl-d5-perfluoro-1-octanesulfonamide
6:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonate	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ]octane sulfonate(6:2)

SI2.2. PFAS analysis**Table S5: Mass spectrometry parameters**

Acronym	Collision Energy (V)	Fragmentor (V)	Analyte quantification (Q) transition (m/z)	Analyte confirmation (C) transition (m/z)
PFOA	4	82	413.0 → 368.9	413.0 → 168.9
PFNA	4	77	463.0 → 418.9	463.0 → 218.9
PFDA	4	88	513.0 → 468.9	513.0 → 268.9
PFUnDA	4	88	563.0 → 518.9	563.0 → 268.9
PFDoA	4	93	613.0 → 568.9	613.0 → 168.9
PFTTrDA	4	94	663.0 → 618.9	663.0 → 369.0
PFTeDA	8	99	712.0 → 668.8	712.0 → 419.0
PFBS	28	131	298.9 → 79.9	298.9 → 98.9
PFHxS	52	151	398.9 → 79.9	398.9 → 98.9
PFHpS	56	168	448.9 → 79.9	448.9 → 98.9
L-PFOS	60	188	498.9 → 79.9	498.9 → 98.9
R-PFOS	60	188	498.9 → 79.9	498.9 → 98.9
PFDS	76	220	598.9 → 79.9	598.9 → 98.9
N-MeFOSAA	16	119	570.0 → 511.8	570.0 → 418.8
N-EtFOSAA	16	129	584.0 → 525.8	584.0 → 418.8
FOSA	38	151	497.9 → 77.9	-
N-MeFOSA	28	126	512.0 → 168.9	512.0 → 218.9
N-EtFOSA	28	146	526.0 → 168.9	526.0 → 218.9
6:2 FTSA	20	84	427.0 → 406.8	427.0 → 79.9

SI2.3. QA/QC**Table S6: PFAS amounts in procedural blanks**

PFASs	Amounts in procedural blanks (n = 18) in ng			Detection frequency %
	Mean	Std deviation	Variation coefficient	
PFOA	0.043	0.024	55	100
PFNA	0.012	0.018	155	61
PFDA	0.057	0.019	33	100
PFUnDA	0.061	0.088	144	94
PFDoDA	0.025	0.044	172	78
PFTTrDA	0.118	0.281	238	44
PFTeDA	nd			0
PFHxS	nd			0
PFHpS	nd			0
L-PFOS	0.006	0.013	210	44
Br-PFOS	0.004	0.005	143	39
PFDS	nd			0
6:2FTSA	0.005	0.006	127	56
FOSA	0.012	0.008	70	100
N-MeFOSA	0.009	0.011	122	50
N-EtFOSA	0.002	0.002	138	39
N-MeFOSAA	nd			0
N-EtFOSAA	nd			0

\*nd: not detected

**Table S7: Procedural recovery and accuracy (tissues homogenate of sole from the Gironde Estuary)**

Replicates	Recovery (%)			Accuracy (%)		
	n = 11			n = 6		
	Mean	SD	CV %	Mean	SD	CV %
PFOA	65	12	18	95	6	7
PFNA	64	9	14	89	7	7
PFDA	72	11	16	103	7	6
PFUnDA	69	12	17	103	6	6
PFDoA	64	10	15	102	3	3
PFTTrDA	66	27	41	110	30	27
PFTeDA	73	24	33	107	9	9
PFHxS	59	20	34	66	9	14
PFHpS	73	14	19	100	6	6
L-PFOS	64	10	16	101	10	10
Br-PFOS						
PFDS	55	11	20	91	5	5
62 FTSA	74	14	19	108	8	7
FOSA	64	8	13	102	7	7
MeFOSA	43	11	27	92	11	12
EtFOSA	34	16	47	95	8	9
MeFOSAA	67	12	18	102	9	9
EtFOSAA	41	23	55	80	12	15

**Table S8: Mean concentrations of PFASs in in-house control matrix (tissues of seabass *Dicentrarchus punctatus* from the Gironde Estuary) and in the NIST SRM 1947 reference matrix (tissues of trout from the Lake Michigan). Comparison with the NIST Method (Reiner et al., 2012)**

Matrix	In-house control matrix (ng.g <sup>-1</sup> ww)		NIST SRM 1947 (ng.g <sup>-1</sup> ww)		
	Seabass		Lake Michigan trout		
	<i>Dicentrarchus punctatus</i> from the Gironde Estuary		Lake Michigan trout		
Replicates	n = 7		n = 3		
PFAS	Mean ± Std deviation	Variability (%)	Our results	Variability (%)	NIST Method 1
PFOA	0.049 ± 0.014	28	0.052 ± 0.013	25	< 0.297
PFNA	0.066 ± 0.010	14	0.156 ± 0.032	21	0.179 ± 0.013
PFDA	0.133 ± 0.015	11	0.120 ± 0.043	36	0.282 ± 0.062
PFUnDA	0.127 ± 0.017	14	0.210 ± 0.115	55	0.212 ± 0.024
PFDoDA	0.114 ± 0.017	15	0.083 ± 0.030	36	
PFTTrDA	0.068 ± 0.021	31	0.387 ± 0.295	76	0.154 ± 0.020
PFTeDA	0.149 ± 0.030	20	0.157 ± 0.037	24	0.198 ± 0.069
PFHxS	0.059 ± 0.010	17	0.022 ± 0.004	18	
PFHpS	ND	-	0.022 ± 0.002	9	
L-PFOS	2.259 ± 0.455	20	4.250 ± 0.646	15	6.170 ± 0.600
Br-PFOS	0.132 ± 0.025	19			
PFDS	0.018 ± 0.005	25	0.053 ± 0.007	13	NM
6:2FTSA	ND	-	<0,061	-	
FOSA	0.479 ± 0.059	12	0.132 ± 0.037	28	<0.151
N-MeFOSA	ND	-	<0,195	-	
N-EtFOSA	ND	-	<0,030	-	
N-MeFOSAA	ND	-	0.050 ± 0.026	52	
N-EtFOSAA	ND	-	0.038 ± 0.024	63	

**Table S9: Instrumental detection limits, limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs)**

Matrix	MeOH	Whole fish, invertebrates, fillets		Livers		Invertebrates	
		150-200		50	50	50	50
Test sample (mg)				LOD	LOQ	LOD	LOQ
Limits (unit)	LOQ (pg)	LOD (ng.g <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.g <sup>-1</sup> )	(ng.g <sup>-1</sup> )	(ng.g <sup>-1</sup> )	(ng.g <sup>-1</sup> )	(ng.g <sup>-1</sup> )
PFOA	0.06-0.18	0.02-0.05	0.02-0.05	0.32	1.05	0.32	1.05
PFNA	0.07-0.14	0.02-0.04	0.02-0.04	0.17	0.57	0.23	0.77
PFDA	0.10-0.40	0.03-0.12	0.03-0.12	0.72	2.39	0.72	2.39
PFUnDA	0.09-0.23	0.03-0.07	0.03-0.07	0.27	0.89	0.27	0.89
PFDoDA	0.03-0.20	0.01-0.06	0.01-0.06	0.36	1.19	0.36	1.19
PFTTrDA	0.08-0.74	0.02-0.22	0.02-0.22	0.07	0.23	0.04	0.12
PFTeDA	0.01-0.12	0.004-0.04	0.004-0.04	0.05	0.18	0.09	0.29
PFHxS	0.04-0.15	0.01-0.05	0.01-0.05	0.05	0.16	0.13	0.45
PFHpS	0.01-0.09	0.004-0.03	0.004-0.03	0.03	0.11	0.01	0.03
L-PFOS	0.03-0.14	0.01-0.04	0.01-0.04	0.12	0.42	0.12	0.42
Br-PFOS	0.03-0.11	0.01-0.03	0.01-0.03	0.10	0.32	0.10	0.32
PFDS	0.01-0.04	0.003-0.01	0.003-0.01	0.03	0.10	0.06	0.19
6:2-FTSA	0.07-0.17	0.02-0.05	0.02-0.05	0.20	0.65	0.20	0.65
FOSA	0.01-0.15	0.003-0.05	0.003-0.05	0.08	0.28	0.08	0.28
N-MeFOSAA	0.01-0.02	0.004-0.01	0.004-0.01	0.002	0.01	0.01	0.03
N-EtFOSAA	0.04-0.12	0.01-0.04	0.01-0.04	0.01	0.04	0.07	0.22

**Table S10: Average ( $\pm$  std deviation) of  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) and  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) in the both reference matrices USG24 and IAEA N2.**

Quality control	Reference matrix for $\delta^{13}\text{C}$			Reference matrix for $\delta^{15}\text{N}$		
Matrix	USG 24			IAEA N2		
Replicates	n = 47			n = 34		
Isotopic ratio	Our results		Reference value	Our results		Reference value
$\delta^{13}\text{C}$ ‰	16.1 $\pm$ 0.3	2%	16.1 $\pm$ 0.1	-	-	-
$\delta^{15}\text{N}$ ‰	-	-	-	$\pm$ 0.1	1%	20.3 $\pm$ 0.2

## S13. Results

### S13.1. Trophic web

**Table S11:  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in invertebrates and fish.**

Sites (number of samples)	$\delta^{15}\text{N}$ ‰				$\delta^{13}\text{C}$ ‰			
	Mean $\pm$ SD	Median	Min	Max	Mean $\pm$ SD	Median	Min	Max
Site 1 (27)	10.4 $\pm$ 2.0	10.0	7.6	13.3	-25.6 $\pm$ 3.1	-25.6	-29.2	-14.4
Site 2 (19)	11.0 $\pm$ 1.6	10.9	7.9	14.5	-28.2 $\pm$ 1.9	-28.2	-32.6	-25.3
Site 3 (15)	14.1 $\pm$ 3.1	15.6	7.5	19.1	-25.8 $\pm$ 1.9	-25.8	-27.2	-20.5
Site 4 (21)	15.1 $\pm$ 1.3	15.3	12.3	17.4	-26.1 $\pm$ 1.3	-26.1	-30.4	-23.7
Site 5 (25)	11.4 $\pm$ 2.3	11.4	6.4	14.5	-27.1 $\pm$ 2.3	-27.1	-34.1	-23.5

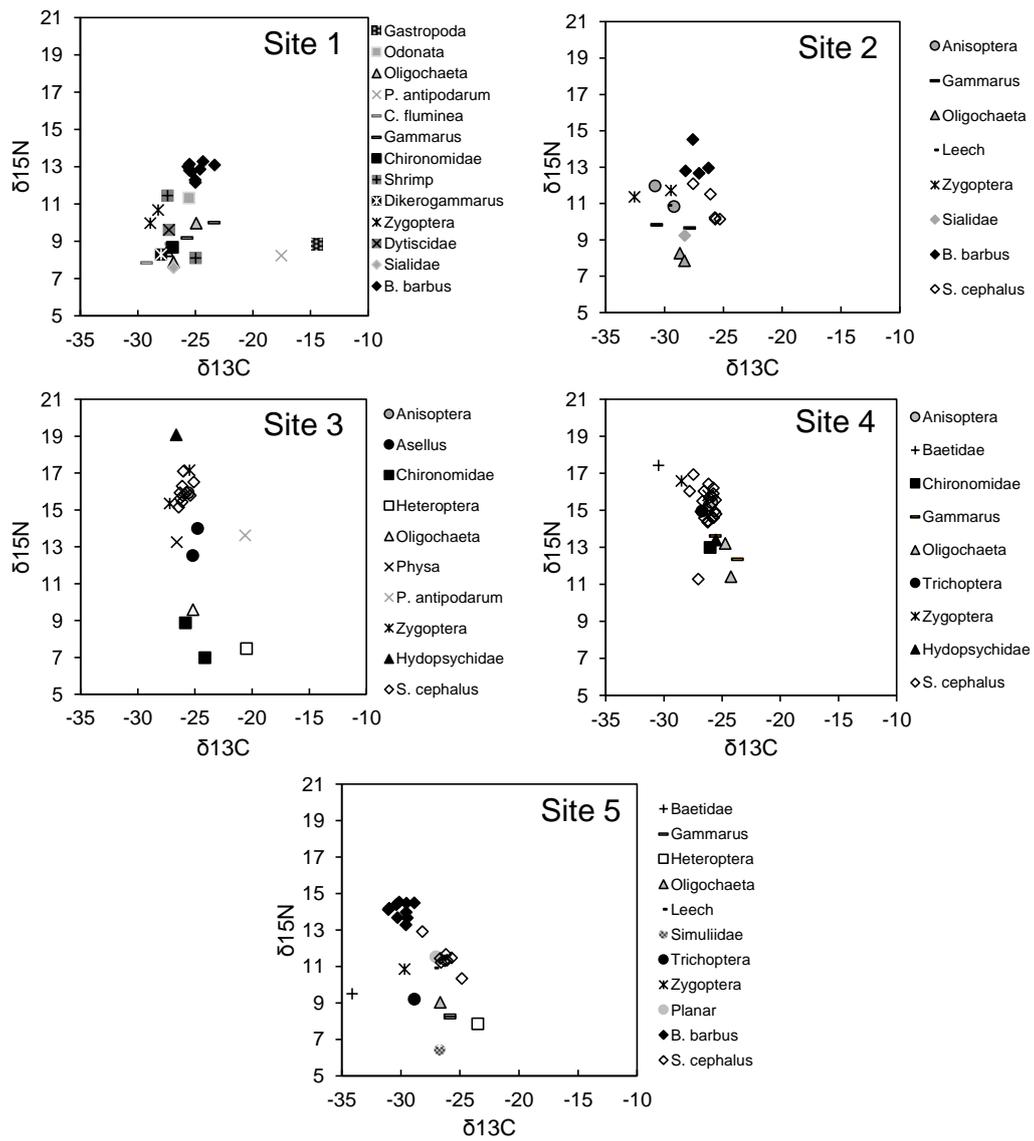


Figure S2: Plot of  $\delta^{15}\text{N}$  Vs  $\delta^{13}\text{C}$  for each site

**Table S12: Trophic levels of invertebrates and fish.**

Genre	Species	Trophic level ranges				
		Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
Fishes	<i>B. barbus</i>	3.12-3.64	3.35-3.90			4.02-4.39
	<i>C. Sephalus</i>		2.61-3.18	4.25-4.86	2.28-3.04	3.15-3.91
Insects	<i>Anisoptera</i>		2.82-3.15	4.48	2.55-2.60	3.15-3.91
	<i>Chironomidae</i>	2.1		1.85-2.41	1.88	
	<i>Dytiscidae</i>	2.37				
	<i>Heteroptera</i>			2		2.42
	<i>Sialidae</i>	1.77	2.34			
	<i>Simuliidae</i>					2
	<i>Trichoptera</i>				2.46	2.82
	<i>Zygoptera</i>	2.47-2.86	3.07	4.31-4.85	2.71-2.94	3.3
	<i>Hydropsychidae</i>			5.41	2	
Crustaceans	<i>Asellus</i>			3.48-3.92		
	Shrimp	1.92-2.91				
	<i>Dikerogammarus</i>	1.98				
	<i>Gammarus gammarus</i>	2.24-2.48	2.47-2.52		1.69-2.06	2.52-2.56
Gastropods	<i>Baetidae</i>				3.19	2.9
	<i>Gastropoda</i>	2.14				
	<i>Physa</i>			3.7		
	<i>P. antipodarum</i>	1.96		3.81		
Bivalves	<i>C. fluminea</i>	1.85-2.15				
Worms	<i>Oligochaeta</i>	1.86-2.47	1.94-2.06	2.62-2.70	1.42-1.94	2.76
	<i>Planar</i>					3.5
	Leech		2.83			3.32
<b>Amplitude of TL</b>		1.9	2	3.6	1.8	2.4

### S13.2. PFAS contamination

#### S13.2.1. Concentrations and occurrence

Table S13: PFAS concentrations in invertebrates (ng.g<sup>-1</sup> ww)

INVERTEBRATES	Site 1 (n = 17)			Site 2 (n = 10)			Site 3 (n = 8)			Site 4 (n = 11)			Site 5 (n = 9)		
	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max
PFOA	65	0.28 ± 0.41	<LOD-1.6	60	0.35 ± 0.43	<LOD-1.2	75	0.14 ± 0.19	<LOD-0.56	100	0.89 ± 0.86	0.06-2.3	78	1.2 ± 1.3	<LOD-3.6
PFNA	88	6.2 ± 11.1	<LOD-44.3	50	0.18 ± 0.23	<LOD-0.59	75	0.21 ± 0.36	<LOD-1.1	80	0.70 ± 1.4	<LOD-4.9	89	1.5 ± 1.1	<LOD-3.5
PFDA	88	0.64 ± 0.61	<LOD-2.1	70	0.16 ± 0.17	<LOD-0.47	100	0.70 ± 0.59	0.17-2.0	90	1.4 ± 1.4	<LOD-4.9	89	6.0 ± 5.0	<LOD-13.8
PFUnDA	100	23.8 ± 24.7	0.80-93.5	90	0.25 ± 0.19	<LOD-0.62	100	0.47 ± 0.37	0.09-1.2	90	0.62 ± 0.60	<LOD-2.0	89	7.6 ± 8.5	<LOD-25.0
PFDODA	94	1.4 ± 1.3	<LOD-3.9	90	0.32 ± 0.30	<LOD-0.93	100	1.5 ± 1.5	0.14-3.9	100	2.4 ± 2.8	0.14-9.4	100	4.1 ± 4.5	0.39-12.6
PFTTrDA	100	48.7 ± 35.4	1.5-111	70	0.47 ± 0.43	<LOD-1.2	100	0.93 ± 1.1	0.13-2.7	100	1.0 ± 2.1	0.04-7.5	89	1.1 ± 1.3	<LOD-4.1
PFTeDA	88	1.2 ± 1.2	<LOD-3.9	70	0.21 ± 0.26	<LOD-0.86	100	0.61 ± 0.45	0.04-1.4	90	0.93 ± 2.3	<LOD-7.7	100	2.8 ± 3.4	0.36-10.5
PFHxS	88	0.17 ± 0.20	<LOD-0.61	80	0.15 ± 0.17	<LOD-0.57	62.5	0.18 ± 0.22	<LOD-0.60	60	0.33 ± 0.81	<LOD-2.7	56	0.16 ± 0.19	<LOD-0.48
PFHpS	41	0.02 ± 0.04	<LOD-0.12	10	0.01 ± 0.02	<LOD-0.05	50	0.03 ± 0.07	<LOD-0.19	60	0.03 ± 0.03	<LOD-0.08	78	0.05 ± 0.05	<LOD-0.13
L-PFOS	100	8.5 ± 8.9	0.09-25.5	100	2.1 ± 0.91	1.1-4.1	100	7.4 ± 10.5	0.58-28.6	100	6.7 ± 7.8	0.11-28.0	100	11.1 ± 9.5	0.14-27.8
Br-PFOS	71	0.55 ± 0.86	<LOD-3.04	90	0.26 ± 0.17	<LOD-0.53	100	0.80 ± 1.2	0.06-3.1	90	1.1 ± 2.0	<LOD-6.86	89	0.74 ± 0.62	<LOD-2.04
ΣPFOS	100	9.0 ± 9.5	0.10-26.0	100	2.4 ± 1.0	1.3-4.6	100	8.2 ± 11.5	0.64-30.7	100	7.9 ± 8.5	0.11-29.9	100	11.8 ± 10.0	0.14-28.9
PFDS	65	0.10 ± 0.20	<LOD-0.77	60	0.02 ± 0.03	<LOD-0.07	100	0.12 ± 0.14	0.01-0.42	50	0.03 ± 0.06	<LOD-0.19	78	0.05 ± 0.08	<LOD-0.24
6:2 FTSA	100	2.4 ± 3.4	0.08-12.0	20	0.11 ± 0.27	<LOD-0.81	100	1.2 ± 1.4	0.08-3.4	80	0.37 ± 0.51	<LOD-1.7	56	0.08 ± 0.08	<LOD-0.17
FOSA	100	1.4 ± 1.9	0.05-7.9	100	0.21 ± 0.10	0.11-0.34	100	0.67 ± 0.67	0.09-2.1	80	0.31 ± 0.31	<LOD-1.1	89	1.0 ± 1.8	<LOD-5.8
N-MeFOSA	0	<LOD	<LOD	0	<LOD ± <LOD	<LOD-<LOD									
N-EtFOSA	0	<LOD	<LOD	0	<LOD ± <LOD	<LOD-<LOD	0	<LOD ± <LOD	<LOD-<LOD	0	<LOD ± <LOD	<LOD-<LOD	11	0.01 ± 0.03	<LOD-0.08
N-MeFOSAA	76	0.24 ± 0.38	<LOD-1.2	50	0.03 ± 0.04	<LOD-0.10	75	0.11 ± 0.09	<LOD-0.23	60	0.05 ± 0.04	<LOD-0.12	89	0.28 ± 0.31	<LOD-0.81
N-EtFOSAA	53	1.4 ± 4.9	<LOD-20.4	10	0.00 ± 0.01	<LOD-0.04	75	0.13 ± 0.11	<LOD-0.29	50	0.08 ± 0.16	<LOD-0.56	67	0.50 ± 1.2	<LOD-3.6
ΣPFCA		82.3 ± 62.1	2.6-206		1.9 ± 1.5	0.3-4.2		4.6 ± 3.3	0.65-9.1		8.0 ± 9.2	0.39-30.1		24.4 ± 23.3	2.0-68.8
ΣPFSA		9.3 ± 9.8	0.10-26.4		2.6 ± 1.2	1.4-5.0		8.5 ± 11.9	0.68-31.5		8.3 ± 9.3	0.11-32.9		12.1 ± 10.2	0.14-29.6
ΣPFAS		97.0 ± 68.4	4.9-213		4.9 ± 2.2	1.9-8.2		15.2 ± 15.0	3.6-44.5		17.0 ± 18.2	0.87-65.5		38.4 ± 31.4	2.1-99.1

Table S14: PFAS concentrations (ng.g<sup>-1</sup> ww) in whole fish

FISH	Site 1 (n = 9)			Site 2 (n = 9)			Site 3 (n = 7)			Site 4 (n = 10)			Site 5 (n = 16)		
	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max	Detection frequency %	Mean ± std deviation	Min-Max
PFOA	0	<LOD	<LOD	0	<LOD	<LOD	57	0.07 ± 0.07	<LOD-0.14	50	0.04 ± 0.05	<LOD-0.13	50	0.08 ± 0.09	<LOD-0.25
PFNA	100	3.2 ± 2.5	1.6-9.6	67	0.12 ± 0.12	<LOD-0.34	100	0.48 ± 0.14	0.31-0.69	100	0.23 ± 0.08	0.11-0.39	100	0.57 ± 0.28	0.21-1.0
PFDA	100	3.3 ± 1.1	2.0-5.8	89	2.3 ± 2.0	<LOD-5.7	100	12.8 ± 8.1	8.2-30.6	100	4.0 ± 1.4	2.5-6.3	100	17.8 ± 10.8	6.1-39.1
PFUnDA	100	406 ± 147	260-691	100	3.3 ± 2.9	0.75-9.7	100	8.1 ± 6.7	4.0-22.8	100	2.1 ± 0.52	1.5-3.1	100	16.1 ± 9.4	4.8-38.6
PFDODA	100	11.7 ± 5.5	6.1-21.6	100	1.3 ± 1.3	0.32-4.7	100	9.8 ± 6.0	5.1-22.5	100	7.6 ± 2.5	4.6-12.6	100	9.1 ± 4.3	3.8-18.9
PFTrDA	100	566 ± 210	271-983	100	1.3 ± 1.3	0.26-4.5	100	3.9 ± 1.9	2.5-7.9	100	2.9 ± 1.3	1.1-5.4	100	2.3 ± 1.9	0.59-7.1
PFTeDA	100	39.1 ± 20.2	11.2-75.1	44	0.21 ± 0.30	<LOD-0.88	100	2.6 ± 1.2	1.5-5.2	100	2.2 ± 0.84	0.94-4.0	100	3.0 ± 2.1	1.0-10.2
PFHxS	100	0.06 ± 0.03	0.03-0.12	0	<LOD	<LOD	100	0.25 ± 0.14	0.14-0.53	100	0.15 ± 0.03	0.07-0.19	100	0.10 ± 0.05	0.04-0.26
PFHpS	100	0.03 ± 0.02	0.01-0.07	0	<LOD	<LOD	86	0.11 ± 0.09	<LOD-0.26	50	0.01 ± 0.02	<LOD-0.06	56	0.07 ± 0.08	<LOD-0.29
L-PFOS	100	11.4 ± 4.5	5.6-21.3	100	10.1 ± 7.5	3.2-25.2	100	42.6 ± 20.9	28.4-87.9	100	13.3 ± 3.9	7.9-19.0	100	44.1 ± 27.7	17.7-132
Br-PFOS	100	1.5 ± 0.63	0.84-3.0	100	1.2 ± 0.92	0.40-2.68	100	2.8 ± 1.6	1.2-6.0	100	1.3 ± 0.37	0.74-1.9	100	2.8 ± 1.4	0.93-4.7
ΣPFOS	100	12.9 ± 5.09	6.5-24.3	100	11.3 ± 8.3	3.6-27.8	100	45.5 ± 22.4	29.6-93.9	100	14.6 ± 4.2	8.8-20.5	100	46.9 ± 27.9	18.9-134
PFDS	78	0.09 ± 0.05	<LD-0.15	78	0.11 ± 0.15	<LOD-0.49	100	0.54 ± 0.32	0.36-1.2	100	0.14 ± 0.04	0.08-0.18	100	0.17 ± 0.09	0.08-0.36
6:2 FTSA	0	<LOD	<LOD	11	0.02 ± 0.05	<LOD-0.16	100	0.32 ± 0.07	0.21-0.42	80	0.05 ± 0.05	<LOD-0.12	0	<LOD	<LOD
FOSA	100	0.66 ± 0.17	0.40-0.86	100	0.13 ± 0.08	0.06-0.31	100	1.3 ± 0.12	1.1-1.4	100	0.43 ± 0.14	0.31-0.80	100	0.97 ± 0.35	0.44-1.91
N-MeFOSA	0	<LOD	<LOD												
N-EtFOSA	0	<LOD	<LOD												
N-MeFOSAA	100	0.02 ± 0.01	0.01-0.04	11	0.01 ± 0.04	<LOD-0.13	100	0.08 ± 0.02	0.06-0.10	80	0.02 ± 0.01	<LOD-0.04	94	0.09 ± 0.06	<LOD-0.26
N-EtFOSAA	100	0.01 ± 0.01	0.01-0.04	0	<LOD	<LOD	86	0.05 ± 0.03	<LOD-0.09	60	0.01 ± 0.02	<LOD-0.06	56	0.04 ± 0.04	<LOD-0.11
ΣPFCA		1030 ± 369	562-1786		8.5 ± 7.7	2.2-25.5		37.8 ± 23.9	21.5-89.9		19.0 ± 5.9	11.9-31.7		49.0 ± 25.4	18.3-104
ΣPFSA		13.1 ± 5.2	6.5-24.6		11.4 ± 8.5	3.6-28.3		46.4 ± 22.9	30.1-96.0		14.9 ± 4.3	9.0-20.8		47.3 ± 28.1	19.1-135
ΣPFAS		1043 ± 374	575-1811		20.1 ± 14.6	6.9-54.3		86.0 ± 46.6	56.0-187		34.4 ± 8.8	22.8-49.9		97.3 ± 46.2	46.8-205

S13.2.2.Calculation procedure of whole-body concentrations in fish

In the present work, PFASs were analyzed in fillet homogenates of fish from site 1 and 2 and whole fish from sites 3, 4 and 5. And among the latter, 14 (including 9 chubs and 5 barbels) were dissected in order to measure PFAS levels in three compartments: fillet, liver, and offal (named “cvs” for carcass, viscera, skin). A procedure in two steps was applied in order to calculate the whole body concentrations necessary to the TMF calculation.

First, with the 14 fish for which three compartments were analyzed, a mass balance analysis (equation 4) was performed in order to relate fillet to whole body concentrations.

$$C_{whole-body} = \frac{C_{fillet} \times m_{fillet} + C_{offal} \times m_{offal} + C_{liver} \times m_{liver}}{m_{fillet} + m_{liver} + m_{offal}} \quad (\text{Eq 4})$$

Then, linear regression relating  $C_{whole-body}$  to  $C_{fillet}$  were performed after that correlation between the both had been controlled for each compound. Thus, the slope of the linear regression  $C_{whole-body} = f(C_{fillet})$  was used as conversion factors ( $F_{fillet-WB}$ ) in order to calculate the  $C_{whole-body}$  of fish for which only the fillet was analyzed (fish from sites 1 and 2) according to the equation 5.

$$C_{whole-body} = F_{fillet-WB} \times C_{fillet} \quad (\text{Eq 5})$$

Concentrations in the three tissue homogenates and  $C_{whole-body}$  calculated from the equation 4 are provided in the table S14. Good correlation was found for all PFASs but detection frequency of PFOA and PFHpS didn't allow the study of correlation. That's why,  $F_{fillet-WB}$  of PFNA and PFOS were attributed to PFOA and PFHpS respectively.

**Table S15: PFAS concentrations in tissues of dissected fish from sites 3, 4 and 5. Concentrations are expressed in ng.g<sup>-1</sup> ww. (DF = detection frequency).**

Tissue fraction	Affole				Fillet				Liver				Calculated concentrations for whole fish		
	Mean	Median	Min-Max	DF	Mean	Median	Min-Max	DF	Mean	Median	Min-Max	DF	Mean	Median	Min-Max
Mass of tissues	2.1	1.6	0.7-5.8	-	46.3	32.3	15.9-121	-	95.0	65.4	33.9-273	-	143	94.1	50.7-393
Fraction of tissues	1.5	1.4	0.8-3.9	-	32.0	31.4	22.6-42.0	-	66.4	66.3	56.8-75.3	-	100	100	100
PFOA	0.1	0.2	<LD-0.2	86	<LD	<LD	<LD-<LD	0	0.9	0.5	<LD-2.9	64	0.1	0.1	0.02-0.2
PFNA	0.6	0.4	0.1-1.3	100	0.2	0.1	<LD-0.5	71	2.7	2.1	<LD-7.3	86	0.5	0.3	0.1-1.0
PFDA	20.8	12.5	2.4-51.9	100	5.8	4.7	0.6-16.0	100	82.9	51.5	<LD-231.8	86	16.3	11.9	2.5-39.1
PFUnDA	17.2	10.0	1.4-51.5	100	4.8	3.3	0.5-10.8	100	62.9	29.6	<LD-200.9	86	13.3	9.7	1.5-38.6
PFDoDA	12.2	10.7	5.1-29.2	100	3.7	3.4	1.5-11.9	100	49.5	46.3	<LD-136.6	86	9.8	9.2	4.6-22.5
PFTTrDA	4.4	3.7	1.0-10.2	100	1.3	1.2	0.4-4.4	100	21.7	15.4	<LD-61.7	86	3.6	3.1	1.1-7.9
PFTeDA	2.6	2.2	0.9-6.9	100	0.8	0.7	0.3-2.4	100	18.1	16.2	<LD-49.6	86	2.3	2.3	0.9-5.2
PFHxS	0.2	0.2	<LD-0.8	93	0.0	<LD	<LD-0.1	29	1.6	1.2	<LD-6.0	79	0.2	0.1	0.04-0.5
PFHpS	0.1	<LD	<LD-0.4	43	0.0	<LD	<LD-0.1	7	1.0	0.6	<LD-3.7	86	0.1	0.05	0.01-0.3
L-PFOS	39.9	37.7	7.2-111	100	13.4	14.5	1.7-51.1	100	287	223	<LD-1146	86	34.2	33.5	7.9-87.9
Br-PFOS	3.3	2.1	0.9-8.1	100	0.9	0.8	0.2-2.8	100	27.0	19.7	<LD-99.0	86	2.8	2.6	0.9-6.0
PFDS	0.3	0.2	0.1-1.6	100	0.1	0.1	<LD-0.7	71	2.1	1.1	<LD-11.0	86	0.3	0.2	0.1-1.2
6:2-FTSA	0.1	<LD	<LD-0.4	21	0.0	<LD	<LD-0.1	29	1.0	<LD	<LD-4.8	21	0.1	0.01	0.01-0.3
FOSA	0.9	1.0	0.4-1.7	100	0.3	0.2	0.1-0.9	100	5.5	5.4	<LD-15.7	86	0.8	0.8	0.3-1.4
N-MeFOSAA	0.1	0.1	<LD-0.1	79	0.0	0.0	<LD-0.1	57	0.2	0.1	<LD-0.7	50	0.05	0.1	0.01-0.1
N-EtFOSAA	<LD	<LD	<LD-0.1	29	0.0	<LD	<LD-0.1	21	0.2	<LD	<LD-1.3	21	0.03	0.02	0.01-0.1
ΣPFAS	103	78.8	21.8-241	100	31.5	30.9	5.7-102	100	607	641	<LD-1852	86	84.4	75.4	22.8-187.4

**Table S16: Parameters of  $C_{\text{whole-body}} = f(C_{\text{fillet}})$  linear regressions**

	Slope $\pm$ SE (= $F_{\text{fillet-WB}}$ )	R <sup>2</sup>	p-value
PFOA	2.32 $\pm$ 0.17 <sup>a</sup>		
PFNA	2.32 $\pm$ 0.17	0.89	<0,0001
PFDA	2.66 $\pm$ 0.21	0.81	<0,0001
PFUnDA	2.84 $\pm$ 0.17	0.91	<0,0001
PFDoDA	2.37 $\pm$ 0.18	0.78	<0,0001
PFTTrDA	2.37 $\pm$ 0.19	0.84	<0,0001
PFTeDA	2.56 $\pm$ 0.19	0.82	<0,0001
PFHxS	4.09 $\pm$ 0.49	0.82	<0,0001
PFHpS	2.16 $\pm$ 0.16 <sup>b</sup>		
L-PFOS	2.16 $\pm$ 0.16	0.89	<0,0001
Br-PFOS	2.77 $\pm$ 0.19	0.86	<0,0001
PFDS	2.01 $\pm$ 0.14	0.95	<0,0001
6:2-FTSA	2.14 $\pm$ 0.25	0.77	<0,0001
FOSA	1.92 $\pm$ 0.23	0.64	<0,0001
MeFOSAA	1.56 $\pm$ 0.14	0.77	<0,0001
EtFOSAA	1.56 $\pm$ 0.14 <sup>c</sup>		

<sup>a</sup> use of the conversion factor of the closer PFAS, PFNA, because low detection frequency in dissected fish

<sup>b</sup> use of the conversion factor of the L-PFOS because of low detection frequency in dissected fish

<sup>c</sup> use of the conversion factor of the N-MeFOSAA because of low detection frequency in dissected fish

S13.2.3. PFAS contamination profiles

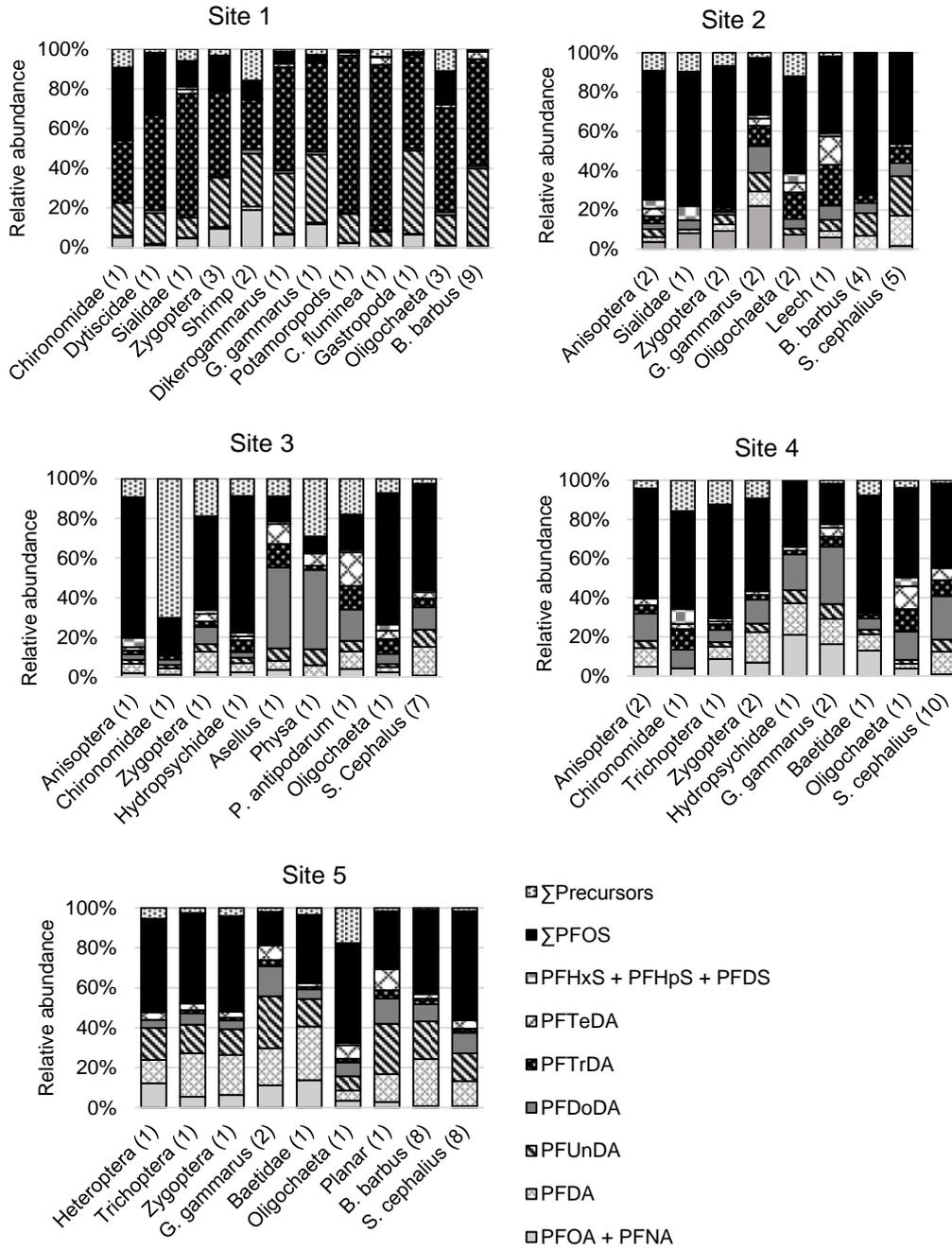


Figure S3: Molecular profiles of PFASs for each species in the five sites. The numbers indicate the replicates.

S13.3. PFAS biomagnification

**Table S18: LogC= f(TL) linear regression in site 1. Non-significance is indicated by grey color.**

function	Statistical parameters of LogC=f(TL) linear regressions (site 1)									
	Cenken					Lmec (glm)				
	intercept	slope	tau	p-value	TMF	intercept [CI 95%]	slope [CI 95%]	AICmod	TMF [CI 95%]	
PFOA										
PFNA	0.0	0.5	0.24	0.085	NC	-2.1 [-3.2;-1.0]	1.0 [0.8;1.2]	104	9.9 [5.5-14.3]	
PFDA	0.0	0.8	0.63	<0,0001	6.0	-2.2 [-2.8;-1.5]	0.8 [0.6;0.9]	70	5.7 [4.2-7.2]	
PFUnDA	-1.0	1.1	0.54	0.0001	11.8	0.3 [-0.1;0.6]	0.4 [0.4;0.5]	51	2.6 [2.3-2.9]	
PFDoDA	0.0	0.8	0.52	0.0002	5.8	-0.7 [-1.8;0.5]	0.1 [-0.1;0.3]	84	1.4 [0.8;2.0]	
PFTTrDA	0.2	0.7	0.39	0.005	5.6	1.7 [1.3;2.0]	0.0 [-0.1;0.0]	51	0.9 [0.8;1.0]	
PFTeDA	0.0	1.1	0.39	0.005	11.7	-0.7 [-1.3;-0.1]	0.3 [0.2;0.4]	64	1.9 [1.5-2.3]	
PFHxS	0.0	-0.2	-0.11	0.44	NC	-1.7 [-2.1;-1.3]	0.2 [0.1;0.2]	58	1.5 [1.3-1.7]	
PFHpS	0.0	-0.2	-0.10	0.473	NC	-1.0 [-1.2;-0.8]	-0.2 [-0.2;-0.2]	33	0.6 [0.6-0.7]	
L-PFOS	0.2	0.2	0.15	0.29	NC	0.8 [0.4;1.1]	-0.1 [-0.1;0.0]	53	0.81 [0.72; 0.90]	
Br-PFOS	0.0	0.7	0.32	0.022	5.3	-1.1 [-2.0;-0.2]	0.2 [0.0;0.3]	73	1.4 [0.9-1.9]	
ΣPFOS	-0.7	0.5	0.24	0.086	NC	-0.7 [-2.3;1.0]	0.4 [0.1;0.7]	94	2.4 [0.9-3.9]	
PFDS	0.0	0.0	0.00	1	NC	-1.1 [-2.4;0.2]	-0.1 [-0.3;0.1]	94	0.14 [0.08; 0.19]	
6:2FTSA	0.0	-1.7	-0.54	<0,0001	0.02	1.7 [0.7;2.7]	-0.9 [-1.0;-0.7]	73	0.1 [0.1-0.2]	
FOSA	0.01	-0.1	-0.08	0.597	NC	-0.5 [-0.8;-0.1]	0.1 [0.1;0.2]	48	1.3 [1.2-1.5]	
N-MeFOSAA	0.0	-0.5	-0.28	0.046	0.3	-1.3 [-2.0;-0.6]	0.1 [-0.05;0.2]	67	1.2 [0.85;1.5]	
N-EtFOSAA										

\*NC : not calculated because of non-significance was indicated by p-value > 0.05.

\* empty box : detection frequency < 40 %

**Table S19: LogC= f(TL) linear regression in site 2. Non-significance is indicated by grey color.**

Function	Statistical parameters of LogC=f(TL) linear regressions (site 2)									
	Cenken					Lmec (GLMM)				
	intercept	pente	tau	p-value	TMF	intercept [CI 95%]	slope [CI 95%]	AICmod	TMF [CI 95%]	
PFOA										
PFNA	0.0	-0.6	0.12	0.48	NC	-1.9 (-7.8;4.1)	0.1 (-0.6;0.9)	73	1.4 [-0.9; 3.7]	
PFDA	0.0	1.1	0.31	0.07	NC	-3.7 (-7.6;0.2)	1.0 (0.6;1.5)	68	10.9 (3.6;32.8)	
PFUnDA	0.0	0.8	0.37	0.03	6.3	-2.2 (-3.8;-0.6)	0.6 (0.4;0.8)	50	4.2 (2.7;6.6)	
PFDoDA	0.0	0.3	0.23	0.17	NC	-1.4 (-3.4;0.6)	0.3 (0.1;0.6)	56	2.1 (0.9;3.3)	
PFTTrDA	0.0	0.1	0.12	0.50	NC	-1.1 (-2.5;0.3)	0.3 (0.1;0.4)	51	1.8 (1.1;2.6)	
PFTeDA	0.0	0.001	0.02	0.94	NC	-1.0 (-7.3;5.2)	-0.2 (-0.9;0.6)	86	0.7 [-0.5; 1.8]	
PFHxS										
PFHpS										
L-PFOS	-1.3	0.7	0.59	<0.001	4.6	-0.6 (-0.9;-0.4)	0.39 (0.36;0.42)	14	2.4 (2.3;2.6)	
Br-PFOS	0.0	0.8	0.56	<0.001	6.9	-3.1 (-3.7;-2.4)	0.9 (0.8;1.0)	45	8.3 (6.7;9.8)	
ΣPFOS	-1.3	0.7	0.59	<0.001	4.6	-0.6 (-0.9;-0.4)	0.41 (0.38;0.44)	15	2.6 (2.4;2.7)	
PFDS	0.0	1.6	0.43	0.01	37.0	-5.6 (-11.3;0.0)	1.3 (0.6;1.9)	74	17.9 (-10.6;46.4)	
62FTSA										
FOSA	-0.5	-0.2	0.20	0.25	NC	-0.1 (-0.3;0.1)	-0.3 (-0.3;-0.2)	16	0.6 (0.5;0.6)	
N-MeFOSAA										
N-EtFOSAA										

\*NC : not calculated because of non-significance was indicated by p-value > 0.05.

\* empty box : detection frequency < 40 %

**Table S20: LogC= f(TL) linear regression in site 3. Non-significance is indicated by grey color.**

Statistical parameters of LogC=f(TL) linear regressions(site 3)									
Function	Cenken regression					GLMM model			
Parameters	intercept	pente	tau	p-value	TMF	intercept [CI 95%]	slope [CI 95%]	AICmod	TMF [CI 95%]
PFOA	0.0	-0.2	0.08	0.722	NC	-0.02 [-1.5;1.4]	-0.3 [-0.4;-0.2]	50.8	0.5 [0.4-0.6]
PFNA	0.0	0.7	0.62	<0.002	4.5	-2.9 [-3.8;-2.0]	0.5 [0.4;0.6]	29	3.1 [2.8-3.5]
PFDA	-2.6	0.8	0.51	0.009	6.1	-1.7 [-2.5;-0.8]	0.4 [0.4;0.5]	35	2.6 [2.3-2.9]
PFUnDA	-3.1	0.8	0.50	0.012	7.0	-1.7 [-2.8;-0.7]	0.4 [0.3;0.4]	40	2.4 [2.0-2.7]
PFDODA	-1.1	0.4	0.40	0.042	2.7	-0.9 [-2.2;0.3]	0.3 [0.2;0.3]	40	1.8 [1.5-2.1]
PFTTrDA	-2.2	0.6	0.42	0.033	4.0	-1.3 [-2.5;-0.2]	0.3 [0.2;0.4]	40	1.9 [1.6-2.3]
PFTeDA	-2.4	0.6	0.44	0.026	4.1	-1.5 [-2.5;-0.5]	0.3 [0.3;0.4]	35	2.1 [1.8-2.4]
PFHxS	0.0	-0.2	0.08	0.72	NC	-3.4 [-5.8;-1.0]	0.6 [0.4;0.7]	44	3.7 [2.4-4.9]
PFHpS	0.0	-0.2	0.08	0.72	NC	-5.5 [-8.4;-2.5]	0.9 [0.8;1.1]	50	8.3 [5.4-11.3]
L-PFOS	-2.2	0.8	0.48	0.015	6.6	-1.4 [-2.8;0.0]	0.5 [0.4;0.6]	38	3.3 [2.6-3.9]
Br-PFOS	-3.2	0.8	0.40	0.042	5.9	-1.5 [-3.0;0.0]	0.3 [0.2;0.4]	43	1.9 [1.5-2.4]
ΣPFOS	-2.0	0.8	0.51	0.009	6.2	-1.3 [-2.7;0.1]	0.5 [0.4;0.6]	38	3.1 [2.5-3.7]
PFDS	-3.6	0.7	0.42	0.033	5.0	-2.3 [-3.3;-1.4]	0.3 [0.3;0.4]	36	2.1 [1.8-2.4]
6:2-FTSA	0.5	-0.2	0.11	0.59	NC	0.7 [-0.3;1.7]	-0.3 [-0.3;-0.2]	31	0.5 [0.5-0.6]
FOSA	0.0	0.0	0.04	0.88	NC	0.3 [0.1;0.6]	-0.2 [-0.2;-0.1]	13	0.7 [0.7-0.7]
N-MeFOSAA	0.0	0.3	0.27	0.18	NC	-2.7 [-3.9;-1.5]	0.4 [0.3;0.4]	33	2.3 [1.9-2.7]
N-EtFOSAA						0.2 [-1.0;1.4]	-0.4 [-0.4;-0.3]	49	0.4 [0.4-0.5]

\*NC : not calculated because of non-significance was indicated by p-value > 0.05.

\* empty box : detection frequency < 40 %

**Table S21: LogC= f(TL) linear regression in site 4. Non-significance is indicated by grey color.**

Statistical parameters of LogC=f(TL) linear regressions(site 4)									
Function	Cenken					Lmec (GLMM)			
Parameters	intercept	slope	tau	p-value	TMF	intercept [CI 95%]	slope [CI 95%]	AICmod	TMF [CI 95%]
PFOA	0.00	-0.7	0.10	0.56	NC	0.03 [-3.0;3.1]	-0.2 [-0.8;0.3]	75	0.57 [-0.10; 1.2]
PFNA	0.00	0.5	0.29	0.08	NC	-2.2 [-3.5;-1.0]	0.7 [0.5;0.9]	54	4.5 [2.4-6.6]
PFDA	0.00	0.5	0.28	0.08	NC	-1.3 [-2.1;-0.5]	0.5 [0.4;0.6]	45	3.3 [2.4-4.3]
PFUnDA	0.00	0.3	0.21	0.20	NC	-1.4 [-2.3;-0.5]	0.4 [0.3;0.5]	48	2.5 [1.7-3.3]
PFDODA	-0.05	0.3	0.16	0.33	NC	-0.6 [-1.4;0.3]	0.3 [0.2;0.5]	47	2.1 [1.4-2.7]
PFTTrDA	-1.42	0.6	0.21	0.20	NC	-1.2 [-2.3;-0.1]	0.4 [0.2;0.6]	53	2.5 [1.5-3.5]
PFTeDA	0.00	0.5	0.15	0.37	NC	-1.7 [-2.9;-0.5]	0.5 [0.3;0.6]	56	2.8 [1.7-4.0]
PFHxS	0.00	-0.2	0.07	0.67	NC	-0.1 [-1.9;1.7]	-0.4 [-0.8;-0.1]	63	0.4 [0.1-0.6]
PFHpS									
L-PFOS	-0.47	0.6	0.31	0.053	NC	-0.9 [-1.8;-0.1]	0.7 [0.5;0.8]	48	4.5 [3.0-5.9]
Br-PFOS	0.00	0.3	0.13	0.43	NC	-1.3 [-2.4;-0.3]	0.4 [0.3;0.6]	56	2.8 [1.7-3.8]
ΣPFOS	-0.05	0.4	0.30	0.06	NC	-0.7 [-1.6;0.1]	0.6 [0.5;0.8]	49	4.1 [2.7-5.4]
PFDS	0.00	0.4	0.17	0.30	NC	-2.8 [-3.3;-2.2]	0.3 [0.3;0.4]	38	2.1 [1.9-2.3]
6:2FTSA	0.00	0.1	0.07	0.69	NC	-1.6 [-4.6;1.4]	0.3 [-0.2;0.7]	76	1.8 [-0.22; 3.8]
FOSA	0.00	0.5	0.38	0.02	3.0	-2.5 [-2.9;-2.1]	0.8 [0.7;0.8]	35	5.9 [5.0-6.8]
N-MeFOSAA	0.00	0.2	0.03	0.86	NC	-2.5 [-5.4;0.4]	0.3 [-0.2;0.7]	75	1.8 [-0.12; 3.7]
N-EtFOSAA									

\*NC : not calculated because of non-significance was indicated by p-value > 0.05.

\* empty box : detection frequency < 40 %

**Table S22: LogC= f(TL) linear regression in site 5. Non-significance is indicated by grey color.**

Statistical parameters of LogC=f(TL) linear regressions (site 5)									
Function	Cenken					Lmec (GLMM)			
Parameters	intercept	slope	tau	p-value	TMF	intercept [CI 95%]	slope [CI 95%]	AICmod	TMF [CI 95%]
PFOA	0.00	-0.60	0.23	0.12	NC	0.5 [-4.1;5.2]	-0.4 [-0.8;0.01]	94	0.4 [0.2;1.0]
PFNA	0.5	-0.19	0.23	0.12	NC	0.7 [0.4;1.0]	-0.2 [-0.2;-0.2]	26	0.61 [0.57-0.65]
PFDA	-0.9	0.54	0.69	<0,0001	3.5	-0.8 [-1.0;-0.5]	0.5 [0.5;0.5]	12	3.2 [3.0-3.4]
PFUnDA	-0.9	0.52	0.53	0.0003	3.3	-0.9 [-1.3;-0.4]	0.5 [0.5;0.6]	24	3.4 [3.0-3.7]
PFDoDA	-0.3	0.32	0.41	0.005	2.1	-0.9 [-1.6;-0.2]	0.4 [0.4;0.5]	32	2.7 [2.3-3.2]
PFTTrDA	0.00	0.61	0.49	0.0009	4.1	-3.9 [-5.1;-2.8]	1.2 [1.1;1.3]	42	14.9 [11.1-18.6]
PFTeDA	0.01	0.10	0.07	0.64	NC	-0.2 [-1.1;0.6]	0.2 [0.1;0.2]	39	1.4 [1.2-1.7]
PFHxS	0.00	-0.15	0.16	0.30	NC	-0.8 [-1.9;0.2]	-0.1 [-0.2;-0.03]	39	0.8 [0.6-0.9]
PFHpS	0.00	0.10	0.11	0.46	NC	-1.7 [-2.9;-0.6]	0.1 [0.0;0.2]	72	1.20 [0.95; 1.5]
L-PFOS	0.08	0.37	0.55	0.0002	2.3	-0.1 [-0.4;0.2]	0.4 [0.4;0.4]	28	2.6 [2.4-2.7]
Br-PFOS	-1.5	0.49	0.67	<0,0001	3.1	-1.5 [-1.6;-1.4]	0.5 [0.5;0.5]	13	3.0 [2.9-3.0]
ΣPFOS	0.1	0.37	0.55	0.0002	2.3	-0.1 [-0.3;0.2]	0.4 [0.4;0.4]	27	2.6 [2.5-2.7]
PFDS	0.00	0.49	0.51	0.0005	3.1	-2.9 [-3.8;-1.9]	0.5 [0.4;0.6]	39	3.0 [2.4-3.6]
6:2 FTSA									
FOSA	-0.5	0.10	0.23	0.13	NC	-0.3 [-0.8;0.2]	0.0 [0.0;0.1]	23	1.1 [0.98; 1.2]
N-MeFOSAA						-0.1 [-0.8;0.7]	-0.3 [-0.3;-0.2]	61	0.5 [0.5-0.6]
N-EtFOSAA						-0.7 [-4.4;3.0]	-0.2 [-0.5;0.1]	88	0.64 0.15; 1.13]

\*NC : not calculated because of non-significance was indicated by p-value > 0.05.

\* empty box : detection frequency < 40 %





## **SUPPORTING INFORMATION**

### **Publication n°5: Potential contribution of targeted and unknown precursors to the apparent biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAA) in the food web of an urban river**

Caroline Simonnet-Laprade<sup>1</sup>, Hélène Budzinski<sup>2</sup>, Kevin Maciejewski<sup>1</sup>, Karyn Le Menach<sup>2</sup>, Raphaël Santos<sup>3</sup>, Fabrice Alliot<sup>4</sup>, Aurélie Goutte<sup>4</sup>, Pierre Labadie<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>2</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

<sup>3</sup> HEPIA, University of Applied Sciences Western Switzerland, Ecology and Engineering of Aquatic systems research group, CH-1254 Jussy, Suisse.

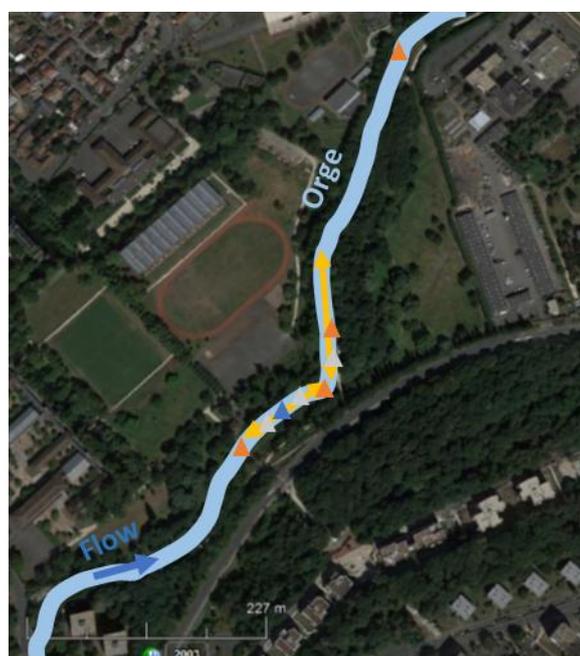
<sup>4</sup> UMR 7619 METIS, EPHE/UPMC/CNRS, PSL Research University, F-75005, Paris, France

\* pierre.labadie@u-bordeaux.fr

## **S11. Sampling**

**Table S1: Details about fish samples: size, weight of individuals (mean ± standard deviation and min-max in brackets) and humidity rate (min-max)**

Fish species	Number of samples	Number of individuals/sample	Size (cm)	Weight (g)	Humidity rate (%)
<i>B. barbus</i>	1	1	13.6	25	71
<i>C. gobio</i>	4	1-2	9 ± 2 (6.9-10.8)	9 ± 5 (5.4-10.8)	73-78
<i>R. rutilus</i>	4	1-2	10 ± 2 (7.8-12.7)	11 ± 6 (7.0-19.5)	73-77
<i>G. gobio</i>	4	1-2	11 ± 1 (10.0-11.8)	10.5 ± 3 (7.5-16.0)	77-79
<i>P. fluviatilis</i>	4	2-3	7 ± 1 (4.8-8.0)	4 ± 1 (2.0-6.0)	77-79
<i>L. gibbosus</i>	4	1-3	7 ± 2 (5.5-10)	8 ± 1.7 (2.5-18.5)	74-75
<i>I. melas</i>	4	1	12 ± 2 (9.2-14.2)	22 ± 9 (10.5-31)	78-80
<i>T. tinca</i>	4	1	12 ± 1 (10-12.8)	25 ± 8 (15.4-32.0)	78-80



**Figure S1: Location of sampling sites: water (blue triangle), sediments/leaf litter/biofilm/macrophytes (grey triangles), invertebrates (orange triangles) and fish (double yellow arrows) on the Orge River. The blue arrow indicates the flow direction.**

**S12. Analysis****S12.1. List of chemicals and reagent****Table S2: Acronym, name, molecular formula and associated internal standard of targeted PFASs**

Acronym	Compound name	Molecular formula	Associated internal standard
PFBA	perfluoro-n-butanoic acid	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFBA
PFPeA	perfluoro-n-pentanoic acid	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA
PFHxA	perfluoro-n-hexanoic acid	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA
PFHpA	perfluoro-n-heptanoic acid	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFHpA
PFOA	perfluoro-n-octanoic acid	C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOA
PFNA	perfluoro-n-nonanoic acid	C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> COOH	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOA
PFDA	perfluoro-n-decanoic acid	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDA
PFUnDA	perfluoro-n-undecanoic acid	C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFUnDA
PFDoA	perfluoro-n-dodecanoic acid	C <sub>12</sub> F <sub>23</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDoDA
PFTTrDA	perfluoro-n-tridecanoic acid	C <sub>13</sub> F <sub>25</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFDoDA
PFTeDA	perfluoro-n-tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> F <sub>27</sub> COOH	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFTeDA
PFBS	perfluoro-1-buthanesulfonic acid	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFHxS
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonic acid	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFHxS
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonic acid	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS
PFOS	n-perfluoro-1-octanesulfonic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS
PFDS	perfluoro-1-decanesulfonic acid	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> H	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] PFOS
4:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorohexane sulfonate	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
6:2-FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonate	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
8:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécane sulfonate	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
10:2 FTSA	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorododécane sulfonate	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 6:2 FTSA
FOSA	perfluorooctanesulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ]FOSA
N-MeFOSA	N-methyl perfluorooctanesulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )H	D <sub>3</sub> -N-MeFOSA
N-EtFOSA	N-ethyl perfluorooctanesulfonamide	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )H	D <sub>3</sub> -N-MeFOSA
FOSAA	perfluorooctanesulfonamido acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	D <sub>3</sub> -N-MeFOSAA
N-MeFOSAA	2-(N-methylperfluorooctanesulfonamido) acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	D <sub>3</sub> -N-MeFOSAA
N-EtFOSAA	2-(N-ethylperfluorooctanesulfonamido) acetic acid	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	D <sub>3</sub> -N-MeFOSAA
6:2 diPAP	bis(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)phosphate	bis[CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ]PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 6:2 diPAP
8:2 diPAP	bis(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécyl)phosphate	bis[CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ]PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 6:2 diPAP
HFPO-DA	2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propanoic acid (GenX)	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFHxA
ADONA	dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> O <sub>2</sub> HCOO <sup>-</sup>	[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] PFOA

Methanol (MeOH) and acetonitrile (ACN) were from J.T. Baker (Atlantic Labo, Bruges, France). Strata X-AW cartridges (200 mg/6 mL) were supplied by Phenomenex (Le Pecq, France). Supelclean ENVI-Carb cartridges (250 mg/6 mL), ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) (28.0–30.0 % NH<sub>3</sub> basis), potassium persulfate of analysis quality (≥ 99%)(Scharlau) and ammonium acetate (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) (Fluka) for HPLC

(≥ 99.0 %) were obtained from Sigma-Aldrich (S<sup>t</sup> Quentin Fallavier, France). Sodium hydroxide ACS ISO (purity ≥99.0 %) from Scharlau was purchased from Atlantic Labo (Bruges, France).

Glass fiber filters (Whatman GF/F) were from VWR International (Fontenay Sous Bois, France). Ultrapure water was obtained using a Millipore Elix 10 system fitted with an EDS Pak polisher. Vittel mineral water was used for spiked matrix tests.

## S12.2. Analytical method for the determination of PFASs

**Table S3: Mass spectrometry acquisition parameters**

Acronym	Collision energy (V)	Fragmentor (V)	Analyte quantification (Q) transition (m/z)	Analyte confirmation (C) transition (m/z)	Retention time (min)	Q/C
PFBA	4	380	213.0 → 168.9	-	1.2	-
PFPeA	2	380	263.0 → 218.9	-	2.7	-
PFHxA	2	380	313.0 → 268.9	313.0 → 118.9	3.8	3
PFHpA	2	380	363.0 → 318.9	363.0 → 168.9	4.7	11
PFOA	4	380	413.0 → 368.9	413.0 → 168.9	5.4	19
PFNA	4	380	463.0 → 418.9	463.0 → 218.9	6.0	21
PFDA	4	380	513.0 → 468.9	513.0 → 268.9	6.6	14
PFUnDA	4	380	563.0 → 518.9	563.0 → 268.9	7.2	12
PFDoDA	4	380	613.0 → 568.9	613.0 → 168.9	7.8	8
PFTTrDA	4	380	663.0 → 618.9	663.0 → 369.0	8.9	5
PFTeDA	8	380	712.0 → 668.8	712.0 → 419.0	9.0	3
PFBS	28	380	298.9 → 79.9	298.9 → 98.9	3.9	38
PFHxS	52	380	398.9 → 79.9	398.9 → 98.9	5.7	44
PFHpS	56	380	448.9 → 79.9	448.9 → 98.9	6.3	38
PFOS	60	380	498.9 → 79.9	498.9 → 98.9	7.0	52
PFDS	76	380	598.9 → 79.9	598.9 → 98.9	8.2	39
4:2 FTSA	20	380	327.0 → 306.9	327.0 → 80.5	3.5	30
6:2 FTSA	20	380	427.0 → 406.8	427.0 → 79.9	5.1	32
8:2 FTSA	28	380	527.0 → 506.9	527.0 → 80.9	6.3	41
10:2 FTSA	36	380	627.0 → 606.8	427.0 → 79.9	7.5	55
FOSA	38	380	497.9 → 77.9	-	8.4	-
N-MeFOSA	24	380	512.0 → 218.9	512.0 → 168.9	10.1	78
N-EtFOSA	24	380	526.0 → 218.9	526.0 → 168.9	10.2	69
FOSAA	36	380	497.9 → 77.9	-	6.5	-
N-MeFOSAA	16	380	570.0 → 511.8	570.0 → 418.8	6.7	50
N-EtFOSAA	16	380	584.0 → 525.8	584.0 → 418.8	7.0	126
6:2 diPAP	20	380	789.0 → 443.0	789.0 → 96.9	8.2	139
8:2 diPAP	28	380	989.0 → 542.8	989.0 → 96.9	9.9	89
HFPO-DA	0	380	285.0 → 169.0	285.0 → 185.0	4.1	35
ADONA	10	380	377.0 → 251.0	377.0 → 85.0	5.0	33

The method was adapted from Munoz et al. (2015). PFAS quantification was performed by isotopic dilution with a five-point calibration curve (analyte concentration: 0.5–25 pg.mg<sup>-1</sup>; constant IS concentration = 10 pg.mg<sup>-1</sup>).

S12.3. QA/QC**Determination of detection (LODs) and quantification (LOQs) limits**

For analytes detected in blanks, limits of detection (LODs) were set as the standard deviation of blanks corrected by the  $t_{n-1,95}$  student coefficient,  $n$  being the number of blank replicates. Otherwise, LODs were derived from the signal-to-noise ratio (SNR) observed in low-contaminated samples or in spiked blank samples. LOQs were calculated by multiplying the LOD by 10/3.

**Recovery rates**

Whole-method accuracy rates were determined by spiked matrix tests (Vittel mineral water (2 ng.L<sup>-1</sup>) and reference sand sample (10 ng.g<sup>-1</sup> dw)). Method trueness was controlled through the analysis of NIST SRM 1947 reference samples (Lake Michigan Fish Tissue). Recovery rates were controlled by spiked sand sample tests (10 ng.g<sup>-1</sup> dw) performed in several replicates (internal standard added after ENVI-Carb purification).

For solid matrices, extraction method performed in targeted analysis and in oxidation procedure were compared on fish tissues (*Squalius cephalus*) ( $n = 3$ ). For the first method, extraction steps were performed in the following order: internal standard addition, microwave extraction, Strata XAW/ENVI-Carb clean up. In the case of oxidation procedure, the steps follow: microwave extraction, ENVI-Carb clean up, internal standard addition and concentration on Strata XAW cartridges.

**Table S4: Amounts of PFASs detected in extraction procedural blanks (ng) and TOP assay procedural blanks (ng/100 mL of ultra-pure water)**

Procedure	Extraction procedural blanks				TOP assay procedural blanks			
	Biota/sediments (n = 8)		Water (n = 4)		Ultra-pure water (n = 8)		Oxidized ultra-pure water (n = 8)	
Parameters	DR %	Mean ± SD	DR %	Mean ± SD	DR %	Mean ± SD	DR %	Mean ± SD
PFBA	100	0.10 ± 0.07	100	0.13 ± 0.07	37.5	0.05 ± 0.07	37.5	0.01 ± 0.02
PFPeA	100	0.12 ± 0.08	100	0.04 ± 0.01	50	0.02 ± 0.03	75	0.01 ± 0.01
PFHxA	37.5	0.01 ± 0.01	50	0.003 ± 0.004	75	0.01 ± 0.004	100	0.03 ± 0.03
PFHpA	37.5	0.00 ± 0.01	50	0.002 ± 0.002	87.5	0.004 ± 0.003	100	0.01 ± 0.01
PFOA	62.5	0.05 ± 0.04	50	0.003 ± 0.003	100	0.02 ± 0.01	100	0.02 ± 0.01
PFDA	37.5	0.09 ± 0.12	50	0.01 ± 0.02	50	0.01 ± 0.01	12.5	0.000 ± 0.001
PFUnDA	62.5	0.03 ± 0.02	100	0.03 ± 0.01	50	0.01 ± 0.01	75	0.005 ± 0.010
PFDoDA	37.5	0.01 ± 0.02	0	nd	0	nd	37.5	0.002 ± 0.004
PFHxS	25	0.00 ± 0.00	25	0.00 ± 0.00	62.5	0.000 ± 0.001	0	nd
PFOS	87.5	0.04 ± 0.04	75	0.005 ± 0.004	100	0.01 ± 0.003	100	0.01 ± 0.02
FOSA	87.5	0.00 ± 0.00	100	0.002 ± 0.001	87.5	0.001 ± 0.001	87.5	0.002 ± 0.002
6:2 diPAP	75	0.02 ± 0.01	25	0.02 ± 0.03	75	0.02 ± 0.02	75	0.02 ± 0.02
8:2 diPAP	25	0.00 ± 0.01	50	0.004 ± 0.006	62.5	0.02 ± 0.04	75	0.05 ± 0.05

Table S5: Limits of detection and quantification

Matrix	Water ng.L <sup>-1</sup>		Sediments ng.g <sup>-1</sup> dw		Biota ng.g <sup>-1</sup> ww	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
PFBA	0.15	0.49	0.22	0.74	0.06	0.21
PFPeA	0.15	0.50	0.35	1.16	0.10	0.32
PFHxA	0.10	0.32	0.08	0.27	0.02	0.06
PFHpA	0.05	0.17	0.05	0.16	0.01	0.05
PFOA	0.19	0.62	0.08	0.28	0.02	0.08
PFNA	0.07	0.24	0.10	0.32	0.05	0.16
PFDA	0.16	0.52	0.14	0.45	0.03	0.09
PFUnDA	0.17	0.56	0.12	0.39	0.01	0.05
PFDoDA	0.27	0.90	0.09	0.30	0.01	0.03
PFTTrDA	0.29	0.96	0.16	0.54	0.03	0.09
PFTeDA	0.23	0.77	0.06	0.20	0.03	0.10
PFBS	0.08	0.27	0.09	0.29	0.02	0.08
PFHxS	0.02	0.07	0.08	0.27	0.05	0.18
PFHpS	0.08	0.26	0.08	0.28	0.02	0.08
PFOS	0.06	0.19	0.08	0.25	0.02	0.07
PFDS	0.01	0.04	0.06	0.19	0.005	0.02
4:2 FTSA	0.06	0.19	0.02	0.05	0.005	0.02
6:2 FTSA	0.03	0.09	0.01	0.05	0.05	0.18
8:2 FTSA	0.003	0.01	0.05	0.15	0.03	0.08
10:2 FTSA	0.11	0.36	0.04	0.13	0.01	0.04
FOSA	0.02	0.08	0.08	0.27	0.01	0.03
N-MeFOSA	NA	NA	0.03	0.11	0.006	0.02
N-EtFOSA	NA	NA	0.02	0.08	0.009	0.03
FOSAA	0.10	0.32	0.03	0.11	0.01	0.03
N-MeFOSAA	0.05	0.16	0.05	0.15	0.01	0.04
N-EtFOSAA	0.18	0.59	0.08	0.27	0.01	0.04
6:2 diPAP	0.34	1.14	0.12	0.39	0.03	0.11
8:2 diPAP	0.09	0.29	0.23	0.76	0.06	0.21
HFPO-DA	0.05	0.17	0.15	0.51	0.04	0.14
ADONA	0.05	0.17	0.15	0.51	0.21	0.70

Table S6: Whole method accuracy (%) and recovery rates (%) of PFASs in Fontainebleau sand spiked at 10 ng.g<sup>-1</sup>

	Accuracy	Accuracy	Recovery
Procedure	Water extraction	Biota/sediment extraction (direct analysis)	Biota/sediment extraction (oxidation)
Replicates	5	5	3
PFBA	94 ± 8	109 ± 3	66 ± 9
PFPeA	105 ± 7	117 ± 5	86 ± 7
PFHxA	97 ± 9	105 ± 1	76 ± 12
PFHpA	98 ± 9	107 ± 5	73 ± 4
PFOA	101 ± 8	110 ± 2	77 ± 10
PFNA	89 ± 6	101 ± 3	71 ± 7
PFDA	106 ± 10	113 ± 3	80 ± 9
PFUnDA	106 ± 9	110 ± 2	77 ± 6
PFDoDA	108 ± 2	114 ± 5	72 ± 9
PFTTrDA	112 ± 4	113 ± 7	84 ± 31
PFTeDA	110 ± 9	109 ± 4	81 ± 26
PFBS	106 ± 6	118 ± 4	51 ± 5
PFHxS	108 ± 3	105 ± 3	51 ± 11
PFHpS	128 ± 3	138 ± 4	76 ± 5
PFOS	105 ± 10	109 ± 4	76 ± 1
PFDS	89 ± 3	102 ± 11	67 ± 7
4:2 FTSA	107 ± 16	107 ± 3	62 ± 8
6:2 FTSA	113 ± 9	119 ± 3	73 ± 9
8:2 FTSA	81 ± 7	99 ± 10	68 ± 3
10:2 FTSA	52 ± 8	79 ± 4	45 ±
FOSA	111 ± 9	109 ± 1	68 ± 6
N-MeFOSA	NA	108 ± 2	50 ± 13
N-EtFOSA	NA	101 ± 2	47 ± 16
FOSAA	102 ± 11	104 ± 8	84 ± 5
N-MeFOSAA	104 ± 4	100 ± 4	81 ± 6
N-EtFOSAA	123 ± 9	111 ± 5	66 ± 14
6:2 diPAP	109 ± 1	118 ± 13	55 ± 21
8:2 diPAP	139 ± 39	132 ± 9	35 ± 7
HFPO-DA	97 ± 1	112 ± 2	NA
ADONA	99 ± 2	114 ± 4	NA

**Table S7: PFAS concentrations determined in NIST SRM 1947 reference material and in in-house controls (common chub *S. Cephalus* from the Luynes River, France). For the latter, two procedures were compared: the usual extraction method applied for direct PFAS analysis and the extraction method applied to samples previously oxidize (TOP assay).**

	NIST SRM 1947 Lake Michigan Trout		In-house control (Common Chub)	
	This study	NIST Method 1 (Reiner et al., 2012)	usual extraction procedure	oxidation extraction procedure
Replicates	4	24	4	3
PFBA	<LOD	< 0.861	<LOD	<LOD
PFPeA	<LOD	< 0.441	<LOD	<LOD
PFHxA	0.173 ± 0.070	< 0.917	<LOD	<LOD
PFHpA	0.072 ± 0.007	< 0.069	<LOD	<LOD
PFOA	0.105 ± 0.011	< 0.297	0.420 ± 0.080	0.721 ± 0.176
PFNA	0.259 ± 0.064	0.179 ± 0.013	1.14 ± 0.265	0.969 ± 0.200
PFDA	0.279 ± 0.016	0.282 ± 0.062	25.5 ± 4.77	27.1 ± 1.92
PFUnDA	0.271 ± 0.014	0.212 ± 0.024	15.7 ± 1.72	15.4 ± 1.68
PFDoDA	0.265 ± 0.017	< 0.137	22.2 ± 3.44	26.5 ± 3.64
PFTTrDA	0.187 ± 0.015	0.154 ± 0.020	8.38 ± 1.65	11.5 ± 0.769
PFTeDA	0.107 ± 0.015	0.198 ± 0.069	8.37 ± 0.214	8.85 ± 1.27
PFBS	<LOD	< 0.194	<LOD	<LOD
PFHxS	0.058 ± 0.006	< 0.049	0.534 ± 0.193	0.457 ± 0.015
PFHpS	0.034 ± 0.013	NM	<LOD	<LOD
L-PFOS	7.19 ± 0.556	6.17 ± 0.60	106 ± 17.3	102 ± 6.25
PFDS	0.202 ± 0.009	NM	1.37 ± 0.175	1.75 ± 0.261
4:2 FTSA	<LOD	NM	NM	NM
6:2 FTSA	<LOD	NM	NM	NM
8:2 FTSA	<LOD	NM	NM	NM
10:2 FTSA	<LOD	NM	NM	NM
FOSA	0.120 ± 0.010	< 0.151	NM	NM
N-MeFOSA	<LOD	NM	NM	NM
N-EtFOSA	<LOD	NM	NM	NM
FOSAA	<LOD	NM	NM	NM
N-MeFOSAA	0.023 ± 0.007	NM	NM	NM
N-EtFOSAA	0.063 ± 0.012	NM	NM	NM
6:2 diPAP	<LOD	NM	NM	NM
8:2 diPAP	<LOD	NM	NM	NM
HFPO-DA	<LOD	NM	NM	NM
ADONA	<LOD	NM	NM	NM

NM : Not measured

### **SI3. TOP assay**

#### **SI3.1. Oxidation tests on spiked ultra-pure water**

The TOP assay was initially validated with experiments performed using representative PFAA precursors spiked into ultra-pure water at about 50 ng.L<sup>-1</sup>: 8:2 FTSA, 6:2 diPAP, FOSA and N-MeFOSAA. Experiments were performed individually, i.e. only one precursor was added in each water sample. We

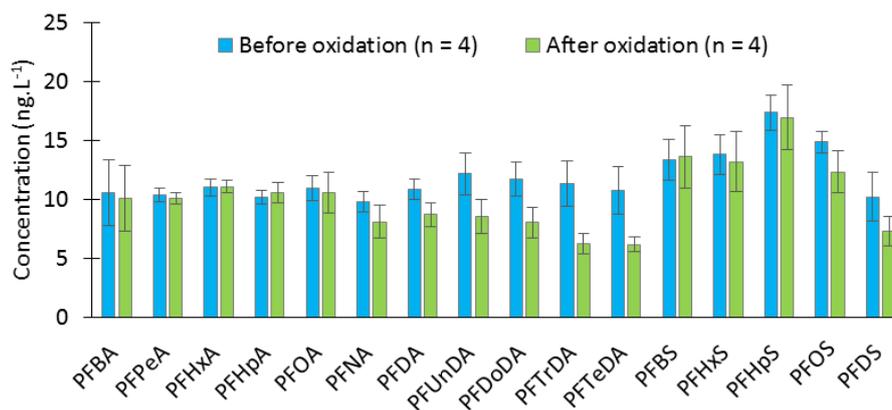
observed the complete oxidation of these precursors. Precursor to PFCA conversion rates were determined as the ratio between the molar concentrations of produced PFCAs and the initial molar concentration of precursors. The oxidation of 8:2 FTSA and 6:2 diPAP produced series of C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> PFCA and C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> PFCA homologues, respectively, while that of FOSA and N-MeFOSAA produced mainly PFOA. Overall, the conversion rates were similar to those estimated by Houtz and Sedlak (2012) (Table S8).

Then, the efficiency of the TOP assay was checked for each series. Ultra-pure water samples were spiked individually with 4 selected precursors: 8:2 FTSA, 6:2 diPAP, FOSA and N-MeFOSAA at about 50 ng.L<sup>-1</sup>. 100 mL of these spiked samples were transferred in separate 125mL-HDPE bottles. One replicate was stored for the analysis of target PFASs and one replicate was oxidized under the same conditions than those used for water samples (60 mM of persulfate, 150 mM of NaOH, thermolysis performed at 85°C for 6h). After IS addition, all replicates were extracted using the water extraction procedure.

The same procedure was carried out on ultra-pure water samples spiked with the 16 analysed PFAAs to check their stability during the oxidation procedure. Note that a significant and decrease of C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> PFCAs and PFDS concentrations was observed after oxidation (figure S2). This loss of long-chain PFAAs was not attributed to their degradation because concentration of shorter-chain PFAAs was not observed; rather, sorption onto the container loss may explain such a loss. A correction factor bases on apparent recovery rates was applied to the concentration of these analytes in oxidized sample extracts.

**Table S8: Molar conversion rates of PFCAs (%) from oxidized precursors (8:2 FTSA, 6:2 FTSA, FOSA and N-MeFOSAA) in ultra-pure water.**

		$\Delta[\text{PFBA}]/$ [precursor] <sub>0</sub>	$\Delta[\text{PFPeA}]/$ [precursor] <sub>0</sub>	$\Delta[\text{PFHxA}]/$ [precursor] <sub>0</sub>	$\Delta[\text{PFHpA}]/$ [precursor] <sub>0</sub>	$\Delta[\text{PFOA}]/$ [precursor] <sub>0</sub>	$\Delta[\text{PFNA}]/$ [precursor] <sub>0</sub>	$\Delta[\text{PFOS}]/$ [precursor] <sub>0</sub>
8:2 FTSA	this study	8.9 ± 3.7	13.4 ± 2.7	22.0 ± 4.1	31.8 ± 8.2	32.6 ± 5.8	3.3 ± 0.5	
(n = 6)	Houtz and Sedlak (2012)	11 ± 4	12 ± 4	19 ± 3	27 ± 3	21 ± 2	3% ± 0.1%	
6:2 diPAP	this study	23.6 ± 6.3	61.5 ± 6.9	50.5 ± 6.7	21.0 ± 4.5			
(n = 6)	Houtz and Sedlak (2012)	27 ± 3	47 ± 3	33 ± 2	15 ± 3			
FOSA	this study	-	-	0.4 ± 0.5	1.1 ± 0.4	128.2 ± 15.7		1.5 ± 0.3
(n = 6)	Houtz and Sedlak (2012)					97 ± 3		
N-MeFOSAA	this study	-	0.6 ± 0.6	1.8 ± 0.2	4.1 ± 1.0	120.6 ± 23.6		1.0 ± 0.3
(n = 6)	Houtz and Sedlak (2012)					110 ± 8		



**Figure S2: PFCA and PFSA concentrations in ultra-pure water before and after oxidation.**

### S13.2. Oxidation tests on fish tissues

A preliminary assay was carried out on a sample of fish tissues (common chub *S. cephalius* from the Luynes River, SE France). The presence of PFAAs and some of their precursors (i.e 8:2 FTSA) in this sample had been previously characterized. Samples consisting of 600 mg of dried and ground tissues were extracted by microwave assisted extraction with MeOH + 0.2% NH<sub>4</sub>OH, and the so-obtained extracts were cleaned-up with ENVI-carb cartridges and evaporated under a nitrogen stream to 300 µL. 50 µL-aliquots was transferred into 6 HDPE 125mL-bottles and evaporated to dryness at room temperature. Ultra-pure water (100 mL) was added to 3 bottles while 100 mL of ultra-pure water containing 60 mM of persulfate and 150 mM of NaOH were added to the other three bottles. The latter were placed in an oven at 85°C during 6h. After cooling and pH neutralization with HCl, ISs were added to the six bottles. Then, all samples were extracted on X-AW cartridges, evaporated to 300 µL and analyzed by LC-MS/MS.

The results indicated a complete conversion of precursors (figure S3) and increasing concentrations of C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> PFCA. Variation coefficients < 8 % highlighted the good repeatability of the assay.

Since ISs could not be added before the oxidation step, recovery tests were performed on spiked tissues (Table S7) and concentrations in oxidized biota extracts were corrected for recoveries. Both methods were compared on an in-house reference matrix and gave similar results.

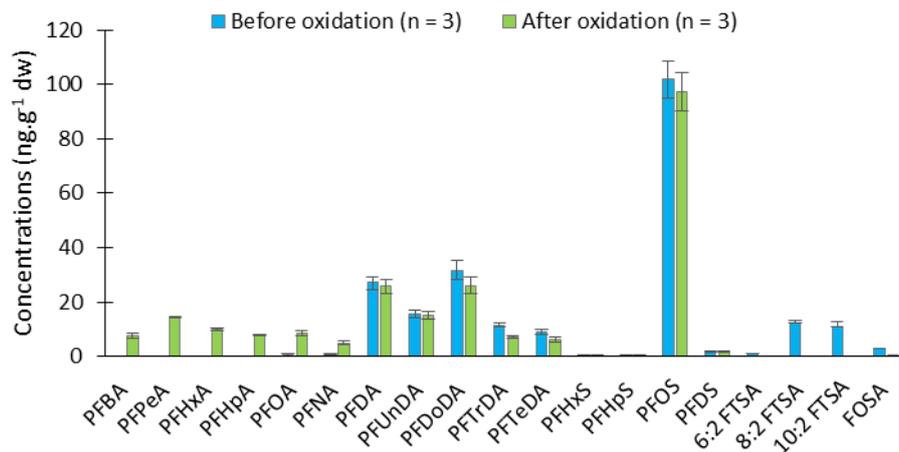


Figure S3: PFAS concentrations in tissues of *S. cephalus* before and after oxidation (n = number of replicates, error bars indicate the standard deviation)

#### SI4. Supplementary results

Table S9: PFAS concentration in sediments (ng.g<sup>-1</sup>) and water (ng.L<sup>-1</sup>) samples (n detected = number of values > LOD)

	Sediments (n = 3)		Water (n = 1)
	n detected	Mean ± SD	Value
PFBA	0	<LOD	6.88
PFPeA	0	<LOD	12.0
PFHxA	1	0.03 ± 0.05	13.9
PFHpA	0	<LOD	4.85
PFOA	1	0.04 ± 0.07	8.74
PFNA	0	<LOD	1.07
PFDA	1	0.13 ± 0.22	3.41
PFUnDA	1	0.05 ± 0.09	<LOD
PFDoDA	3	0.72 ± 0.61	<LOD
PFTrDA	1	0.10 ± 0.17	<LOD
PFTeDA	3	0.47 ± 0.35	<LOD
PFBS	0	<LOD	3.27
PFHxS	0	<LOD	9.51
PFHpS	0	<LOD	0.66
PFOS	3	0.53 ± 0.52	28.8
PFDS	1	0.02 ± 0.03	<LOD
6:2 FTSA	0	<LOD	8.03
8:2 FTSA	0	<LOD	<LOD
10:2 FTSA	3	0.13 ± 0.10	<LOD
FOSA	0	<LOD	0.21
FOSAA	0	<LOD	<LOD
N-MeFOSAA	0	<LOD	<LOD
N-EtFOSAA	1	0.02 ± 0.03	<LOD
6:2 diPAP	1	0.04 ± 0.08	<LOD
ΣPFAS	3	2.28 ± 2.31	101.35

**Table S10: Concentrations of detected PFASs in fish species in ng.g<sup>-1</sup> ww (Mean ± Standard deviation, n = number of samples). Analytes not detected were not shown.**

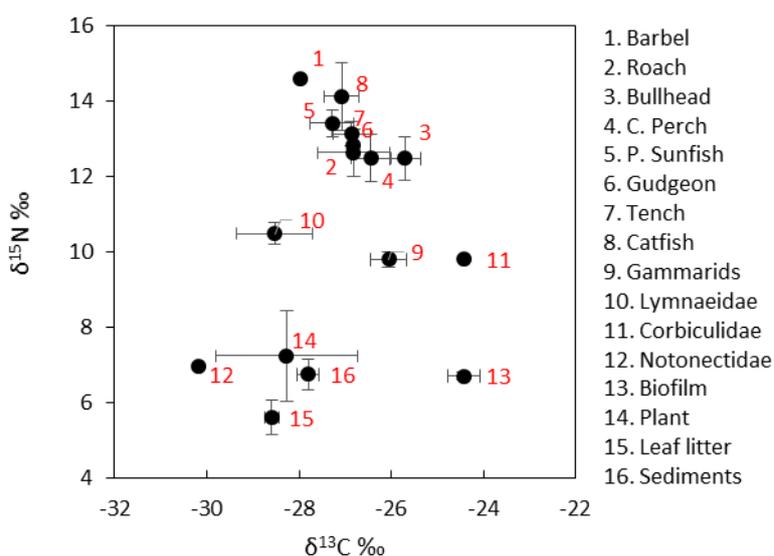
Species	Detection frequency %	<i>B. barbus</i> 1	<i>C. gobio</i> 4	<i>R. rutilus</i> 4	<i>G. gobio</i> 4	<i>P. fluviatilis</i> 4	<i>L. gibbosus</i> 4	<i>I. melas</i> 4	<i>T. tinca</i> 4
PFPeA	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PFHxA	21	nd	0.07 ± 0.03	0.02 ± 0.04	nd	0.01 ± 0.01	nd	nd	nd
PFHpA	17	nd	0.06 ± 0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PFOA	90	0.09	0.65 ± 0.17	0.05 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.07 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.04 ± 0.05	0.11 ± 0.02
PFNA	100	0.53	0.76 ± 0.15	0.21 ± 0.03	0.28 ± 0.06	0.23 ± 0.07	0.20 ± 0.05	0.22 ± 0.06	0.44 ± 0.10
PFDA	90	9.56	5.63 ± 1.96	5.19 ± 1.02	4.13 ± 2.85	7.32 ± 0.91	3.68 ± 2.56	2.60 ± 0.56	2.78 ± 1.94
PFUnDA	100	5.71	4.26 ± 1.32	3.88 ± 0.53	3.45 ± 0.52	4.42 ± 0.71	3.24 ± 1.01	2.28 ± 0.56	2.01 ± 0.39
PFDoDA	100	26.50	42.2 ± 13.1	28.7 ± 5.00	24.5 ± 4.89	32.5 ± 6.49	20.2 ± 8.03	19.8 ± 2.65	15.03 ± 4.44
PFTTrDA	100	3.84	10.4 ± 2.92	6.48 ± 1.41	4.54 ± 1.29	6.47 ± 1.40	4.57 ± 2.08	4.22 ± 0.25	2.74 ± 1.57
PFTeDA	100	6.18	25.3 ± 4.81	16.9 ± 2.94	13.8 ± 4.13	16.7 ± 3.91	11.5 ± 4.71	12.7 ± 1.39	6.95 ± 3.87
PFHxS	93	0.13	1.32 ± 0.40	0.12 ± 0.05	0.49 ± 0.58	0.12 ± 0.03	0.08 ± 0.06	0.08 ± 0.06	0.59 ± 0.20
PFHpS	90	0.06	0.28 ± 0.17	0.03 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.12 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.12 ± 0.05
PFOS	100	45.75	52.7 ± 23.0	43.4 ± 6.21	24.1 ± 7.02	55.7 ± 4.41	41.5 ± 12.2	15.8 ± 2.59	25.30 ± 10.95
PFDS	100	2.10	0.99 ± 0.43	1.17 ± 0.23	0.92 ± 0.43	1.20 ± 0.21	1.02 ± 0.23	0.67 ± 0.15	0.60 ± 0.22
6:2 FTSA	72	0.15	0.11 ± 0.04	0.03 ± 0.04	0.14 ± 0.04	0.14 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.01 ± 0.03	0.02 ± 0.04
8:2 FTSA	100	0.98	0.22 ± 0.09	0.26 ± 0.08	0.47 ± 0.33	0.58 ± 0.13	0.21 ± 0.06	0.09 ± 0.02	0.68 ± 0.28
10:2 FTSA	100	3.23	1.59 ± 0.23	2.27 ± 0.36	2.54 ± 0.40	2.68 ± 0.40	1.41 ± 0.48	1.62 ± 0.18	1.71 ± 0.47
FOSA	100	0.69	0.76 ± 0.23	0.60 ± 0.14	0.57 ± 0.20	0.44 ± 0.09	0.23 ± 0.03	0.34 ± 0.04	0.35 ± 0.15
FOSAA	31	0.01	nd	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.004 ± 0.01	0.002 ± 0.005	nd	0.01 ± 0.02
N-MeFOSAA	90	0.02	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.04	0.09 ± 0.02	0.04 ± 0.004	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01
N-EtFOSAA	93	0.04	0.06 ± 0.03	0.04 ± 0.02	0.07 ± 0.04	0.14 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.02
6:2 diPAP	59	0.08	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.03	nd	0.02 ± 0.03
ΣPFAS		105.66	147± 45.3	109 ± 15.8	80.3 ± 17.6	129 ± 17.0	88.3 ± 20.1	60.4 ± 1.63	59.6 ± 16.9

\*nd : not detected

**Table S11: PFAS concentrations in invertebrates, biofilm, macrophyte and leaf litter (ng.g<sup>-1</sup> ww): mean concentrations (± standard deviation) are given when n = 3, and values when n < 3**

Species	Detection frequency %	<i>Lymnaeidae</i>	<i>Corbiculidae</i>	<i>Gammaridae</i>	<i>Notonectidae</i>	Biofilm	Macrophyte	Leaf litter
n		3	1	3	1	2	2	2
PFPeA	21	nd	nd	0.39 ± 0.34	nd	nd	nd	<LD, 0.15
PFHxA	86	0.04 ± 0.04	nd	0.47 ± 0.09	0.09	0.04, 0.04	0.03, 0.03	0.06, 0.03
PFHpA	50	nd	nd	0.10 ± 0.18	0.28	0.02, 0.02	0.02, 0.02	0.01, <LD
PFOA	100	0.09 ± 0.08	0.04	1.88 ± 0.04	3.19	0.14, 0.12	0.10, 0.11	0.06, 0.06
PFNA	86	0.12 ± 0.14	0.06	0.85 ± 0.09	1.62	0.09, 0.05	0.11, 0.12	<LD, 0.05
PFDA	93	0.68 ± 0.68	nd	3.17 ± 0.24	5.79	0.20, 0.10	0.48, 0.59	0.17, 0.29
PFUnDA	100	0.82 ± 0.50	0.02	2.27 ± 0.14	2.91	0.08, 0.06	0.30, 0.32	0.09, 0.12
PFDoDA	100	8.53 ± 5.36	0.70	17.26 ± 0.98	19.56	0.75, 0.77	1.43, 1.37	0.55, 0.62
PFTTrDA	100	0.87 ± 0.37	0.39	2.10 ± 0.25	2.89	0.16, 0.13	0.13, 0.13	0.07, 0.09
PFTeDA	100	4.66 ± 2.14	1.98	8.11 ± 1.15	3.62	0.46, 0.42	0.19, 0.23	0.15, 0.26
PFHxS	50	nd	nd	0.61 ± 0.05	4.47	<LD, 0.06	nd	0.06, 0.10
PFHpS	29	nd	nd	0.07 ± 0.01	0.22	nd	nd	nd
PFOS	100	1.69 ± 0.50	0.12	6.59 ± 0.24	32.29	0.79, 0.62	1.58, 1.75	0.61, 1.01
PFDS	93	0.15 ± 0.07	0.02	0.10 ± 0.03	0.19	0.02, 0.04	0.03, 0.04	<LD, 0.03
6:2 FTSA	86	0.07 ± 0.07	nd	0.64 ± 0.06	5.24	0.12, 0.14	0.08, 0.08	0.06, 0.06
8:2 FTSA	86	0.08 ± 0.04	nd	0.50 ± 0.11	0.95	0.03, 0.03	0.05, 0.06	0.03, <LD
10:2 FTSA	100	1.08 ± 0.60	0.50	1.35 ± 0.42	0.30	0.18, 0.20	0.22, 0.16	0.05, 0.10
FOSA	86	0.57 ± 0.16	0.21	0.38 ± 0.01	0.58	0.03, 0.01	<LD, 0.01	<LD, 0.01
FOSAA	64	0.03 ± 0.01	nd	0.06 ± 0.01	0.12	nd	0.01, 0.01	nd
N-MeFOSAA	50	0.03 ± 0.01	nd	0.06 ± 0.004	0.09	nd	nd	nd
N-EtFOSAA	50	0.08 ± 0.04	nd	0.04 ± 0.003	0.16	nd	nd	nd
6:2 diPAP	50	0.05 ± 0.05	nd	0.02 ± 0.04	nd	0.07, 0.10	0.03, 0.03	nd
ΣPFAS		19.6 ± 8.97	4.03	47.01 ± 2.46	84.6	3.17, 2.92	4.81, 5.07	1.98, 2.98

\*nd : not detected



**Figure S4: Graph of  $\delta^{15}\text{N}$  average values according to  $\delta^{13}\text{C}$  average values (error bars correspond to standard deviations)**

**Table S12: Biomagnification factors corrected for trophic level (mean ± standard deviation). Concentrations were expressed in ng.g<sup>-1</sup> ww. BMF<sub>TL</sub> was calculated only when the detection frequency of a given compound was 100 % in both the prey and the predator.**

	Roach/ Lymnaeidae	Roach/ Plant	Gudgeon/ Gammarids	Gudgeon/ Lymnaeidae	Gudgeon/ Plant	Tench/ Lymnaeida	Tench/ Plant	Catfish/ Lymnaeidae	Catfish/ Gammarids
PFOA	NA	NA	0.04±0.003	1.2±0.1	1.0±0.04	1.4±0.3	1.0±0.1	NA	NA
PFNA	2.3±0.6	1.5±0.1	0.3±0.1	NA	1.7±0.2	NA	2.2±0.3	NA	0.3±0.1
PFDA	25.2±7.8	4.2±0.5	NA	NA	NA	NA	NA	3.5±0.7	0.9±0.1
PFUnDA	11.6±2.5	4.9±0.4	1.6±0.3	8.1±1.8	4.3±0.4	3.2±4.8	2.9±0.3	2.6±0.6	1.0±0.2
PFDoDA	6.9±1.8	6.7±0.7	1.5±0.3	4.7±1.3	5.7±0.7	2.1±6.8	3.9±0.7	2.2±0.3	1.1±0.1
PFTTrDA	24.1±8.1	11.7±1.6	2.4±0.8	11.3±4.5	8.7±1.5	4.5±11.4	5.7±1.8	4.3±0.2	1.7±0.1
PFTeDA	7.7±2.1	15.8±1.7	1.8±0.6	5.0±2.1	12.7±2.3	1.7±15.3	7.3±2.3	2.5±0.3	1.4±0.1
PFHxS	NA	NA	0.8±1.1	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFHpS	NA	NA	0.8±0.2	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFOS	169.0±36.5	7.7±0.7	4.3±1.4	48.9±19.8	5.0±0.9	33.2±7.0	4.7±1.2	8.0±1.2	2.0±0.3
PFDS	25.7±7.6	8.9±1.1	12.2±6.2	14.8±9.0	7.1±2.1	6.0±8.8	5.0±1.1	4.0±0.8	4.4±0.8
6:2 FTSA	NA	NA	0.2±0.1	2.5±0.9	NA	NA	NA	NA	NA
8:2 FTSA	7.3±3.5	2.6±0.5	0.9±0.7	15.7±16.3	3.5±1.4	17.2±2.1	4.2±0.9	1.2±0.3	0.3±0.1
10:2 FTSA	3.3±0.8	4.7±0.5	2.0±0.4	3.5±0.8	4.8±0.5	1.8±4.7	3.5±0.5	1.5±0.2	1.1±0.1
FOSA	1.1±0.4	NA	1.6±0.6	1.0±0.5	NA	NA	NA	0.6±0.1	0.9±0.1
FOSAA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
N-MeFOSAA	NA	NA	0.8±0.8	2.5±3.1	NA	NA	NA	NA	NA
N-EtFOSAA	0.4±0.3	NA	2.2±1.3	0.9±0.7	NA	NA	NA	NA	NA
6:2 diPAP	NA	NA	NA	NA	1.7±0.3	NA	NA	NA	NA

\*NA = not available

**Table S13: Details on regressions of Log C (concentrations expressed in ng g<sup>-1</sup> ww whole body) Vs TL obtained with the *lme* function of the NADA R-package.**

Linear regression of LogC=f(TL) with lme		
	Slope (95% confidence interval)	Intercept (95% confidence interval)
PFHxA	-0.74 (-0.64;-0.53)	-1.11 (-0.54;0.02)
PFOA	-0.30 (-0.25;-0.20)	-0.63 (-0.34;-0.05)
PFNA	0.17 (0.20;0.22)	-1.28 (-1.12;-0.97)
PFDA	0.34 (0.41;0.47)	-1.30 (-0.87;-0.43)
PFUnDA	0.32 (0.34;0.36)	-0.88 (-0.74;-0.59)
PFDoDA	0.36 (0.38;0.40)	-0.07 (0.06;0.19)
PFTTrDA	0.44 (0.46;0.48)	-0.99 (-0.86;-0.74)
PFTeDA	0.44 (0.46;0.48)	-0.56 (-0.43;-0.30)
PFHxS	-0.01 (0.07;0.15)	-1.64 (-1.11;-0.58)
PFHpS	0.14 (0.19;0.24)	-2.31 (-1.97;-1.62)
PFOS	0.16 (0.19;0.21)	0.31 (0.53;0.75)
PFDS	0.72 (0.74;0.76)	-2.43 (-2.33;-2.23)
6:2 FTSA	-0.28 (-0.24;-0.20)	-0.72 (-0.45;-0.17)
8:2 FTSA	0.07 (0.10;0.14)	-1.27 (-1.04;-0.80)
10:2 FTSA	0.47 (0.48;0.48)	-1.19 (-1.15;-1.11)
FOSA	0.37 (0.40;0.42)	-1.78 (-1.60;-1.42)
FOSAA	-0.29 (-0.19;-0.09)	-2.53 (-1.90;-1.28)
N-MeFOSAA	0.13 (0.17;0.21)	-2.44 (-2.17;-1.90)
N-EtFOSAA	0.11 (0.16;0.22)	-2.37 (-2.02;-1.68)
6:2 diPAP	0.04 (0.07;0.11)	-2.05 (-1.80;-1.56)

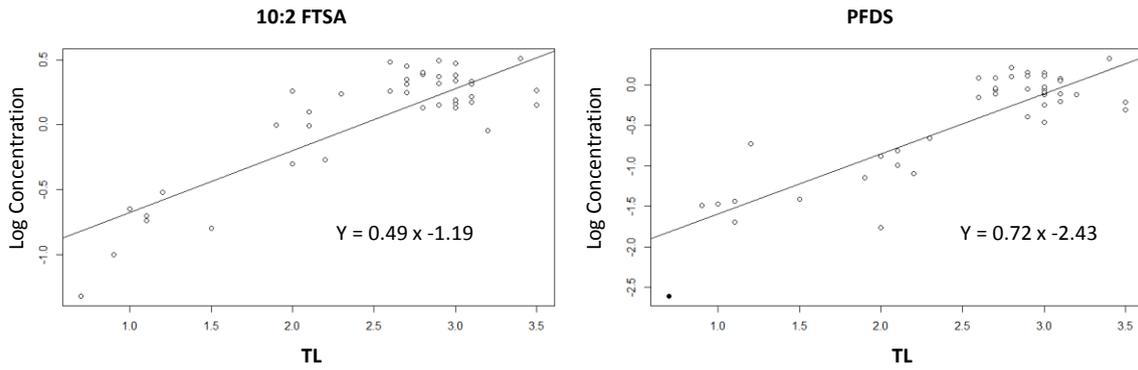


Figure S5: Linear regression of Log Concentration of 10:2 FTSA and PFDS according to the TL from Ibec.

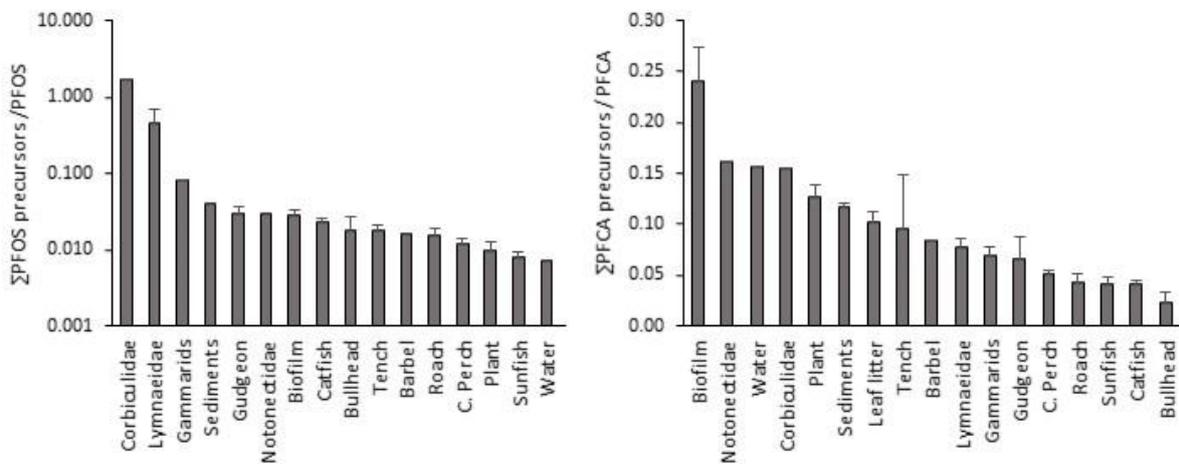


Figure S6:  $\Sigma$ PFOS precursors/PFOS and  $\Sigma$ PFCA precursors/PFCA concentration ratios according to the matrix. Concentrations were expressed in ng/L for water (n = 1), ng.g<sup>-1</sup> dw for sediments (n = 3) and ng.g<sup>-1</sup> ww for biota samples (n = 1-4). Error bars indicate the standard deviation.

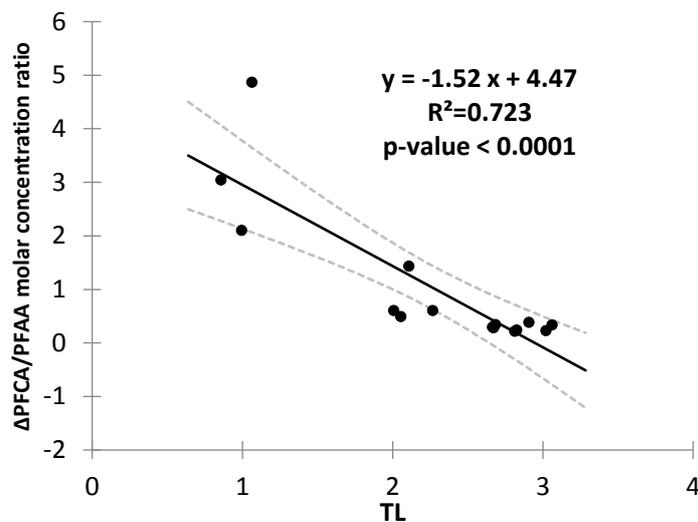


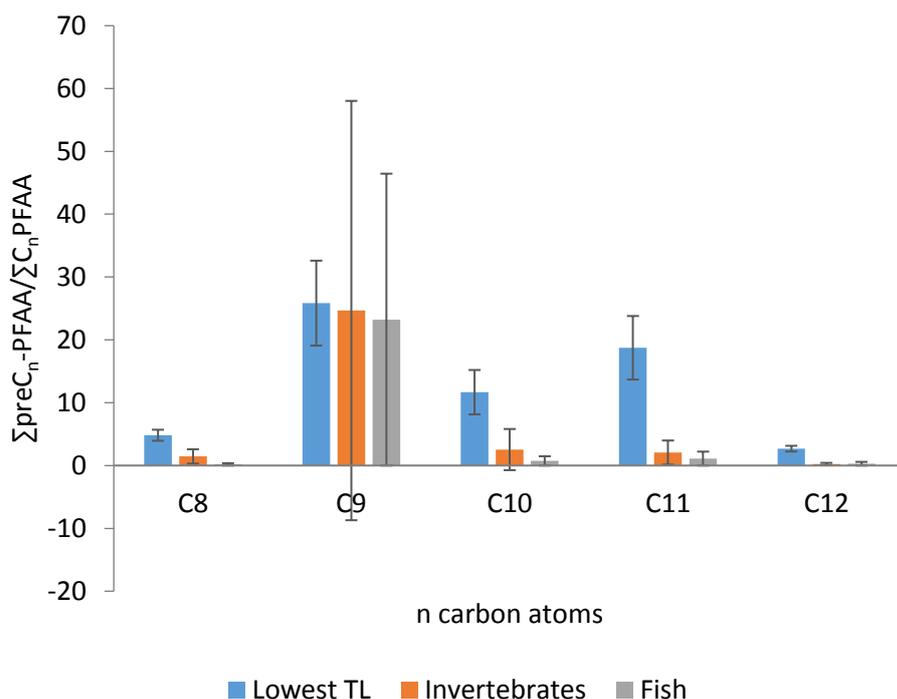
Figure S7: Relation between  $\Sigma$ pre-PFAA<sub>unknown</sub>/PFAA concentration molar ratios and the trophic level TL. Concentrations were expressed in ng.g<sup>-1</sup> ww.

**Table S14: Difference of PFCA concentrations between oxidized and non-oxidized samples. Concentrations are expressed in ng.L<sup>-1</sup> for water, ng.g<sup>-1</sup> dw for sediments and ng.g<sup>-1</sup> ww for biota samples**

Samples	$\Delta$ PFBA	$\Delta$ PFPeA	$\Delta$ PFHxA	$\Delta$ PFHpA	$\Delta$ PFOA	$\Delta$ PFNA	$\Delta$ PFDA	$\Delta$ PFUnDA	$\Delta$ PFDoDA
water	9.2	92.5	26.6	8.2	0.2	2.0	-1.8	0.8	1.5
sediment	8.1	5.7	3.4	2.8	4.0	2.4	1.8	1.3	1.0
biofilm	5.1	5.4	3.0	2.5	2.3	1.6	1.5	0.9	1.1
macrophyte	3.8	5.4	1.7	1.3	1.3	0.9	0.4	0.5	1.1
leaf litter	2.8	2.4	0.9	1.0	1.1	0.8	0.5	0.5	0.3
gammarids 1	6.6	6.0	2.8	3.1	5.3	3.6	2.5	2.6	8.1
gammarids 2	6.4	4.7	3.0	3.7	3.1	2.4	2.7	2.4	5.1
limnaeidae 1	6.1	6.0	4.3	4.0	4.6	4.9	1.5	1.7	0.0
limnaeidae 2	7.3	6.1	4.2	4.7	5.4	5.3	2.5	2.7	1.0
bullhead 1	6.5	7.8	5.1	4.3	7.0	5.8	4.2	6.2	32.0
bullhead 2	9.1	6.1	4.4	4.1	6.8	6.1	4.8	2.9	13.7
roach 1	8.1	6.6	4.5	4.4	7.5	6.3	5.8	4.7	15.9
roach 2	6.9	6.3	4.9	4.6	6.6	6.0	3.3	4.3	10.3
c. perch 1	5.4	7.3	4.9	3.5	5.9	6.6	3.1	4.3	7.8
c. perch 2	9.3	8.6	7.1	4.7	6.9	6.7	1.2	4.6	3.2
catfish 1	6.0	4.8	4.9	5.9	7.3	5.2	1.6	1.1	-2.2
catfish 2	4.0	2.8	3.1	2.8	5.0	4.5	2.4	3.1	0.2

**Table S15: Selected conversion factors to estimate the molar concentration of PFCA produced by the oxidation of known precursors.**

Conversion factors		PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA
6:2 FTSA	Houtz and Sedlak (2012)	0.22	0.27	0.22	0.02				
8:2 FTSA	This study	0.09	0.13	0.22	0.32	0.33	0.03		
10:2 FTSA	Estimated			0.09	0.13	0.22	0.32	0.33	0.03
FOSA	This study					1.28			
FOSAA	Estimated					1.20			
N-MeFOSAA	This study					1.20			
N-EtFOSAA	Houtz and Sedlak (2012)					0.92			
6:2 diPAP	This study	0.24	0.62	0.51	0.21				



**Figure S8:**  $\frac{\sum \text{preC}_n\text{-PFAA}}{\sum \text{C}_n\text{-PFAA}}$  concentration ratio in lowest TL (average of biofilm, leaf litter, and macrophyte), invertebrates (average of gammarids and lymnaeidae) and fish (average of the four species). Error bars indicate the standard deviation.

## References

- Munoz, G., Giraudel, J.L., Botta, F., Lestremau, F., Devier, M.H., Budzinski, H., Labadie, P., 2015. Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey. *Sci. Total Environ.* 517, 48-56.
- 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
- Reiner, J.L., O'Connell, S.G., Butt, C.M., Mabury, S. A., Small, J.M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Delinsky, A.D., Strynar, M.J., Lindstrom, A.B., Reagan, W.K., Malinsky, M., Schäfer, S., Kwadijk, C.J.A.F., Schantz, M.M., Keller, J.M., 2012. Determination of perfluorinated alkyl acid concentrations in biological standard reference materials. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2683-2693.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 3M, 2000a. Phase-Out Plan for POSF-based Products. USEPA Administrative Record AR226-0600.
- 3M, 2000b. POSF Life Cycle Waste Stream Estimates. AR226-0681.
- 3M, 1999. The Science of Organic Fluorochemistry.
- Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13, 20–31.
- Ahrens, L., Bundschuh, M., 2014. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 1921–1929.
- Ahrens, L., Felizeter, S., Sturm, R., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1326–1333.
- Ahrens, L., Gashaw, H., Sjöholm, M., Gebrehiwot, S.G., Getahun, A., Derbe, E., Bishop, K., Åkerblom, S., 2016. Poly- and perfluoroalkylated substances (PFASs) in water, sediment and fish muscle tissue from Lake Tana, Ethiopia and implications for human exposure. *Chemosphere* 165, 352–357.
- Ahrens, L., Norström, K., Viktor, T., Cousins, A.P., Josefsson, S., 2015. Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish. *Chemosphere* 129, 33–38.
- Ahrens, L., Yeung, L.W.Y., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Yamashita, N., 2011. Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment. *Chemosphere* 85, 731–737.
- Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T.L., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravell, A., 2007. Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in: Barceló, D. (Ed.), *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Vol. 48.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640–1648.
- Alvarez, D.A., Stackelberg, P.E., Petty, J.D., Huckins, J.N., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., 2005. Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere* 61, 610–622.
- Anderson, C., Cabana, G., 2007. Estimating the trophic position of aquatic consumers in river food webs using stable nitrogen isotopes. *J. North Am. Benthol. Soc.* 26, 273–285.
- Anses, 2011. Rapport sur la campagne nationale d'occurrence des composés perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine.

## Références bibliographiques

- ANSES, 2015. Note d'accompagnement/Rapport d'étude. Connaissances relatives à la réglementation, à l'identification, aux propriétés chimiques, à la production et aux usages des composés de la famille des Perfluorés (Tome 1).
- Armitage, J.M., Macleod, M., 2009. Comparative assessment of the global fate and transport pathways of long-chain perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and perfluorocarboxylates (PFCs) emitted from direct sources. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5830–5836.
- Arnot, J.A., Gobas, F.A.P.C., 2006. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environ. Rev.* 14, 257–297.
- Arrêté du 22 juin 2007, n.d. Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif. <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000276647>
- Arvaniti, O.S., Ventouri, E.I., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., 2012. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients. *J. Hazard. Mater.* 239–240, 24–31.
- Asher, B.J., Wang, Y., De Silva, A.O., Backus, S., Muir, D.C.G., 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, 7653–7660.
- Babut, M., Labadie, P., Simonnet-laprade, C., Munoz, G., Roger, M., Ferrari, B.J.D., Budzinski, H., Sivade, E., 2017. Per- and poly- fluoroalkyl compounds in freshwater fish from the Rhône River: Influence of fish size, diet, prey contamination and biotransformation. *Sci. Total Environ.* 605–606, 38–47.
- Bailly, E., Levi, Y., Karolak, S., 2013. Calibration and field evaluation of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for monitoring pharmaceuticals in hospital wastewater. *Environ. Pollut.* 174, 100–105.
- Bao, J., Liu, W., Liu, L., Jin, Y., Ran, X., Zhang, Z., 2010. Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China. *Chemosphere* 80, 123–130.
- Belles, A., Pardon, P., Budzinski, H., 2014. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 1099–1110.
- Benskin, J.P., De Silva, A.O., Martin, L.J., Arsenault, G., McCrindle, R., Riddell, N., Mabury, S.A., Martin, J.W., 2009. Disposition of perfluorinated acid isomers in Sprague-Dawley rats; Part 1: Single Dose. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 542–554.
- Benskin, J.P., Ikononou, M.G., Gobas, F.A.P.C., 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, 1381–1389.
- Benskin, J.P., Muir, D.C.G., Scott, B.F., Spencer, C., De Silva, A.O., Kylin, H., Martin, J.W., Morris, A., Lohmann, R., Tomy, G., Rosenberg, B., Taniyasu, S., Yamashita, N., 2012. Perfluoroalkyl acids in the Atlantic and Canadian arctic oceans. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5815–5823.

## Références bibliographiques

- Bertin, D., Ferrari, B.J.D., Labadie, P., Sapin, A., Garric, J., Budzinski, H., Houde, M., Babut, M., 2014. Bioaccumulation of perfluoroalkyl compounds in midge (*Chironomus riparius*) larvae exposed to sediment. *Environ. Pollut.* 189, 27–34.
- Bertin, D., Labadie, P., Ferrari, B.J.D., Sapin, A., Garric, J., Geffard, O., Budzinski, H., Babut, M., 2016. Potential exposure routes and accumulation kinetics for poly- and perfluorinated alkyl compounds for a freshwater amphipod: *Gammarus spp.* (Crustacea). *Chemosphere* 155, 380–387.
- Bodin, N., Budzinski, H., Le Ménach, K., Tapie, N., 2009. ASE extraction method for simultaneous carbon and nitrogen stable isotope analysis in soft tissues of aquatic organisms. *Anal. Chim. Acta* 643, 54–60.
- Boiteux, V., Dauchy, X., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Sagres, V., Rosin, C., Munoz, J., 2017. Concentrations and patterns of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in a river and three drinking water treatment plants near and far from a major production source. *Sci. Total Environ.* 583, 393–400.
- Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007. Passive Sampling Techniques in *Environmental Monitoring, Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier.
- Borga, K., Kidd, K.A., Muir, C.G., Berglund, O., Conder, J.M., Gobas, F.A.P.C., Kucklick, J., Malm, O., Powell, D.E., 2012. Trophic Magnification Factors: considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 64–84.
- Bossi, R., Strand, J., Sortkjaer, O., Larsen, M.M., 2008. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. *Environ. Int.* 34, 443–450.
- Boulanger, B., Vargo, J.D., Schnoor, J.L., Hornbuckle, K.C., 2005. Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5524–5530.
- Brandsma, S.H., Smithwick, M., Solomon, K., Small, J., Boer, J. De, Muir, D.C.G., 2011. Dietary exposure of rainbow trout to 8:2 and 10:2 fluorotelomer alcohols and perfluorooctanesulfonamide : Uptake, transformation and elimination. *Chemosphere* 82, 253–258.
- Bräunig, J., Baduel, C., Heffernan, A., Rotander, A., Donaldson, E., Mueller, J.F., 2017. Environment fate and redistribution of perfluoroalkyl acids through AFFF-impacted groundwater. *Sci. Total Environ.* 596–597, 360–368.
- 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.J., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513–541.
- Buck, R.C., Murphy, P.M., Pabon, M., 2012. Chemistry, properties, and uses of commercial fluorinated surfactants, in: *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products*. pp. 1–24.
- Burkhard, L.P., Borga, K., Powell, D.E., Leonards, P., Muir, D.C.G., Parkerton, T.F., Woodburn, K.B., 2013. Improving the quality and scientific understanding of Trophic Magnification Factors (TMFs)? *Environ. Sci. Technol.* 47, 1186–1187.

## Références bibliographiques

- Butt, C.M., Berger, U., Bossi, R., Tomy, G.T., 2010a. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment. *Sci. Total Environ.* 408, 2936–2965.
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2010b. Biotransformation of the 8:2 fluorotelomer acrylate in rainbow trout. 1. In vivo dietary exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 26–35.
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Stirling, I.A.N., Kwan, M., 2007. Rapid response of Arctic ringed seals to changes in perfluoroalkyl production. *Environ. Sci. Technol.* 41 (1), 42–49.
- Cahill, T.M., Cousins, I., Mackay, D., 2003. General fugacity-based model to predict environmental fate of multiple chemical species. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 483–493.
- Campo, J., Masiá, A., Picó, Y., Farré, M., Barceló, D., 2014. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants. *Sci. Total Environ.* 472, 912–922.
- Campo, J., Pérez, F., Masiá, A., Picó, Y., Barceló, D., 2015. Perfluoroalkyl substance contamination of the Llobregat River ecosystem (Mediterranean area, NE Spain). *Sci. Total Environ.* 503–504, 48–57.
- Castiglioni, S., Valsecchi, S., Polesello, S., Rusconi, M., Melis, M., Palmiotto, M., Manenti, A., Davoli, E., Zuccato, E., 2015. Sources and fate of perfluorinated compounds in the aqueous environment and in drinking water of a highly urbanized and industrialized area in Italy. *J. Hazard. Mater.* 282, 51–60.
- Chandramouli, B., Benskin, J.P., Hamilton, M.C., Cosgrove, J.R., 2015. Sorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) on filter media: Implications for phase partitioning studies. *Environ. Toxicol. Chem.* 34, 30–36.
- Charlestra, L., Amirbahman, A., Courtemanch, D.L., Alvarez, D.A., Patterson, H., 2012. Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environ. Pollut.* 169, 98–104.
- Chen, F., Gong, Z., Kelly, B.C., 2016. Bioavailability and bioconcentration potential of perfluoroalkyl-phosphinic and -phosphonic acids in zebra fish (*Danio rerio*): Comparison to perfluorocarboxylates and perfluorosulfonates. *Sci. Total Environ.* 568, 33–41.
- Chen, H., Reinhard, M., Viet, T., You, L., He, Y., Gin, K.Y., 2017. Characterization of occurrence, sources and sinks of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a tropical urban catchment. *Environ. Pollut.* 227, 397–405.
- Chu, S., Letcher, R.J., 2017. Side-chain fluorinated polymer surfactants in aquatic sediment and biosolid-augmented agricultural soil from the Great Lakes basin of North America. *Sci. Total Environ.* 607–608, 262–270.
- Chu, S., Letcher, R.J., 2014. In vitro metabolic formation of perfluoroalkyl sulfonamides from copolymer surfactants of pre- and post-2002 scotchgard fabric protector products. *Environ. Sci. Technol.* 48, 6184–6191.

## Références bibliographiques

- Clara, M., Gans, O., Weiss, S., Sanz-Escribano, D., Scharf, S., Scheffknecht, C., 2009. Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study. *Water Res.* 43, 4760–4768.
- Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S., Gans, O., 2008. Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources - identification of relevant branches. *Water Sci. Technol.* 58, 59–66.
- Coes, A.L., Paretto, N. V., Foreman, W.T., Iverson, J.L., Alvarez, D.A., 2014. Sampling trace organic compounds in water: A comparison of a continuous active sampler to continuous passive and discrete sampling methods. *Sci. Total Environ.* 473–474, 731–741.
- Conder, J.M., Gobas, F.A.P.C., Borga, K., Muir, D.C.G., Powell, D.E., 2011. Use of Trophic Magnification Factors and Related Measures to Characterize Bioaccumulation Potential of Chemicals. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 85–97.
- Conder, J.M., Hoke, R.A., De Wolf, W., Russell, M.H., Buck, R.C., 2008. Are PFCA's Bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 42, 995–1003.
- D'Agostino, L.A., Mabury, S.A., 2014. Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. *Environ. Rev.* 48, 121–129.
- D'Eon, J.C., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L., Mabury, S.A., 2009. Perfluorinated phosphonic acids in Canadian surface waters and wastewater treatment plant effluent: discovery of a new class of perfluorinated acids. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2101–2107.
- D'Eon, J.C.D., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L., 2009. Observation of a commercial fluorinated material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in human Sera, wastewater treatment plant sludge, and paper fibers. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4589–4594.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Rosin, C., Munoz, J., 2017. Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. *Sci. Total Environ.* 576, 549–558.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Rosin, C., Munoz, J., 2012. Relationship between industrial discharges and contamination of raw water resources by perfluorinated compounds. Part I: Case study of a fluoropolymer manufacturing plant. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89, 525–530.
- De Solla, S.R., De Silva, A.O., Letcher, R.J., 2012. Highly elevated levels of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated acids found in biota and surface water downstream of an international airport, Hamilton, Ontario, Canada. *Environ. Int.* 39, 19–26.
- De Voogt, P., Saez, M., 2006. Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. *Anal. Chem.* 25, 326–342.
- Ding, G., Peijnenburg, W.J.G.M., 2013. Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 598–678.
- Dinglasan, M.J.A., Ye, Y., Edwards, E. a, Mabury, S. a, 2004. Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2857–2864.

## Références bibliographiques

- Dreyer, A., Matthias, V., Weinberg, I., Ebinghaus, R., 2010. Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany. *Environ. Pollut.* 158, 1221–1227.
- E.C., 2014. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document No. 32 on Biota monitoring (The implementation of EQS<sub>BIOTA</sub>) under the Water Framework Directive. European Union.
- ECHA, 2013a. In: Inclusion of Substances of Very High Concern in the Candidate list for eventual Inclusion in Annex XIV. ED/69/2013, Helsinki.
- ECHA, 2013b. (European Chemical Agency). Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation. <http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>, 2013 [WWW Document].
- ECHA, n.d. “Informations on chemicals” [WWW Document]. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>
- Ellis, D.A., Mabury, S.A., Martin, J.W., Muir, D.C.G., 2001. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature* 412, 321–324.
- Ellis, D.A., Martin, J.W., De Silva, A.O., Mabury, S.A., Hurley, M.D., Sulbaek Andersen, M.P., Wallington, T.J., 2004. Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3316–3321.
- Enevoldsen, R., Juhler, R.K., 2010. Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts: Using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterisation of perfluorooctane sulphonate and related compounds. *Anal. Bioanal. Chem.* 398, 1161–1172.
- Eriksson, U., Haglund, P., Kärrman, A., 2017a. Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs). *J. Environ. Sci.* 1–11.
- Eriksson, U., Mueller, J.F., Toms, L.L., Hobson, P., 2017b. Temporal trends of PFASs, PFCAs and selected precursors in Australian serum from 2002 to 2013. *Environ. Pollut.* 220, 168–177.
- Esparza, X., Moyano, E., De Boer, J., Galceran, M.T., Van Leeuwen, S.P.J., 2011. Analysis of perfluorinated phosphonic acids and perfluorooctane sulfonic acid in water, sludge and sediment by LC-MS/MS. *Talanta* 86, 329–336.
- EU, 2013. DIRECTIVE 2013/39/EU [WWW Document]. URL <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32013L0039>
- European Commission, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Off. J. Eur. Commun. L 327 (22) Dec. 2000.
- Fair, P.A., Houde, M., Husley, T.C., Bossart, G.D., Adams, J., Balthis, L., Muir, D.C.G., 2012. Assessment of perfluorinated compounds (PFCs) in plasma of bottlenose dolphins from two southeast US estuarine areas : Relationship with age, sex and geographic locations. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 66–74.

- Falk, S., Failing, K., Georgii, S., Brunn, H., Stahl, T., 2015. Tissue specific uptake and elimination of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in adult rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) after dietary exposure. *Chemosphere* 129, 150–156.
- Favreau, P., Poncioni-rothlisberger, C., Place, B.J., Bouchex-bellomie, H., Weber, A., Tresp, J., Field, J.A., Kohler, M., 2017. Multianalyte profiling of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in liquid commercial products. *Chemosphere* 171, 491–501.
- Fedorova, G., Golovko, O., Randak, T., Grabic, R., 2013. Passive sampling of perfluorinated acids and sulfonates using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 1344–1351.
- Field, J.A., Seow, J., 2017. Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates (critical reviews). *Environ. Sci. Technol.* 47, 643–691.
- Franklin, J., 2016. How reliable are field-derived Biomagnification Factors and Trophic Magnification Factors as indicators of bioaccumulation potential? Conclusions from a case study on per- and polyfluoroalkyl substances. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 12, 6–20.
- Fromme, H., Wöckner, M., Roscher, E., Völkel, W., 2017. ADONA and perfluoroalkylated substances in plasma samples of German blood donors living in South Germany. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 220, 455–460.
- Furdui, V.I., Stock, N.L., Ellis, D.A., Butt, C.M., Whittle, D.M., Crozier, P.W., Reiner, E.J., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2007. Spatial distribution of perfluoroalkyl contaminants in lake trout from the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1554–1559.
- Furl, C. V., Meredith, C. a., Strynar, M.J., Nakayama, S.F., 2011. Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State rivers. *Sci. Total Environ.* 409, 2902–2907.
- Gallen, C., Baduel, C., Lai, F.Y., Thompson, K., Thompson, J., Warne, M., Mueller, J.F., 2014. Spatio-temporal assessment of perfluorinated compounds in the Brisbane River system, Australia: impact of a major flood event. *Mar. Pollut. Bull.* 85, 597–605.
- Gauthier, S. a, Mabury, S. a, 2005. Aqueous Photolysis of 8:2 Fluorotelomer Alcohol. *Environ. Toxicol. Chemistry* 24, 1837–1846.
- Gebbink, W.A., Bignert, A., Berger, U., 2016. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) and selected precursors in the Baltic sea environment: Do precursors play a role in food web accumulation of PFAAs? *Environ. Sci. Technol.* 50, 6354–6362.
- Gewurtz, S.B., Backus, S.M., De Silva, A.O., Ahrens, L., Armellin, A., Evans, M., Fraser, S., Gledhill, M., Guerra, P., Harner, T., Helm, P. a., Hung, H., Khera, N., Kim, M.G., King, M., Lee, S.C., Letcher, R.J., Martin, P., Marvin, C., McGoldrick, D.J., Myers, A.L., Pelletier, M., Pomeroy, J., Reiner, E.J., Rondeau, M., Sauve, M.C., Sekela, M., Shoeib, M., Smith, D.W., Smyth, S.A., Struger, J., Spry, D., Syrgiannis, J., Waltho, J., 2013. Perfluoroalkyl acids in the Canadian environment: multi-media assessment of current status and trends. *Environ. Int.* 59, 183–200.
- Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1339–1342.

## Références bibliographiques

- Gobas, F.A., de Wolf, W., Burkhard, L.P., Verbruggen, E., Plotzke, K., 2009. Revisiting bioaccumulation criteria for POPs and PBT Assessments. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 5, 624–637.
- Gobas, F.A.P.C., Morrison, H.A., 2000. Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment. In: Boethling RS, Mackay D, editors. Handbook of property estimation methods for chemicals, environmental and health sciences. Boca Raton (FL): CRC. p 189–231.
- Gonzalez-Rey, M., Tapie, N., Le Menach, K., Devier, M.H., Budzinski, H., Bebianno, M.J., 2015. Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. *Mar. Pollut. Bull.* 96, 384–400.
- Greaves, A.K., Letcher, R.J., Sonne, C., Dietz, R., Born, E.W., 2012. Tissue-Specific Concentrations and Patterns of Perfluoroalkyl Carboxylates and Sulfonates in East Greenland Polar Bears. *Environ. Sci. Technol.* 46(21):115, 75-83.
- Grottenmüller, R., Knaup, W., Probst, A., Dullinger, K., 2002. Process for the preparation of perfluorocarboxylic acids from perfluoroalkyl iodides and oxygen. EU Pat. 1, 172, 350.
- Guelfo, J.L., Higgins, C.P., 2013. Subsurface transport potential of perfluoroalkyl acids at aqueous film-forming foam (AFFF)-impacted sites. *Environ. Sci. Technol.* 47, 4164–4171.
- Guerra, P., Kim, M., Kinsman, L., Ng, T., Alaei, M., Smyth, S.A., 2014. Parameters affecting the formation of perfluoroalkyl acids during wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 272, 148–154.
- Guo, R., Sim, W.J., Lee, E.S., Lee, J.H., Oh, J.E., 2010. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. *Water Res.* 44, 3476–3486.
- Guy, W.S., Taves, D.R., Brey, W.S., 1976. Biochemistry involving Carbon-Fluorine Bonds, pp. ACS, Washingt. D.C. 117–134.
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 2724–2738.
- Harman, C., Tollefsen, K.E., Bøyum, O., Thomas, K., Grung, M., 2008. Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 72, 1510–1516.
- Heydebreck, F., Tang, J., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2015. Alternative and Legacy Perfluoroalkyl Substances: Differences between European and Chinese River/Estuary Systems. *Environ. Sci. Technol.* 49, 8386–8395.
- Higgins, C.P., Luthy, R.G., 2006. Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 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.
- Hloušková, V., Lanková, D., Kalachová, K., Hrádková, P., Poustka, J., Hajšlová, J., Pulkrabová, J., 2014. Brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in sediments from the Czech aquatic ecosystem. *Sci. Total Environ.* 470–471, 407–416.

## Références bibliographiques

- Hoke, R.A., Ferrell, B.D., Ryan, T., Sloman, T.L., Green, J.W., Nabb, D.L., Mingoia, R., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2015. Aquatic hazard, bioaccumulation and screening risk assessment for 6:2 fluorotelomer sulfonate. *Chemosphere* 128, 258–265.
- Houde, M., Bujas, T. a D., Small, J., Wells, R.S., Fair, P. a, Bossart, G.D., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2006a. Biomagnification of perfluoroalkyl compounds in the bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) food web. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4138–44.
- Houde, M., Martin, J.W., Letcher, R.J., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2006b. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: a review. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3463–3473.
- Houde, M., Czub, G., Small, J.M., Backus, S., Wang, X., Alae, M., Muir, D.C.G., 2008a. Fractionation and bioaccumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomers in a Lake Ontario food web. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9397–9403.
- Houde, M., Czub, G., Wang, X., Alae, M., 2008b. Fractionation and Bioaccumulation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Isomers in a Lake Ontario Food Web. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9397–9403.
- Houde, M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Letcher, R.J., 2011a. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review PFCs in aquatic biota. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7962–7973.
- 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.
- 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.
- Houtz, E.F., Sutton, R., Park, J.S., Sedlak, M., 2016. Poly- and perfluoroalkyl substances in wastewater: Significance of unknown precursors, manufacturing shifts, and likely AFFF impacts. *Water Res.* 95, 142–149.
- Hu, W. Yue, Jones, P.D., Decoen, W., King, L., Fraker, P., Newsted, J., Giesy, J.P., 2003. Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds. *Comp. Biochem. Physiology* 135, 77–88.
- Huset, C.A., Chiaia, A.C., Barofsky, D.F., Jonkers, N., Kohler, H.-P.E., Ort, C., Giger, W., Field, J.A., 2008. Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6369–6377.
- INERIS, 2015. PFOA (acide perfluorooctanoïque et ses sels, et leurs précurseurs).
- Inoue, Y., Hashizume, N., Yakata, N., Murakami, H., Suzuki, Y.shima, E., Otsuka, M., 2012. Unique physicochemical properties of perfluorinated compounds and their bioconcentration in common carp *Cyprinus carpio* L. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 672–680.
- Jahnke, A., Berger, U., 2009. Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices — How do current methods perform? *J. Chromatogr. A* 1216, 410–421.
- Jarque, S., Piña, B., 2014. Deiodinases and thyroid metabolism disruption in teleost fish. *Environ. Res.* 135, 361–375.

## Références bibliographiques

- Ji, K., Kim, Y., Oh, S., Ahn, B., Jo, H., Choi, K., 2008. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid on freshwater macroinvertebrates (*Daphnia Magma* and *Moina Macrocopa*) and fish (*Oryzias Latipes*). *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 2159–2168.
- Johnson, J.D., Gibson, S.J., Ober, R.E., 1984. Cholestyramine-enhanced fecal elimination of carbon-14 in rats after administration of ammonium [<sup>14</sup>C] perfluorooctanoate or potassium [<sup>14</sup>C] perfluorooctanesulfonate. *Toxicol. Sci.* 4, 972–976.
- Joyce Dinglasan-Panlilio, M., Prakash, S.S., Baker, J.E., 2014. Perfluorinated compounds in the surface waters of Puget Sound, Washington and Clayoquot and Barkley Sounds, British Columbia. *Mar. Pollut. Bull.* 78, 173–180.
- Kannan, K., Koistinen, J., Beckmen, K., Evans, T., Gorzelany, J.F., Hansen, K.J., Jones, P.D., Helle, E., Nyman, M., Giesy, J.P., 2001. Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals. *Environ. Sci. Technol.* 1593–1598.
- Kannan, K., Tao, L., Sinclair, E., Pastva, S.D., Jude, D.J., Giesy, J.P., 2005. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 559–566.
- Kaserzon, S.L., Hawker, D.W., Booiij, K., O'Brien, D.S., Kennedy, K., Vermeirssen, E.L.M., Mueller, J.F., 2014. Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: In-situ calibration. *Environ. Pollut.* 186, 98–103.
- Kaserzon, S.L., Kennedy, K., Hawker, D.W., Thompson, J., Carter, S., Roach, A.C., Booiij, K., Mueller, J.F., 2012. Development and calibration of a passive sampler for perfluorinated alkyl carboxylates and sulfonates in water. *Environ. Sci. Technol.* 46, 4985–4993.
- Kaserzon, S.L., Vermeirssen, E.L.M., Hawker, D.W., Kennedy, K., Bentley, C., Thompson, J., Booiij, K., Mueller, J.F., 2013. Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: Flow rate effects on chemical uptake. *Environ. Pollut.* 177, 58–63.
- Kaserzon, S.L., Vermeirssen, E.L.M., Hawker, D.W., Kennedy, K., Bentley, C., Thompson, J., Booiij, K., Mueller, J.F., 2013. Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: flow rate effects on chemical uptake. *Environ. Pollut.* 177, 58–63.
- Keiter, S., Baumann, L., Färber, H., Holbech, H., Skutlarek, D., Engwall, M., Braunbeck, T., 2012. Long-term effects of a binary mixture of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and bisphenol A (BPA) in zebrafish (*Danio rerio*). *Aquat. Toxicol.* 118–119, 116–129.
- Keith, P., Persat, H., Feunteun, E., Allardi, J., 2011. Les Poissons d'eau douce de France. Muséum national d'Histoire naturelle, Paris; Biotope, Mèze, 552 p. (Inventaires & biodiversité ; 1).
- Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D., Surridge, B., Hoover, D., Grace, R., Gobas, F.A.P.C., 2009. Perfluoroalkyl contaminants in an Arctic marine food web: trophic magnification and wildlife exposure. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4037–4043.
- KEMI (Swedish Chemicals Agency), 2015. Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives Report from a government assignment.

## Références bibliographiques

- Kim, M., Son, J., Park, M.S., Ji, Y., Chae, S., Jun, C., Bae, J.S., Kwon, T.K., Choo, Y.S., Yoon, H., Yoon, D., Ryoo, J., Kim, S.H., Park, M.J., Lee, H.S., 2013. In vivo evaluation and comparison of developmental toxicity and teratogenicity of perfluoroalkyl compounds using *Xenopus* embryos. *Chemosphere* 93, 1153–1160.
- Kim, S.K., Im, J.K., Kang, Y.M., Jung, S.Y., Kho, Y.L., Zoh, K.D., 2012. Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs). *J. Hazard. Mater.* 201–202, 82–91.
- Kim, S.K., Kannan, K., 2007. Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and Lakes: relative importance of pathways to contamination of urban lakes. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8328–8334.
- Kim, S.K., Li, D.H., Shoeib, M., Zoh, K.D., 2014. Contribution of diffuse inputs to the aqueous mass load of perfluoroalkyl acids in river and stream catchments in Korea. *Sci. Total Environ.* 470–471, 1430–1440.
- Kissa, E., 2001. Fluorinated surfactants and repellents.
- Krafft, M.P., Riess, J.G., 2015a. Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability — Part one. *Chemosphere* 129, 4–19.
- Krafft, M.P., Riess, J.G., 2015b. Per- and polyfluorinated substances (PFASs): Environmental challenges. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20, 192–212.
- Kudo, N., Kawashima, Y., 2003. Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals. *Toxicol. Sci.* 28, 49–57.
- Kunacheva, C., Tanaka, S., Fujii, S., Boontanon, S.K., Musirat, C., Wongwattana, T., Shivakoti, B.R., 2011. Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand. *Chemosphere* 83, 737–744.
- Kwon, H., Kim, H., Park, Y., Seok, K., Oh, J., Choi, S., 2017. Updated national emission of per fluoroalkyl substances (PFASs) from wastewater treatment plants in South Korea. *Environ. Pollut.* 220, 298–306.
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011a. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environ. Pollut.* 159, 391–397.
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011b. Biogeochemical dynamics of perfluorinated alkyl acids and sulfonates in the River Seine (Paris, France) under contrasting hydrological conditions. *Environ. Pollut.* 159, 3634–3639.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J., 2007. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol. Sci.* 99, 366–394.
- Lee, H., Deon, J., Mabury, S.A., 2010. Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3305–3310.
- Lescord, G.L., Kidd, K.A., Silva, A.O. De, Williamson, M., Spencer, C., Wang, X., Muir, D.C.G., 2015. Perfluorinated and polyfluorinated compounds in lake food webs from the Canadian High Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2694–2702.

## Références bibliographiques

- Lewis, M., Hee, M., Liu, E.J., Wang, N., Chu, K., 2016. Biotransformation of 6:2 polyfluoroalkyl phosphates (6:2 PAPs): effects of degradative bacteria and co-substrates. *J. Hazard. Mater.* 320, 479–486.
- Li, H., Helm, P.A., Paterson, G., Metcalfe, C.D., 2011. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 83, 271–280.
- Li, H., Vermeirssen, E.L.M., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., 2010. Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 2461–2469.
- Li, Y., Yang, C., Bao, Y., Ma, X., Lu, G., Li, Y., 2016. Aquatic passive sampling of perfluorinated chemicals with polar organic chemical integrative sampler and environmental factors affecting sampling rate. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (16), 16096–16103.
- Lin, A.Y., Panchangam, S.C., Ciou, P.-S., 2010. High levels of perfluorochemicals in Taiwan's wastewater treatment plants and downstream rivers pose great risk to local aquatic ecosystems. *Chemosphere* 80, 1167–1174.
- Lin, A.Y., Panchangam, S.C., Lo, C., 2009. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environ. Pollut.* 157, 1365–1372.
- Liu, J., Mejia Avendaño, S., 2013a. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environ. Int.* 61, 98–114.
- Liu, J., Mejia Avendaño, S., 2013b. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environ. Int.* 61, 98–114.
- Liu, R., Ruan, T., Wang, T., Song, S., Yu, M., Gao, Y., Shao, J., Jiang, G., 2013. Trace analysis of mono-, di-, tri-substituted polyfluoroalkyl phosphates and perfluorinated phosphonic acids in sewage sludge by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta* 111, 170–177.
- Liu, W., Jin, Y., Quan, X., Sasaki, K., Saito, N., Nakayama, S.F., Sato, I., Tsuda, S., 2009. Perfluorosulfonates and perfluorocarboxylates in snow and rain in Dalian, China. *Environ. Int.* 35, 737–742.
- Liu, Y., Wang, J., Fang, X., Zhang, H., Dai, J., 2011. The thyroid-disrupting effects of long-term perfluorononanoate exposure on zebrafish (*Danio rerio*). *Ecotoxicology* 20, 47–55.
- Llorca, M., Farré, M., Picó, Y., Müller, J., Knepper, T.P., Barceló, D., 2012. Analysis of perfluoroalkyl substances in waters from Germany and Spain. *Sci. Total Environ.* 431, 139–150.
- Loewen, M., Halldorson, T., Wang, F., Tomy, G., 2005. Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2944–2951.
- Löfstedt Gilljam, J., Leonel, J., Cousins, I.T., Benskin, J.P., 2016. Is Ongoing Sulfluramid Use in South America a Significant Source of Perfluorooctanesulfonate (PFOS)? Production Inventories, Environmental Fate, and Local Occurrence. *Environ. Sci. Technol.* 50, 653–659.

## Références bibliographiques

- Loganathan, B.G., Sajwan, K.S., Sinclair, E., Senthil Kumar, K., Kannan, K., 2007. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. *Water Res.* 41, 4611–4620.
- Loi, E.I.H., Yeung, L.W.Y., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Kannan, K., Yamashita, N., 2011. Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5506–5513.
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.* 157, 561–568.
- Luebker, D.J., Hansen, K.J., Bass, N.M., Butenhoff, J.L., Seacat, A.M., 2002. Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology* 176, 175–185. -1
- Mabury, S.A., 2007. Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPs): exploring routes of human contamination. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4799–4805.
- Mackay, D., Celsie, A.K.D., Arnot, J.A., Powell, D.E., 2016. Processes influencing chemical biomagnification and trophic magnification factors in aquatic ecosystems: implications for chemical hazard and risk assessment. *Chemosphere* 154, 99–108.
- MacLeod, S.L., McClure, E.L., Wong, C.S., 2007. Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 2517–2529.
- Mahmoud, M. a M., Kärrman, A., Oono, S., Harada, K.H., Koizumi, A., 2009. Polyfluorinated telomers in precipitation and surface water in an urban area of Japan. *Chemosphere* 74, 467–472.
- Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2003. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus Mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 196–204.
- Martin, J.W., Whittle, D.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2004. Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5379–5385.
- Mazzella, N., Dubernet, J.F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A* 1154, 42–51.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., Huckins, J.N., 2010. Evaluation of the use of performance reference compounds in an oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1713–1719.
- McLachlan, M.S., Holmstrom, K.E., Reth, M., Berger, U., 2007. Riverine discharge of Perfluorinated carboxylates from the European continent. *Environ. Sci. Technol.* 41, 7260–7265.
- Miège, C., Peretti, A., Labadie, P., Budzinski, H., Le Bizec, B., Vorkamp, K., Tronczynski, J., Persat, H., Coquery, M., Babut, M., 2012. Occurrence of priority and emerging organic compounds in fishes from the Rhone River (France). *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2721–2735.

## Références bibliographiques

- Miyake, Y., Yamashita, N., Rostkowski, P., Ka, M., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Kannan, K., 2007. Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine : A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. *J. Chromatogr. A* 1143, 98–104.
- Möller, A., Ahrens, L., Surm, R., Westerveld, J., Van Der Wielen, F., Ebinghaus, R., De Voogt, P., 2010. Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. *Environ. Pollut.* 158, 3243–3250.
- Moody, C.A., Martin, J.W., 2002. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek. *Environ. Sci. Technol.* 36, 545–551.
- Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., Miège, C., 2013. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using “pharmaceutical” POCIS. *Talanta* 109, 61–73.
- Morin, N., Miège, C., Randon, J., Coquery, M., 2012. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *Trends Anal. Chem.* 36, 144–175.
- Mouchel, J., Teil, M.J., Blanchard, M., Alliot, F., Bourges, C., Cladière, M., Desportes, A., Dinh, T.Q., Karolak, S., Labadie, P., Levi, Y., Lorgeoux, C., Moreau-guigon, E., Oziol, L., Tlili, K., Tran, B.C., Chevreuil, M., 2009. Evaluation et impacts des transferts de micropolluants par les réseaux de drainage urbains.
- Muir, D., Sverko, E., 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: A critical appraisal. *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 769–789.
- Muir, D.C.G., Kurt-Karakus, P., Stow, J., 2013. Canadian Arctic contaminants assessment report on Persistent Organic Pollutants. Northern Contaminants Program. Aboriginal Affairs and Northern Development, Canada, Ottawa ON.
- Munaron, D., Tapie, N., Budzinski, H., Andral, B., Gonzalez, J.L., 2012. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 114, 82–92.
- Munoz, G., 2015. Ecodynamique des composés poly- et perfluoroalkylés dans les écosystèmes aquatiques. Thèse de l'Université de Bordeaux.
- Munoz, G., Babut, M., Drouineau, H., Lauzent, M., Menach, K., Le Menach, Selleslagh, J., Simonnet-Laprade, C., Labadie, P., 2017a. Evidence for the trophic transfer of perfluoroalkylated substances in a temperate macrotidal estuary. *Environ. Sci. Technol.* 51, 8450–8459.
- Munoz, G., Duy, S.V., Labadie, P., Botta, F., Budzinski, H., Lestremau, F., Liu, J., Sauvé, S., 2016. Analysis of zwitterionic, cationic, and anionic poly- And perfluoroalkyl surfactants in sediments by liquid chromatography polarity-switching electrospray ionization coupled to high resolution mass spectrometry. *Talanta* 152, 447–456.

## Références bibliographiques

- Munoz, G., Giraudel, J.-L., Botta, F., Lestremau, F., Dévier, M.-H., Budzinski, H., Labadie, P., 2015. Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey. *Sci. Total Environ.* 517, 48–56.
- Munoz, G., Labadie, P., Geneste, E., Pardon, P., Tartu, S., Chastel, O., Budzinski, H., 2017b. Biomonitoring of fluoroalkylated substances in Antarctica seabird plasma : Development and validation of a fast and rugged method using on-line concentration liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1513, 107–117.
- Munschy, C., Marchand, P., Venisseau, A., Veyrand, B., Zendong, Z., 2013. Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts. *Chemosphere* 91, 233–240.
- Murakami, M., Imamura, E., Shinohara, H., Kiri, K., Muramatsu, Y., Harada, A., Takada, H., 2008. Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in rivers in Japan. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6566–6572.
- Murakami, M., Nishikoori, H., Sakai, H., Oguma, K., Takada, H., Takizawa, S., 2013. Formation of perfluorinated surfactants from precursors by indigenous microorganisms in groundwater. *Chemosphere* 93, 140–145.
- Murakami, M., Shinohara, H., Takada, H., 2009. Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs). *Chemosphere* 74, 487–493.
- Naile, J.E., Khim, J.S., Wang, T., Chen, C., Luo, W., Kwon, B.O., Park, J., Koh, C.H., Jones, P.D., Lu, Y., Giesy, J.P., 2010. Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea. *Environ. Pollut.* 158, 1237–1244.
- Nakayama, S., Strynar, M.J., Helfant, L., Egeghy, P., Ye, X., Lindstrom, A.B., 2007. Perfluorinated compounds in the Cape Fear Drainage Basin in North Carolina. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5271–5276.
- Nakayama, S.F., Strynar, M.J., Reiner, J.L., Delinsky, A.D., Lindstrom, A.B., 2010. Determination of perfluorinated compounds in the Upper Mississippi River Basin. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4103–4109.
- Nguyen, M.A., Wiberg, K., Ribeli, E., Josefsson, S., Futter, M., Gustavsson, J., Ahrens, L., 2016. Spatial distribution and source tracing of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water in Northern Europe. *Environ. Pollut.* 220, 1438–1446.
- Oakes, K.D., Sibley, P.K., W., M.J., D, M.D., Solomon, K.D., Mabury, S.A., Van Der Kraak, G.J., 2005. Short-term exposures of fish to perfluorooctane sulfonate: acute effects on fatty acyl-coa oxidase activity, oxidative stress, and circulating sex steroids. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1172–1181.
- OECD, 2013. PER- AND POLYFLUORINATED OECD / UNEP Global PFC Group Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs).
- OECD, 2002. Hazard assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts. Unclassified ENV/JM/RD(2002)17/Final. Document No. JT00135607.

## Références bibliographiques

- Olsen, C.T., Anderson, M.E., 1983. The acute toxicity of perfluorooctanoic and perfluorodecanoic acids in male rats and effects on tissue fatty acids. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 70, 362–372.
- Olsen, G.W., Huang, H., Helzlsouer, K.J., Hansen, K.J., Butenhoff, J.L., Mandel, J.H., 2005. Historical comparison of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate, and other fluorochemicals in human blood. *Environ. Health Perspect.* 113, 539–545.
- ONEMA/INERIS, 2013. Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises.
- Ophaug, R.H., Singer, L., 1980. Metabolic handling of perfluorooctanoic acid in rats. *Exp. Biol. Med.* 163, 19–23.
- Pan, C.-G., Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Zhang, Q.-Q., Chen, Z.-F., Lai, H.-J., Peng, F.-J., Liu, S.-S., Ying, G.-G., 2014. Bioaccumulation and risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in wild freshwater fish from rivers in the Pearl River Delta region, South China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 107, 192–199.
- Pan, C., Liu, Y., Ying, G., 2016. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: removal efficiency and exposure risk. *Water Res.* 106, 562–570.
- Parlement européen et Conseil de l'Union Européenne, 2013. Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.
- Patino, R., Wainwright, M.R., Cruz-Li, E.I., Balakrishnan, S., McMurry, C., Blazer, V.S., Anderson, T.A., 2003. Effects of ammonium perchlorate on the reproductive performance and thyroid follicle histology of zebrafish. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 1115–1121.
- Paul, A.G., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2009. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* 43, 386–392.
- Peng, H., Wei, Q., Wan, Y., Giesy, J.P., Li, L., Hu, J., 2010. Tissue distribution and maternal transfer of poly- and perfluorinated compounds in Chinese Sturgeon (*Acipenser sinensis*): Implications for reproductive risk. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1868–1874.
- Pi, N., Ng, J.Z., Kelly, B.C., 2017. Uptake and elimination kinetics of perfluoroalkyl substances in submerged and free-floating aquatic macrophytes: Results of mesocosm experiments with *Echinodorus horemanii* and *Eichhornia crassipes*. *Water Research* 117, 167–174.
- Pistocchi, A., Loos, R., 2009. A Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9237–9244.
- Place, B.J., Field, J.A., 2012. Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams (AFFF) used by the US military. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7120–7127.
- Plumlee, M.H., McNeill, K., Reinhard, M., 2009. Indirect photolysis of perfluorochemicals: hydroxyl radical-initiated oxidation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido acetate (N-EtFOSAA) and other perfluoroalkane sulfonamides. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3662–3668.
- Posner, S., 2012. Perfluorinated Compounds: occurrence and uses in products, in: Knepper, T.P., Lange, F.T. (Eds.), *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products*. pp. 25–39.

## Références bibliographiques

- Post, D.M., 2002. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions. *Ecology* 83, 703–718.
- Post, D.M., Layman, C.A., Arrington, D.A., Takimoto, G., Quattrochi, J., Montan, C.G., 2007. Getting to the fat of the matter: models, methods and assumptions for dealing with lipids in stable isotope analyses. *Oecologia* 152(1): 179-89.
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2006. Sources, fate and transport of fate (Critical review). *Environ. Sci. Technol.* 40, 32–44.
- Prosser, R.S., Mahon, K., Sibley, P.K., Poirier, D., Watson-leung, T., 2016. Bioaccumulation of perfluorinated carboxylates and sulfonates and polychlorinated biphenyls in laboratory-cultured *Hexagenia* spp., *Lumbriculus variegatus* and *Pimephales promelas* from field-collected sediments. *Sci. Total Environ.* 543, 715–726.
- Rayne, S., Forest, K., 2009. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* 44, 1145–1199.
- Reiner, J.L., O’Connell, S.G., Butt, C.M., Mabury, S. a., Small, J.M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Delinsky, A.D., Strynar, M.J., Lindstrom, A.B., Reagen, W.K., Malinsky, M., Schäfer, S., Kwadijk, C.J. A F., Schantz, M.M., Keller, J.M., 2012. Determination of perfluorinated alkyl acid concentrations in biological standard reference materials. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2683–2692.
- Renner, R., 2008. Do perfluoropolymers biodegrade into PFOA? *Environ. Sci. Technol.* 42, 648–650.
- Renner, R., 2001. Evidence of toxic effects and environmental impacts has sent researchers scrambling to obtain more data. *Environ. Sci. Technol.* 154–160.
- Riddell, N., Arsenault, G., Benskin, J.P., Chittim, B., Martin, J.W., McAlees, A., McCrindle, R., 2009. Branched perfluorooctane sulfonate isomer quantification and characterization in blood serum samples by HPLC/ESI-MS/MS. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7902–7908.
- Routti, H., Wing, G., Herzke, D., Kovacs, K.M., Lydersen, C., 2016. Spatial and temporal trends in per fluoroalkyl substances (PFASs) in ringed seals (*Pusa hispida*) from Svalbard. *Environ. Pollut.* 214, 230–238.
- Russell, 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.
- Russell, M.H., Berti, W.R., Szostek, B., Wang, N., Buck, R.C., 2010. Evaluation of PFO formation from the biodegradation of a fluorotelomer-based urethane polymer product in aerobic soils. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 79–85.
- Sánchez-Avila, J., Meyer, J., Lacorte, S., 2010. Spatial distribution and sources of perfluorochemicals in the NW Mediterranean coastal waters (Catalonia, Spain). *Environ. Pollut.* 158, 2833–2840.
- Schultz, M.M., Higgins, C.P., Huset, C.A., Luthy, R.G., Barofsky, D.F., 2006a. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7350–7357.
- Schultz, M.M., Higgins, C.P., Huset, C.A., Luthy, R.G., Barofsky, D.F., Field, J.A., 2006b. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7350–7357.

## Références bibliographiques

- Schwarzenbach, R.P., 2006. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* 313, 1072–1077.
- Scott, B.F., Spencer, C., Mabury, S.A., Muir, D.C.G., 2006. Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7167–7174.
- Sedlak, M.D., Benskin, J.P., Wong, A., Grace, R., Greig, D.J., 2017. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in San Francisco Bay wildlife : Temporal trends, exposure pathways, and notable presence of precursor compounds. *Chemosphere* 1–10.
- Sharma, B.M., Bharat, G.K., Tayal, S., Larssen, T., Bečanová, J., Karásková, P., Whitehead, P.G., Futter, M.N., Butterfield, D., Nizzetto, L., 2016. Perfluoroalkyl substances (PFAS) in river and ground/drinking water of the Ganges River basin: Emissions and implications for human exposure. *Environ. Pollut.* 208, 704–713.
- Shoeib, M., Vlahos, P., Harner, T., Peters, A., Graustein, M., Narayan, J., 2010. Survey of polyfluorinated chemicals (PFCs) in the atmosphere over the northeast Atlantic Ocean. *Atmos. Environ.* 44, 2887–2893.
- Silva, A.O. De, Benskin, J.P., Silva, A.O. De, Martin, J.W., 2014. Isomer profiling of perfluorinated substances as a tool for source tracking: A review of early findings and future applications. *Environ. Contam. Toxicol.* 208, 111–160.
- Simons, J.H., 1949. Production of Fluorocarbons I. The generalized procedure and its use with nitrogen compounds. *J. Electrochem. Soc.* 95, 47–52.
- Sinclair, E., Kannan, K., 2006. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1408–1414.
- Skutlarek, D., Exner, M., Färber, H., 2006. Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 13, 299–307.
- So, M.K., Miyake, Y., Yeung, W.Y., Ho, Y.M., Taniyasu, S., Rostkowski, P., Yamashita, N., Zhou, B.S., Shi, X.J., Wang, J.X., Giesy, J.P., Yu, H., Lam, P.K., 2007. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere* 68, 2085–2095.
- Soulier, C., 2012. Présence et devenir des alkylphénols, de leurs dérivés et des composés pharmaceutiques dans les effluents. Thèse de l'Université de Bordeaux 1.
- Stahl, T., Mattern, D., Brunn, H., 2011. Toxicology of perfluorinated compounds. *Environ. Sci. Eur.* 23–38.
- Stock, N.L., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2010. Perfluoroalkyl Compounds., in: Harrad, S. (Ed.), Persistent Organic Pollutants. John Wiley and Sons, pp. 25–69.
- Stockholm Convention, n.d. All POPs Listed in the Stockholm Convention. [WWW Document]. URL <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx> (accessed May 5, 2017)
- Strynar, M., Dagnino, S., McMahan, R., Liang, S., Lindstrom, A., Andersen, E., McMillan, L., Thurman, M., Ferrer, I., Ball, C., 2015. Identification of novel perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs)

## Références bibliographiques

- and sulfonic acids (PFESAs) in natural waters using accurate mass time-of-flight mass spectrometry (TOFMS). *Environ. Sci. Technol.* 49, 11622–11630.
- Tachet, H., Richoux, P., Bournaud, M., Usseglio-Polatera, P., 2010. Invertébrés d'eau douce - Systématique, biologie, écologie.
- Taniyasu, S., Kannan, K., Ka, M., Gulkowska, A., Sinclair, E., Okazawa, T., Yamashita, N., 2005. Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota. *J. Chromatography A*, 1093, 89–97.
- Taniyasu, S., Yamashita, N., Moon, H.B., Kwok, K.Y., Lam, P.K.S., Horii, Y., Petrick, G., Kannan, K., 2013. Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances? *Environ. Int.* 55, 25–32.
- Taves, D.R., 1968. Evidence that there are two forms of fluoride in human serum. *Nature* 217, 1050–1051.
- Taxvig, C., Rosenmai, A.K., Vinggaard, A.M., 2014. Polyfluorinated alkyl phosphate ester surfactants - current knowledge and knowledge gaps. *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 115, 41–44.
- Taylor, M.D., Bowles, K.C., Johnson, D.D., Moltchanivskyj, N.A., 2017. Depuration of perfluoroalkyl substances from the edible tissues of wild-caught invertebrate species. *Sci. Total Environ.* 581–582, 258–267.
- Thompson, J., Eaglesham, G., Reungoat, J., Poussade, Y., Bartkow, M., Lawrence, M., Mueller, J.F., 2011a. Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia. *Chemosphere* 82, 9–17.
- Thompson, J., Roach, A., Eaglesham, G., Bartkow, M.E., Edge, K., Mueller, J.F., 2011b. Perfluorinated alkyl acids in water, sediment and wildlife from Sydney Harbour and surroundings. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2869–2875.
- Togola, A., Budzinski, H., 2007. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Anal. Chem.* 79, 6734–6741.
- Tomy, G.T., Budakowski, W., Halldorson, T., Helm, P.A., Stern, G.A., Friesen, K.E.N., Pepper, K., Tittlemier, S.A., Fisk, A.T., 2004a. Fluorinated Organic Compounds in an Eastern Arctic Marine Food Web. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6475–6481.
- Tomy, G.T., Pleskach, K., Ferguson, S., Stern, G., MacInnis, G., Marvin, C.H., Loseto, L., 2009. Trophodynamics of some PFCs and BFRs in a western Canadian Arctic marine food web. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4076–4081.
- Tomy, G.T., Tittlemier, S.A., Palace, V.P., Budakowski, W.R., Braekevelt, E., Brinkworth, L., Friesen, K., 2004b. Biotransformation of N-Ethyl perfluorooctanesulfonamide by Rainbow Trout (*Onchorhynchus mykiss*) liver Microsomes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 758–762.
- UE, 2017. Règlement (UE) 2017/1000 de la Commission du 13 juin 2017 modifiant l'annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restri, Journal officiel de l'Union Européenne.

## Références bibliographiques

- UNEP, 2015. Rapport du Comité d'étude des polluants organiques persistant sur les travaux de sa onzième réunion.
- UNEP, 2009. Listing of POPs in the Stockholm Convention [WWW Document]. URL <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs>
- US-EPA, 2009. Long-Chain Perfluorinated Chemicals (PFCs) Action Plan [WWW Document]. URL [https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/pfcs\\_action\\_plan1230\\_09.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/pfcs_action_plan1230_09.pdf)
- Valsecchi, S., Rusconi, M., Mazzoni, M., Viviano, G., Pagnotta, R., Zaghi, C., Serrini, G., Polesello, S., 2015. Occurrence and sources of perfluoroalkyl acids in Italian river basins. *Chemosphere* 129, 126–134.
- Valsecchi, S., Rusconi, M., Polesello, S., 2013. Determination of perfluorinated compounds in aquatic organisms: A review. *Anal. Bioanal. Chem.* 405, 143–157.
- Van de Vijver, K., Holsbeek, L., Das, K., Blust, R., Joiris, C., de Coen, W., 2007. Occurrence of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated alkylated substances in harbor porpoises from the Black Sea. *Environ. Sci. Technol.* 41, 315–320.
- Vanden Heuvel, J.P., Kuslikis, P.I., Peterson, R.E., 1992. Covalent binding of perfluorinated fatty acids to proteins in the plasma, liver and testes of rats. *Chem. Biol. Interact.* 82 (3), 317–28.
- Vander Zanden, M.J., Rasmussen, J.B., 2001. Variation in  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  trophic fractionation: Implications for aquatic food web studies. *Limnol ogy Oceanogr.* 46, 2061–2066.
- Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., Van Der Voet, J., Hollender, J., 2012. Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers POCIS and Chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6759–6766.
- Villagrasa, M., López, M., 2006. Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography – (tandem) mass spectrometry: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 953–972.
- Vos, M.G. De, Huijbregts, M.A.J., Heuvel-greve, M.J. Van Den, Vethaak, A.D., Vijver, K.I. Van De, Leonards, P.E.G., Leeuwen, S.P.J. Van, Voogt, P. De, Hendriks, A.J., 2008. Accumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the food chain of the Western Scheldt estuary: comparing field measurements with kinetic modeling. *Chemosphere* 70, 1766–1773.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 24, 845–868.
- Wang, B., Cao, M., Zhu, H., Chen, J., Wang, L., Liu, G., Gu, X., Lu, X., 2013. Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China. *Chemosphere* 93, 468–473.
- Wang, N., Liu, J., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., 2011. 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere* 82, 853–858.

## Références bibliographiques

- Wang, T., Lu, Y., Chen, C., Naile, J.E., Khim, J.S., Park, J., Luo, W., Jiao, W., Hu, W., Giesy, J.P., 2011. Perfluorinated compounds in estuarine and coastal areas of north Bohai Sea, China. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1905–1914.
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Buck, R.C., Hungerbühler, K., 2014. Global emission inventories for C4–C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. *Environ. Int.* 70, 62–75.
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2013. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFASs) and their potential precursors. *Environ. Int.* 60, 242–248.
- 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.
- Wund, P., 2013. Développements d'échantillonneurs passifs pour l'étude de la contamination des eaux par les micropolluants organiques. Thèse de l'Université de Bordeaux 1.
- Xiao, F., Halbach, T.R., Simcik, M.F., Gulliver, J.S., 2012a. Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: Source discrimination by exploratory data analysis. *Water Res.* 46, 3101–3109.
- Xiao, F., Simcik, M.F., Gulliver, J.S., 2012b. Perfluoroalkyl acids in urban stormwater runoff: Influence of land use. *Water Res.* 46, 6601–6608.
- Xu, J., Guo, C., Zhang, Y., Meng, W., 2014. Bioaccumulation and trophic transfer of perfluorinated compounds in a eutrophic freshwater food web. *Environ. Pollut.* 184, 254–261.
- Ye, F., Tokumura, M., Islam, M.S., Zushi, Y., Oh, J., Masunaga, S., 2014. Spatial distribution and importance of potential perfluoroalkyl acid precursors in urban rivers and sewage treatment plant effluent—Case study of Tama River, Japan. *Water Res.* 67, 77–85.
- Ye, X., Strynar, M.J., Nakayama, S.F., Varns, J., Helfant, L., Lazorchak, J., Lindstrom, A.B., 2008. Perfluorinated compounds in whole fish homogenates from the Ohio, Missouri, and Upper Mississippi Rivers, USA. *Environ. Int.* 156, 1227–1232.
- Yeung, L.W.Y., Mabury, S.A., 2013. Bioconcentration of aqueous film-forming foam (AFFF) in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Sci. Technol.* 47, 12505–12513.
- Yoo, H., Yamashita, N., Taniyasu, S., Lee, K. t., Jones, P.D., Newsted, J.L., Khim, J.S., Giesy, J.P., 2009. Perfluoroalkyl acids in marine organisms from Lake Shihwa, Korea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 552–560.
- Zabaleta, I., Bizkarguenaga, E., Izagirre, U., Negreira, N., Covaci, A., Benskin, J.P., Prieto, A., Zuloaga, O., 2017a. Biotransformation of 8:2 polyfluoroalkyl phosphate diester in gilthead bream (*Sparus aurata*). *Sci. Total Environ.* 609, 1085–1092.
- Zabaleta, I., Negreira, N., Bizkarguenaga, E., Prieto, A., Covaci, A., Zuloaga, O., 2017b. Screening and identification of per- and polyfluoroalkyl substances in microwave popcorn bags. *Food Chem.* 230, 497–506.

### Références bibliographiques

- Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M., Amelung, W., 2013. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater - A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* 91, 725–732.
- Zhang, C., Yan, H., Li, F., Zhou, Q., 2015. Occurrence and fate of perfluorinated acids in two wastewater treatment plants in Shanghai, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 1804–1811.
- Zhang, Z., Hibberd, A., Zhou, J.L., 2008. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. *Anal. Chim. Acta* 607, 37–44.
- Zhao, S., Ma, X., Fang, S., Zhu, L., 2016. Behaviors of N-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol (N-EtFOSE) in a soil-earthworm system: Transformation and bioaccumulation. *Sci. Total Environ.* 554–555, 186–191.
- Zhao, Z., Tang, J., Xie, Z., Chen, Y., Pan, X., Zhong, G., Sturm, R., Zhang, G., Ebinghaus, R., 2013. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in riverine and coastal sediments of Laizhou Bay, North China. *Sci. Total Environ.* 447, 415–423.
- Zushi, Y., Masunaga, S., 2011. GIS-based source identification and apportionment of diffuse water pollution: perfluorinated compound pollution in the Tokyo Bay basin. *Chemosphere* 85, 1340–1346.