



HAL
open science

Présence et transfert des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) historiques et émergentes dans les écosystèmes aquatiques

Nicolas Macorps

► **To cite this version:**

Nicolas Macorps. Présence et transfert des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) historiques et émergentes dans les écosystèmes aquatiques. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0007 . tel-04011166

HAL Id: tel-04011166

<https://theses.hal.science/tel-04011166v1>

Submitted on 2 Mar 2023

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Nicolas MACORPS

**Présence et transfert des substances per- et
polyfluoroalkylées (PFAS) historiques et émergentes dans
les écosystèmes aquatiques**

Sous la direction de : Pierre LABADIE

Soutenance prévue le 14 janvier 2022

Membres du jury :

Mme GOMEZ, Elena	Professeure, Université de Montpellier	Rapporteur
M. LE BIZEC, Bruno	Professeur, ONIRIS, Nantes	Rapporteur
Mme. LOIZEAU, Véronique	Chargée de recherche, IFREMER	Examineur
M. PERCEVAL, Olivier	Chargé de mission recherche, OFB	Examineur
M. BUSTAMANTE, Paco	Professeur, Université de La Rochelle	Examineur
M. LABADIE, Pierre	Chargé de recherche, CNRS, Bordeaux	Directeur de thèse

Résumé

Les activités anthropiques (agriculture intensive, urbanisation ou activités industrielles) sont à l'origine de l'émission de polluants dans les écosystèmes aquatiques. Parmi ces polluants ont été identifiés les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS). Ces substances anthropiques, dont le nombre de molécules est estimé à plus de 4000, ont été massivement produites depuis les années 1950 dans divers domaines d'applications industrielles et d'usages domestiques. Les acides perfluoroalkylés (PFAAs), appelés PFAS « historiques », ont fait l'objet de nombreuses études scientifiques au cours des deux dernières décennies, mettant en évidence leur caractère ubiquitaire et toxique. Cependant, il existe encore un manque de connaissances sur l'écodynamique des PFAS dits « émergents » ainsi que sur les PFAS non-identifiés en raison de limitations analytiques. Les objectifs de ces travaux étaient de fournir une étude comparative des PFAS historiques par rapport aux PFAS qualifiés d'émergents à large échelle spatiale (i.e. nationale) ainsi que d'estimer la part des PFAS non-identifiés à l'aide d'une approche d'oxydation innovante. Enfin, ces travaux renseignent sur l'influence commune de plusieurs paramètres susceptible de contrôler la bioaccumulation des PFAS chez une espèce omnivore.

Un travail d'optimisation sur la préparation d'échantillons solides (sédiments et tissus de poissons) pour l'analyse ciblée de 36 molécules comprenant à la fois des composés anioniques et zwitterioniques a été réalisé. La méthode TOP (Total Oxidizable Precursors) basée sur l'oxydation de précurseurs de PFAAs (pré-PFAAs) en acide perfluorocarboxyliques (PFCAs) a également été optimisée pour la première fois afin de correspondre à des conditions réalistes d'extraction de matrices solides. L'analyse ciblée des sédiments de l'ensemble de la France couplée à un travail de système d'information géographique a permis de mettre en évidence la proportion importante de PFAS émergents par rapport aux PFAS historiques, notamment à proximité de sites urbains ou impactés par des activités industrielles. L'utilisation du TOP a révélé des parts non-négligeables de pré-PFAA non-identifiées par l'analyse ciblée. L'analyse des tissus (filet et foie) de Chevesnes (*Squalius Cephalus*) dans une étude de cas sur la Seine à Paris a démontré l'ubiquité du 10:2 fluorotélomère sulfonate dans les tissus et l'absence de bioaccumulation de certains composés émergents encore mesurés dans les sédiments. Enfin, ce travail présente, pour quelques molécules fréquemment quantifiées dans les tissus des chevesnes, les facteurs contrôlant leur bioaccumulation.

Mots clés : Substances per- et polyfluoroalkylées, contaminants d'intérêt émergent, écosystèmes aquatiques, bioaccumulation

Abstract

Anthropic activities (intensive agriculture, urbanization or industrial activities) are sources for the emission of pollutants into aquatic ecosystems. Among these pollutants were identified per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). These anthropogenic substances, whose number of molecules is estimated at more than 4000, have been massively produced since the 1950s for industrial applications and domestic usage. Perfluoroalkyl acids (PFAAs), called “legacy” PFAS, have been the subject of numerous scientific studies over the past two decades, demonstrating their ubiquitous and toxic nature. However, there is still a lack of knowledge on the ecodynamic of so-called “emerging” PFAS as well as on unidentified PFAS due to analytical limitations. The overall objective of this work is therefore to provide information on the distribution at large spatial scale (i.e. nationwide) and the transfer of emerging PFAS into the aquatic environment, and to estimate the contribution of unidentified PFAS using a non-targeted method.

An optimized method for solid samples (sediments and fish tissues) was developed for the targeted analysis of 36 molecules comprising both anionic and zwitterionic compounds. The TOP assay (Total Oxidizable Precursors) based on the oxidation of PFAAs precursors (pre-PFAAs) to perfluorocarboxylic acid (PFCAs) was also optimized under realistic conditions for solid matrix extraction. The targeted analysis of sediment from a nationwide survey in France, coupled with a work of geographical information system, highlighted the significant proportion of emerging PFAS compared to legacy compounds, in particular near sites impacted by a strong urbanization or by industrial activities. The use of the TOP assay revealed significant contribution of long-chain pre-PFAAs that were not identified by the targeted analysis. The analysis of tissues (fillet and liver) of European Chub (*Squalius Cephalus*) in a case study on the Seine River (Paris) demonstrated the ubiquity of 10:2 fluorotelomer sulfonate in this specie and the absence of bioaccumulation of certain emerging compounds that were measured in sediments. Finally, this work presents, the factors controlling PFAS bioaccumulation in one fish species.

Keywords : Per- and polyfluoroalkyl substances, contaminant of emerging concern, aquatic ecosystems, bioaccumulation

Unité de recherche

Université de Bordeaux

UMR 5805 EPOC

L'équipe de Physico-Toxico Chimie

Bâtiment A12, 2ème étage ouest

351 cours de la Libération

33405 Talence

France

Remerciements

« 100% des gens qui ont réussis ont tenté leur chance »

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse sont le fruit de la contribution de nombreuses personnes qui je tiens tout particulièrement à remercier.

Tout d'abord, je remercie le Professeur Elena Gomez de l'université de Montpellier, ainsi que le Professeur Bruno Le Bizec directeur du LABERCA, Oniris pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que rapporteur. Je les remercie d'avoir attentivement lu ce manuscrit et pour la pertinence de leurs commentaires et échanges lors de la soutenance.

Je remercie également Véronique Loizeau, Paco Bustamante et Olivier Perceval, d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineurs, et pour la qualité des échanges de la soutenance.

Je souhaite maintenant très remercier très sincèrement Pierre Labadie qui a été le directeur de cette thèse. Je te remercie Pierre pour ta disponibilité, pour ton encadrement de très haute qualité dans un contexte qui n'aura pas été de tout repos. Tu m'as appris à aller chercher toujours plus en détail là où je ne faisais que gratter la surface. Tu as pris énormément de soin dans la correction des articles et des présentations et c'était un vrai plaisir de t'avoir comme encadrant. Merci d'avoir sû me guider et me conseiller lorsque le flou de la pandémie s'est installé. Cette thèse au final, elle n'est pas si mal !

Je tiens ensuite à remercier Hélène Budzinski, responsable de l'équipe LPTC d'avoir construit, avec beaucoup d'autres, un environnement de travail de très haute qualité avec des projets et du matériel permettant de vraiment faire avancer la recherche en chimie environnementale.

Mes remerciements vont ensuite aux membres du LPTC sans qui beaucoup de choses n'auraient pas pu se faire. Alors un grand merci aux permanents d'abord : Laurent, Patrick, Karyn, Sylvie et Manu pour votre aide et pour votre disponibilité et vos conseils. Un grand merci aussi docs/postdocs et contractuels avec qui j'ai pu partager une partie de mon quotidien de thèse, qui ont été d'une grande aide dans cette aventure et avec qui j'ai partagé de bons moments au labo comme en dehors. Alors merci Val, Thib, Camille, Laura, Marie, Rémy, Geoffroy, Juliette, Nacho, Pauline, Louise, Caro, Marine, Adriana, Manon, Steph, Ouss, Alexis...

Enfin, mes derniers remerciements iront à mes proches tout particulièrement à ma famille et ma sœur et aux gars de Fontenay qui m'ont soutenu voire même aidés sur mes recherches ! Et surtout un grand merci à toi mon amour d'avoir été là à me supporter, à me soutenir, à me pousser jusqu'au bout.

Sommaire

Abréviations	13
Introduction	16
Chapitre I : Synthèse bibliographique	19
1. Préambule.....	20
2. Nomenclature des PFAS	21
2.1. Les PFAS non-polymériques	22
2.2. Les PFAS polymériques	23
2.3. Procédés de synthèse.....	24
2.4. Usages	25
2.5. Production et émission des PFAS	26
3. Micropolluants d'intérêt émergent	28
3.1. Réglementation	28
3.2. Occurrence dans les compartiments abiotiques des hydrosystèmes	29
3.3. Facteurs de contrôle et mobilité des PFAS	33
3.4. Persistance.....	36
4. Imprégnation des organismes aquatiques.....	38
4.1. Présence	38
4.2. Distribution tissulaire.....	39
4.3. Bioconcentration / bioaccumulation / bioamplification.....	40
4.4. Facteurs de contrôle de la bioaccumulation des PFAS	43
5. Toxicité.....	44
6. Méthodes analytiques	45
6.1. Stratégies d'analyse des PFAS dans les matrices environnementales	45
6.2. Méthodes d'estimation de la fraction non identifiée.....	46
7. Conclusion de cette synthèse.....	49
Objectifs	52
Chapitre II : Matériels et Méthodes	55
1. Molécules étudiées dans ces travaux.....	58
2. Solvants, réactifs et matériels utilisés	64

3.	Sites d'études.....	65
3.1.	Projet INTERPOL.....	65
3.2.	Campagne prospective INERIS 2018	66
3.3.	Seine.....	67
4.	Prélèvement et conservation des échantillons.....	69
4.1.	Fractionnement granulométrique des sédiments de surface INTERPOL	69
4.2.	Sédiments.....	70
4.3.	Poissons.....	71
5.	Protocoles d'extraction.....	72
5.1.	Extraction des matrices solides	72
5.2.	Extraction des eaux de tamisage	73
6.	Isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$	74
7.	Oxydation des précurseurs TOP.....	75
7.1.	Principe de la méthode.....	75
7.2.	Protocoles d'oxydation	76
7.3.	Performance d'oxydation.....	77
7.4.	Validation sur matrice solide	83
8.	Méthode d'analyse	85
8.1.	Paramètres chromatographiques	85
8.2.	Paramètres de l'analyseur	86
8.3.	Méthode de quantification	89
9.	Contrôles qualité	91
9.1.	Blancs instrumentaux.....	91
9.2.	Limites instrumentales	92
9.3.	Blancs procédures	92
9.4.	Limites de détection et de quantification.....	95
9.5.	Rendements.....	95
9.6.	Fidélité	97
	Chapitre III : Les PFAS dans les sédiments	101

Publication n°1 : Les substances per- et polyfluoroalkyl (PFAS) dans les sédiments de surface : occurrence, profils, distribution spatiale et contribution des précurseurs non attribués dans l'environnement aquatique Français	102
Chapitre III-2 : Influence de la méthode de tamisage et de la fraction analysée sur les niveaux mesurés en PFAS.....	127
Chapitre IV : Facteurs de contrôle de la bioaccumulation des PFAS.....	142
Publication n°2 : Facteurs de contrôle de la bioaccumulation des substances per- et polyfluoroalkyl chez une espèce de poissons de rivière urbaine.....	142
Conclusion et perspectives.....	174
Annexes	179
Publication n°1: Electronic Supporting Information.....	180
Publication n°2: Electronic Supporting Information.....	205
Références bibliographiques	224

Abréviations

ACN : Acétonitrile

AFFF : Aqueous film forming foam

ANCOVA : Analyse de la covariance

BAF : Facteur de bioaccumulation

BCF : Facteur de bioconcentration

BMF : Facteur de bioamplification

Br-PFOS : Isomères ramifiés du perfluorooctane sulfonate

BSAF : Biota to sediment accumulation factor

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DCM : Dichlorométhane

diPAP : Phosphates de polyfluoroalkyles

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

EPOC : Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux

ESI : Source d'ionisation electrospray

FOSA : Perfluorooctane sulfonamide

FT : Fluor total

FTABs : Fluorotélomères sulfonamide bétaïnes

FTCAs : Fluorotélomères carboxylates

FTOHs : Fluorotélomères alcools

FTSAs : Fluorotélomères sulfonates

HDPE : Polyéthylène haute densité

LC-MS/MS : Chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem

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

K_D : Coefficient de partition eau-sédiment.

K_{OC} : Coefficient de partition eau-sédiment corrigé par le taux de carbone organique

K_{ow} : Coefficient de partition octanol-eau

LOD : Limite de détection

LOQ : Limite de quantification

L-PFOS : Isomère linéaire du perfluorooctane sulfonate

LPTC : L'équipe de Physico et Toxico Chimie de l'environnement

MeOH : Méthanol

NaOH : Hydroxyde de sodium (soude)

NQE : Norme de Qualité Environnementale

OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques

PFAAs : Acides perfluoroalkylés (PFSA et PFCAs)

PFAS : Composés poly- et perfluoroalkylés

PFCAs : Acides perfluoroalkyle carboxyliques

PFOA : Acide perfluorooctanoïque

PFOS : Acide perfluorooctane sulfonique

PFSA : Acides perfluoroalkyle sulfoniques

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

POP : Polluant organique persistant

pré-PFAAs : Précurseurs d'acides perfluoroalkylés

REACH : Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques

STEU : Station de Traitement des Eaux Usées

TOP : Précurseurs oxydables totaux (Total Oxidizable Precursors)

X-AW : Phase échangeuse d'anions faibles

Introduction

Chaque année, la date à laquelle les ressources renouvelables disponibles pour l'année se réduit (<footprintnetwork.org>). Et pour cause, la population mondiale ne cesse de croître et devrait atteindre les 9,8 milliards d'ici à 2050. Cette croissance démographique est corrélée à une augmentation massive de l'urbanisation et l'industrialisation des sols, des besoins en ressources ainsi que des déchets générés. En conséquence, la production mondiale de produits chimiques est passée d'un million de tonnes en 1930 à quasi 400 millions en 2019 (Office Fédéral de l'environnement OFEV). Les usages de ces substances dans les domaines industriels, agricoles mais aussi quotidiens sont autant de pressions anthropiques qui impactent sensiblement l'environnement. Sa préservation, notamment au travers de la protection des écosystèmes aquatiques et des ressources en eaux, est un enjeu majeur de notre société.

Les premières recherches menées sur les matrices environnementales et les populations humaines mettent rapidement en évidence les effets néfastes de certaines substances chimiques appelées par la suite polluants organiques persistants (POPs), incluant notamment les pesticides organochlorés (OCP) ou encore les polychlorobiphényles (PCB). Persistantes, bioaccumulatives et toxiques, la production de ces substances sera progressivement arrêtée puis interdite, engageant une prise de conscience des populations et des gouvernements quant aux risques associés aux usages de certaines molécules. La Convention de Stockholm de 2001, signée par 151 pays, fait partie de ces prises de conscience ayant abouties à des décisions fortes en matière de régulation des POPs (ECHA 2009). A l'échelle européenne, c'est l'agence Européenne des produits chimiques (ECHA) (<echa.europa.eu>) créée fin 2006 qui s'attache au recensement des substances chimiques commercialisées et la réglementation REACH de 2007 (Registration, Evaluation, Autorisation, and restriction of Chemicals) qui incite les industriels à démontrer l'absence d'effets nocifs des substances formulées avant leur mise sur le marché.

La gestion, la restauration et le maintien de la qualité des ressources en eaux est encadré par la Directive Cadre sur L'eau (DCE) depuis 2000 qui vise notamment à multiplier les connaissances relatives à la présence et au devenir des contaminants dans les cours d'eau. Avec l'aide de techniques analytiques performantes et sensibles telle que la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse, de nouvelles familles de contaminants, identifiées comme « contaminants d'intérêt émergent », ont été identifiées. On compte parmi ces nouvelles substances les pesticides polaires, les produits pharmaceutiques ou encore les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) (Moody and Field 2000).

Les PFAS sont des substances d'origine anthropiques organofluorées créées dans les années 1950 qui présentent d'excellentes propriétés tensioactives et une grande stabilité chimique et thermique (Krafft and Riess 2015). Elles ont largement été utilisées dans la lutte anti-incendie, l'industrie des fluoropolymères ou encore dans des produits d'usages courants comme les emballages alimentaires ou le traitement des surfaces (textiles, mobilier, etc.) (Glüge et al. 2020). Le nombre de substances associées aux PFAS est estimé à quasi 5000 molécules individuelles (Cousins et al. 2020). De par leurs propriétés physicochimiques remarquables, les PFAS sont très persistants et s'accumulent dans l'environnement,

à tel point qu'ils ont été détectés quasi systématiquement dans les rivières à l'échelle mondiale (Pan et al. 2018) ainsi que chez l'homme (Cousins et al. 2020). Les sources d'émissions des PFAS sont nombreuses, incluant les rejets directs tels que les rejets urbains ou industriels, mais aussi indirects via la transformation de précurseurs fluoroalkylés pouvant former des acides perfluoroalkylés (PFAAs) (Buck et al. 2011). Les études se sont multipliées depuis le début des années 2000, mettant à jour les effets toxiques (Lau et al. 2007) et bioaccumulable (Ahrens 2011) de certains congénères, notamment les PFAAs. Plus récemment, l'utilisation de méthodes analytiques haute résolution ont mis en avant la présence à large échelle de nombreuses classes de PFAS encore peu reportées par manque d'étalons commerciaux (Xiao 2017). De plus, l'utilisation de méthodes originales non ciblées, comme l'oxydation au persulfate (TOP) (Houtz and Sedlak 2012) et la détermination du fluor organique total (Cousins et al. 2020) mettent en avant la part importante de précurseurs non identifiés. Seules une dizaine de molécules sur les milliers que compte la famille sont analysées de manière régulière, limitant fortement l'évaluation de la présence et du devenir des nouveaux PFAS au sein de l'environnement.

C'est dans ce contexte global que s'inscrivent ces travaux de thèse, avec pour objectif général l'apport de connaissance relative à la présence et à la bioaccumulation de ces nouveaux PFAS (appelés PFAS d'intérêt émergents) face aux PFAS fréquemment reportés (PFAS historiques).

Ce manuscrit présente dans le **Chapitre I** une synthèse des connaissances relatives à l'écodynamique de ces substances dans les écosystèmes aquatiques avec un focus sur la présence des composés émergents ainsi que des techniques analytiques indirectes. Les méthodologies d'échantillonnages et expérimentales mises en œuvre pour l'analyse ciblée et indirecte des PFAS pour l'acquisition des données sont reportées au **Chapitre II**. Le **Chapitre III** se focalise sur la matrice sédimentaire. Les résultats d'une étude à l'échelle de la France métropolitaine (campagne EMNAT 2018) avec l'optimisation d'une méthode analytique ciblée et TOP pour une liste étendue de PFAS incluant des composés historiques et émergents, ainsi qu'un travail basé sur la méthode de système d'information géographique (SIG) pour relier les sources potentielles et les profils moléculaires sont rapportés. Un travail d'évaluation de l'influence du traitement préalable des sédiments et de la fraction granulométrique analysée sur les niveaux en PFAS mesurés est également présenté. Enfin, le **Chapitre IV** aborde les facteurs de contrôle intraspécifique de la bioaccumulation des PFAS chez le chevesne (*Squalius Cephalus*) avec une étude de cas sur la Seine.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1. Préambule.....	20
2. Nomenclature des PFAS.....	21
2.1. Les PFAS non-polymériques.....	22
2.2. Les PFAS polymériques.....	23
2.3. Procédés de synthèse.....	24
2.4. Usages.....	25
2.5. Production et émission des PFAS.....	26
3. Micropolluants d'intérêt émergent.....	28
3.1. Réglementation.....	28
3.2. Occurrence dans les compartiments abiotiques des hydrosystèmes.....	29
3.2.1. Eaux de surface continentales.....	30
3.2.2. Sédiments.....	32
3.3. Facteurs de contrôle et mobilité des PFAS.....	33
3.4. Persistance.....	36
4. Imprégnation des organismes aquatiques.....	38
4.1. Présence.....	38
4.2. Distribution tissulaire.....	39
4.3. Bioconcentration / bioaccumulation / bioamplification.....	40
4.4. Facteurs de contrôle de la bioaccumulation des PFAS.....	43
5. Toxicité.....	44
6. Méthodes analytiques.....	45
6.1. Stratégies d'analyse des PFAS dans les matrices environnementales.....	45
6.2. Méthodes d'estimation de la fraction non identifiée.....	46
6.2.1. Analyse du fluor total, organique et inorganique.....	47
6.2.2. TOP.....	47
7. Conclusion de cette synthèse.....	49

1. Préambule

Le fluor, atome de la famille des halogènes, existe abondamment sous des formes inorganiques à l'état naturel dans l'écorce terrestre (0,03% en masse). Il est par exemple présent dans les fumerolles de volcan sous sa forme gazeuse SiF_4 , ou encore sous formes minérales telles que la fluorite (CaF_2) ou la cryolite (Na_3AlF_6) (Aigueperse et al. 2000). En revanche, les composés organiques fluorés sont rares (Dolbier 2005). Le fluor gazeux F_2 est isolé pour la première fois par Henri Moissan en 1886 grâce à l'électrolyse de l'acide fluorhydrique (Simons 1986). Cette découverte lui valut l'obtention du prix Nobel de Chimie en 1906 et ouvrit la voie à la synthèse des composés organofluorés avec notamment Swarts qui, en 1920, synthétisa le premier acide perfluoré (acide fluoroacétique). Le premier polymère fluoré est synthétisé par Roy Plunkett en 1938 au laboratoire Chemours (New-Jersey) (Plunkett 1941). Il s'agit du polytétrafluoroéthylène (PTFE, $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$) qui, grâce à sa grande résistance chimique, a été utilisé dans le cadre du projet Manhattan pour l'enrichissement de l'uranium 235.

Après la seconde guerre mondiale, la synthèse de composés organofluorés et notamment des substances poly- et perfluoroalkylées (PFAS) connaît son essor en grande partie grâce à l'entreprise 3M et à Simons qui développent et déposent un brevet sur le procédé d'électro-fluoration permettant la synthèse à grande échelle de surfactants perfluoroalkylé (Simons 1949). Un second procédé de synthèse appelé télomérisation est développé par Brace en 1961 (voir §2.3) (Brace 1962).

Cependant, des préoccupations liées à la présence environnementale des PFAS prennent de l'ampleur au début des années 2000 notamment suite à la mise en évidence de la présence globale chez les êtres vivants de l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et ce, même dans des régions reculées (Giesy and Kannan 2001). La problématique environnementale des PFAS émerge alors, suivi de la mise en évidence de l'ubiquité, persistance, toxicité et du caractère bioaccumulable dans l'environnement aquatique de ces substances (Ahrens 2011; Xiao 2017).

Ce chapitre propose une synthèse des connaissances relatives aux PFAS. Des informations sur les sous-classes et la nomenclature de ces composés, leur présence et devenir dans l'environnement aquatique ainsi que les connaissances relatives à l'exposition des organismes et les données toxicologiques y sont présentés. La dernière partie de ce chapitre présente les techniques analytiques couramment employées ainsi que les alternatives innovantes permettant l'analyse indirecte des PFAS.

2. Nomenclature des PFAS

Le 20^e siècle et l'essor de la chimie du fluor ont permis la création de nombreuses entités chimiques anthropiques. Les PFAS font partie de ces créations. Ces molécules sont formées de l'association d'une chaîne alkyle hydrophobe et d'un groupe fonctionnel polaire hydrophile. Cette association procure aux PFAS d'excellentes propriétés tensioactives ainsi qu'une grande stabilité chimique et thermique (Krafft and Riess 2015).

Identifiés au début des années 2000 par l'acronyme PFC (perfluorinated compounds), une harmonisation de la nomenclature, des terminologies et des acronymes de ces substances a été proposée par Buck et al. (2011). Ainsi, **l'acronyme PFAS** a été préféré à celui de PFC pour éviter la confusion avec les substances de la famille des perfluorocarbures (*e.g.* le tétrafluorométhane (CF₄)). La famille des PFAS quant à elle regroupe les molécules pour lesquelles **les atomes d'hydrogène présents sur un ou plusieurs atomes de carbone de l'analogue non fluoré sont substitués par des atomes de fluor**.

Les PFAS ont une structure commune de type C_nF_{2n+1}. L'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) estime en 2018 que 4730 molécules individuelles correspondent à cette définition (OCDE 2018). Malgré leur nombre conséquent, moins de 6% des molécules catégorisées PFAS semblent commercialement pertinentes (Buck et al. 2021) selon la classification et la catégorisation établie en 2011. Ce constat est important pour identifier les substances à regrouper sous le terme PFAS dans le cadre de gestion du risque.

La nomenclature distingue deux grandes catégories de PFAS : **les PFAS non-polymériques** et **les PFAS polymériques**. La **Figure 1** résume cette nomenclature telle que décrite par Buck et al. (2011) et adoptée par la grande majorité de la communauté scientifique.

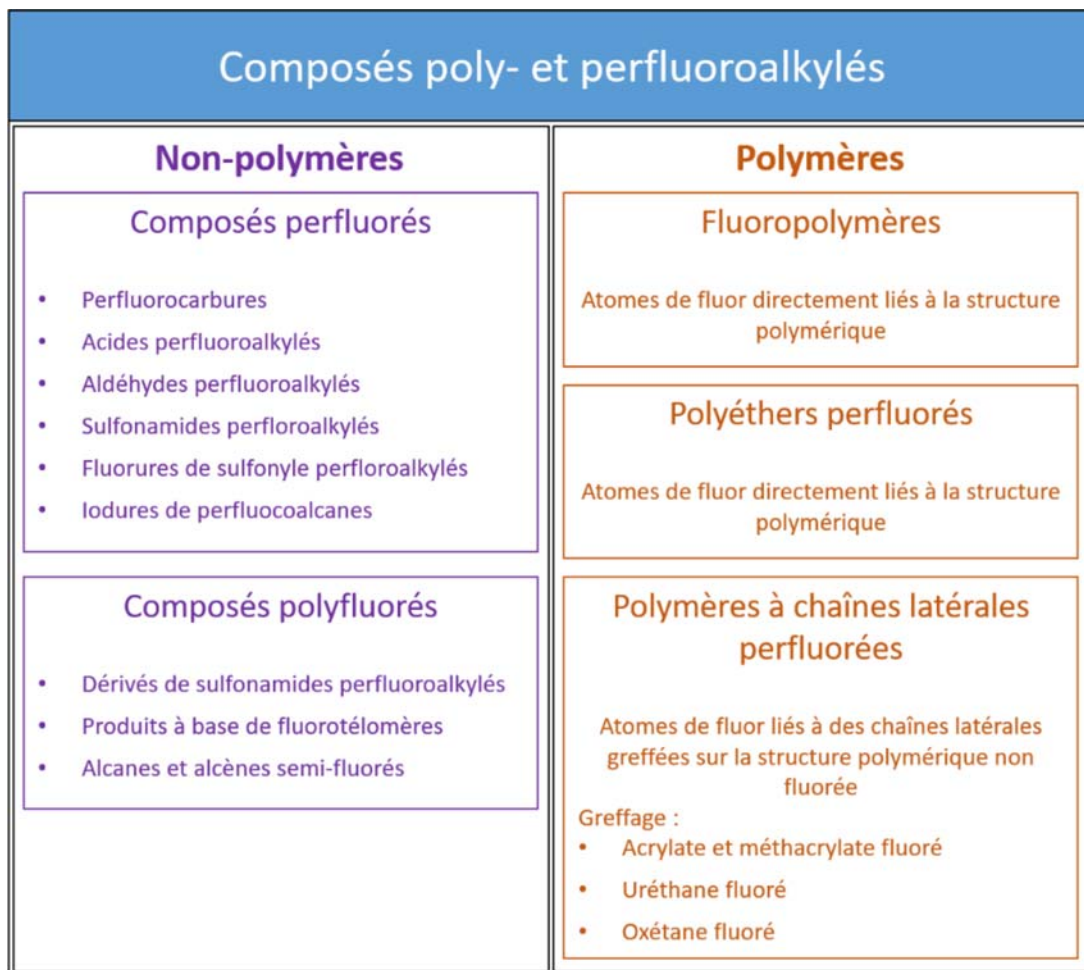


Figure 1. Classification des PFAS. Adapté de Buck et al., 2011

2.1. Les PFAS non-polymériques

Les PFAS non-polymériques se composent de deux catégories. On donne le nom **substance perfluoroalkylée (Figure 2)** à une molécule pour laquelle **l'ensemble des atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée sont substitués par des atomes de fluor**. La chaîne carbonée peut être reliée avec un groupement fonctionnel polaire acide (sulfonique, carboxylique, phosphonique, etc.), sulfonamide, aldéhyde, etc (Buck et al. 2011).

Le nom **substance polyfluoroalkylée (Figure 2)** est donné aux molécules pour lesquelles **les atomes d'hydrogène d'au moins un atome de carbone ont été substitués par des atomes de fluor**. Parmi ces substances se distinguent les dérivés perfluoroalcanes N-alkyl sulfonamides constitués d'une chaîne perfluoroalkylée et d'une fonction sulfonamide reliée à un groupement alkyle ; les fluorotélomères de type X:n où X correspondent au nombre d'atomes de carbone perfluorés (X peut-être pair ou impair) et n au nombre d'atomes de carbone portant des atomes d'hydrogène ; ou encore les alcanes ou alcènes

semifluorés qui regroupent les molécules dont une chaîne perfluoroalkylée est reliée à une chaîne alcane ou alcène.

Les composés polyfluoroalkylés se retrouvent souvent sous le terme « **précurseurs d'acides perfluoroalkylés** » (**pré-PFAAs**). En effet, par des processus biotiques ou abiotiques, nombre de substances polyfluorées peuvent être transformées en substances perfluorées et notamment en acides carboxyliques (PFCAs) ou en acides sulfoniques (PFSAs) (Liu and Mejia Avendaño 2013).

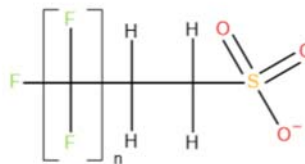
Outre la distinction perfluoroalkyles VS polyfluoroalkyles, une distinction peut être faite sur la base de la longueur de chaîne qui peut impacter le caractère hydrophobe et donc le devenir dans l'environnement. **Le terme « PFAS à chaîne longue »** est utilisé lorsque la chaîne carbonée contient 7 atomes de carbone ou plus dans le cas des PFCAs, et lorsque la chaîne carbonée contient 6 atomes de carbone ou plus dans le cas des PFSAs (Buck et al. 2011). La différence dans la définition est liée aux propriétés de bioconcentration / bioaccumulation des PFSAs qui sont plus grandes que celles d'un PFCAs de longueur de chaîne équivalente (Buck et al. 2011). Enfin, les PFAS peuvent être classés selon la nature du groupement fonctionnel, ce dernier permettant généralement de définir les acronymes.

PFAS perfluoroalkylés



Acides perfluoroalkylés carboxyliques (PFCAs)

PFAS polyfluoroalkylés



Fluorotélomères sulfonates (n:2 FTSAs)

Figure 2. Exemple de structure de PFAS perfluoroalkylés et polyfluoroalkylés

2.2. Les PFAS polymériques

Une substance polymérique est par définition composée d'un ensemble d'unités appelées monomères. Un polymère composé d'au moins un monomère contenant un atome de fluor est appelé polymère fluoré. Il n'appartient pas nécessairement à la famille des PFAS. Si ce monomère contient la structure C_nF_{2n+1} il sera alors considéré comme PFAS. Ces polymères sont généralement synthétisés à partir de PFAS non-polymériques et se distinguent en trois grandes catégories (Buck et al. 2011) :

- Les fluoropolymères qui sont formés d'un squelette d'atome de carbone sur lequel sont attachés des atomes de fluor. Cette famille regroupe par exemple le PTFE ou encore le polyfluorure de vinylidène (PVDF).
- Les polyéthers perfluorés constitués d'un squelette d'une suite de monomères de structure $-CF_2-$, $-CF_2CF_2-$ ou encore $-CF(CF_3)CF_2-$ séparés par un atome d'oxygène O.

- Les polymères à chaîne latérale fluorée, contrairement aux deux précédentes catégories, ne sont pas formés d'un squelette polymérique per- ou polyfluoré mais d'un squelette de composition variable avec des chaînes latérales polyfluorées et une terminaison $-C_nF_{2n+1}$

La dégradation des fluoropolymères ou encore des polymères à chaînes latérales fluorées peut être source de PFAS non-polymériques. Par exemple, la dégradation de polymères fluoroacrylates dans le sol en condition aérobie contribuait pour moins de 5t par an à la formation de PFCAs dans l'environnement (Russell et al. 2010, 2008).

2.3. Procédés de synthèse

Bien que la synthèse du premier acide perfluoroalkylé remonte à 1920, la montée en puissance à l'échelle industrielle de la synthèse des PFAS débute dans les années 1940 avec le procédé d'électrofluoration (ECF) développé par Simmons pour l'entreprise 3M (Simons 1949). Ce procédé, repose sur l'électrolyse d'un composé aliphatique en présence d'acide fluorhydrique (HF) anhydre pour substituer l'ensemble des atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée par des atomes de fluor, formant ainsi une chaîne perfluoroalkyle.

Au cours de la réaction, des réarrangements et des ruptures de la chaîne carbonée se produisent. On forme un mélange final d'isomères et d'homologues perfluorés linéaires et ramifiés. Ce procédé a majoritairement été utilisé pour produire le perfluorooctane sulfonyle fluoride (POSF, $C_8F_{17}SO_2F$) qui entre par exemple dans la synthèse de sels de l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et de ses dérivés. Le mélange final synthétisé était composé environ à 70% de l'isomère linéaire (L-PFOS) et environ 30% des isomères ramifiés (Br-PFOS), ainsi qu'un mélange de sous-produits tels que des acides perfluoroalkyles sulfoniques de chaîne plus courte ou encore des acides perfluoroalkyles carboxyliques (Benskin et al. 2010). Il est en théorie possible de former 89 isomères ramifiés du PFOS (Buck et al. 2011). Cependant, seule une dizaine d'entre eux ont été mesurés dans l'environnement (Riddell et al. 2009). Un autre PFAS, l'acide perfluorooctane carboxylique (PFOA, $C_8F_{17}COOH$), servant d'intermédiaire dans la fabrication de fluoropolymères tels que le PTFE, a été massivement produit avec la méthode ECF (Kissa 2001).

La seconde voie de synthèse des PFAS est le procédé de télomérisation. Il a été développé par Dupont dans les années 1960 (Brace 1962) et est aujourd'hui appliqué par de nombreux industriels producteurs de PFAS. Ce procédé implique un mécanisme radicalaire amorcé par la réaction photochimique d'un « télogène » qui va réagir avec un « taxogène ». La réaction débute donc par la formation d'un radical perfluoroalkylé à partir de l'iodure de perfluoroéthyle (CF_3CF_2I) qui réagit ensuite par exemple avec du perfluoroéthylène ($CF_2=CF_2$) (le taxogène). S'ensuit la propagation de la réaction qui incrémente la chaîne perfluoroalkyle d'une unité $-CF_2CF_2$ pour chaque cycle. La réaction se termine à l'issue des étapes de transfert et de terminaison.

Les produits obtenus constituent un mélange d'isomères (linéaires ou ramifiés) purs d'iodures perfluoroalkylés avec des longueurs de chaînes qui diffèrent d'une unité $-\text{CF}_2\text{CF}_2$ (Kissa 2001). Le contrôle du degré de la réaction et donc du produit majoritaire du mélange est obtenu par les rapports molaires des réactifs (Krafft and Riess 2015). L'utilisation du télomère $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ conduit à la synthèse d'isomères de longueur de chaîne paire tandis que pour la synthèse d'isomères de longueur de chaîne impaire, le réactif de base utilisé sera l'iodure de perfluorométhyle (CH_3I) ou bien l'iodure de perfluoropropyle ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$). Les produits de la réaction de télomérisation peuvent ensuite subir des réactions chimiques qui permettent la fonctionnalisation de la chaîne fluoroalkyle. Typiquement, l'iodure perfluorooctyle ($\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{I}$) peut être converti en PFOA par réaction d'oxydation en présence d'oléum (Grottenmüller et al. 2003). Une réaction des produits issus de télomérisation avec un dimère de type $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ permet de former des iodures fluorotélomères de type X:2 qui eux-mêmes sont utilisés pour produire des fluorotélomères fonctionnalisés tels que les fluorotélomères sulfonates (FTSA) (Kissa 2001). Le procédé de télomérisation est depuis les années 2000 le procédé majoritaire de fabrication du PFOA (Kissa 2001).

Ainsi, les deux procédés historiques de synthèse des PFAS se distinguent par la composition du mélange final. **Le procédé ECF produit un mélange de composés linéaires et ramifiés perfluoroalkylés** tandis que **le procédé de télomérisation produit un mélange de composés linéaires ou ramifiés perfluoroalkylés ou polyfluoroalkylés** selon les étapes qui suivent la synthèse du mélange d'iodures perfluoroalkylés. L'analyse dans les différents compartiments environnementaux de l'abondance des isomères linéaires et ramifiés est un outil permettant l'identification de l'origine des produits comme le procédé de synthèse (Benskin et al. 2010).

2.4. Usages

Les PFAS ont une chimie singulière. La substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor a une conséquence directe sur leurs propriétés physico-chimiques. La différence d'électronégativité importante entre le fluor (3,98) et le carbone (2,55) rend la liaison C-F très fortement polarisée et donc de forte énergie (450kJ) (Krafft and Riess 2015). La chaîne carbonée perfluorée est rigidifiée par rapport à un homologue aliphatique grâce au rayon de Van der Waals du fluor (1,47Å) plus grand que celui de l'hydrogène (1,20 Å). La haute densité électronique du fluor diminue la possibilité de réactions nucléophiles (Krafft and Riess 2015). **Les PFAS sont donc à la fois très résistants thermiquement et chimiquement.**

L'une des plus anciennes applications des PFAS remonte aux années 1960 dans le domaine de la lutte anti-incendie. Ils ont été introduits dans des formulations pour des mousses extinctrices hautes performances contre les feux d'hydrocarbures. Ces mousses étaient notamment utilisées sur des zones industrielles, aéroportuaires ou encore militaires. Grâce à leur grande résistance thermique et à leurs propriétés tensioactives, les mousses formulées à partir de PFAS permettent la formation d'un film

impermeable entre le combustible et le comburant (dioxygène), étouffant ainsi les flammes (Moody and Field 2000). Ces mousses sont appelées « agent formant un film flottant » (AFFF). Les formulations AFFF sont des mélanges complexes dans lesquels les sels perfluoroalkylés sulfonates comme le PFOS étaient majoritairement utilisés (Moody and Field 2000).

De nombreuses applications ou produits industriels et domestiques contiennent des PFAS dans leurs formulations. De manière générale, les PFAS sont utilisés comme agents mouillants, lubrifiants, de dispersion, d'humidification ou encore stabilisants. Ils sont employés dans de nombreux agents d'imprégnation pour le traitement des moquettes, des vêtements, des emballages alimentaires, etc. (Krafft and Riess 2015). De nombreux secteurs industriels comme ceux de l'aéronautique, de l'électronique, de l'énergie ou encore de l'industrie pétrolière utilisent les PFAS (additifs de fluides hydrauliques, retardateurs de flamme, extraction d'huiles et de gaz pétroliers, etc.) (OECD 2013).

Dans le cadre de la synthèse de fluoropolymères comme le PTFE, les sels d'ammonium du PFOA (APFO, chaîne perfluoroalkyle de 8 carbones) et de l'acide perfluorononanoïque (PFNA, 9 carbones, sels APFN) ont été largement utilisés à de faibles concentrations comme auxiliaire de synthèse. Depuis 2006, les fabricants de fluoropolymères les ont remplacés par des PFAS de chaînes plus courtes tels que l'acide perfluorohexanoïque (PFHxA, 6 atomes de carbone) ou par des alternatives polyfluorées contenant des liaisons éther comme ADONA et HFPO-DA (Krafft and Riess 2015; OECD 2013).

Dans le milieu domestique, le PTFE, commercialisé sous le nom de Téflon, sert de couche protectrice et antiadhésive pour les ustensiles de cuisine. Ce même polymère est retrouvé dans les textiles d'extérieur pour ses propriétés imperméabilisantes à l'eau (Buck et al. 2011; Krafft and Riess 2015; OECD 2013). Au sein des emballages alimentaires, l'utilisation de PFAS tels que les fluorotélomères phosphates (PAPs) permet la présence d'un film protecteur anti-graisse directement au contact avec la nourriture (Buck et al. 2011; Zabaleta et al. 2017b). Les PFAS entrent dans la composition de produits ménagers et d'entretien comme par exemple les acides perfluoroalkylés qui sont utilisés pour l'entretien du mobilier, des sols, la protection contre les tâches de graisse des tapis et des chaussures (OECD 2013).

Les PFAS sont donc très présents dans de nombreux secteurs industriels mais aussi domestiques. Les usages sont très variés de même que les substances utilisées.

2.5. Production et émission des PFAS

Synthétisés et utilisés depuis plusieurs décennies, les PFAS ont été produits en grande quantité. Cependant les informations sur les volumes réels de production et donc d'émission sont limitées. Les sources d'émission des PFAS se distinguent en deux catégories avec (i) **les sources directes** (*i.e.* fabrication et utilisation des PFAS) (Buck et al. 2011) et (ii) **les sources indirectes**. Ces dernières se traduisent par la présence de PFAS comme impureté de réaction ou bien leur formation lors de la dégradation de certaines molécules. On peut citer l'exemple de la formation de PFOA via la dégradation de N-EtFOSE (Prevedouros et al. 2006).

En 2006, la production de PFCAs (majoritairement des sels de PFOA et PFNA) par l'industrie des fluoropolymères entre 1951 et 2002 a été estimée entre 4400t et 8000t. La quantité annuelle de production était croissante sur cette période, atteignant 400 tonnes par an entre 1995 et 2002 (Prevedouros et al. 2006). Entre 1960 et 2002 c'est plus de 80 000t de POSF qui ont été produites (Paul et al. 2009; Prevedouros et al. 2006). La production annuelle de POSF entre 1970 et 2000 atteint jusqu'à 4500 t/an, dont 78% de la production mondiale est attribuée au fabricant 3M (USA et Belgique) (Paul et al. 2009). A partir de 2002, la production annuelle de POSF chute à 1000 tonnes annuelle suite à l'arrêt de la production de ce composé par ce même fabricant ('3M, 1999 : Phase out' 1999).

Sur ces quantités produites, une partie peut être émise dans l'environnement. Une étude de 2014 a estimé l'inventaire des émissions globales en 1951 et 2012 des C₄-C₁₄ PFCAs en se basant sur des sources quantifiables en provenance du cycle de vie des polymères synthétisés à base de PFOA, PFNA, POSF et de fluorotélomères (Wang et al. 2014a). Les PFCAs de C₄-C₁₄ sont en effet présents en tant qu'impuretés dans les produits à base de POSF (Buck et al. 2011). La somme totale des émissions serait de 2610 à 21 400 tonnes avec une augmentation entre 1951 et 2002 suivis d'une diminution durant quelques années avant une nouvelle augmentation jusqu'en 2015. La diminution temporaire serait due à un changement géographique des sources industrielles depuis l'Europe, les USA et le Japon vers la Chine en particulier suite à l'arrêt de la production du POSF par 3M. De plus, une suite de conventions a été signée par plusieurs industriels historiques visant à éliminer en 2015 les émissions du PFOA et des PFAAs à longue chaîne et dont la Chine et les nouveaux pays producteurs ne sont pas signataires.

L'incertitude sur ces émissions est importante et de nombreuses sources ne sont pas prises en compte. Par exemple, dans la catégorie des sources directes, l'utilisation historique et actuelle des PFCAs à chaîne courte (e.g. PFHxA, acide perfluorobutanoïque PFBA) n'est pas quantifiable, tout comme les émissions liées à l'utilisation du PFOA dans des applications autres que la synthèse de fluoropolymères (Wang et al. 2014b).

De la même façon, les émissions des PFSAs et de leurs précurseurs ont été estimées. Entre 1228t et 4930t de PFOS et entre 1230t et 8740t de précurseurs de PFOS auraient été émis entre 1958 et 2015 (Wang et al. 2017a). Sur la même période, les émissions de l'acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS) et de l'acide perfluorodécane sulfonique (PFDS) ont été estimées de 120t à 1022t et 38t à 378t respectivement (Boucher et al. 2019). La majorité des émissions ont eu lieu en 1958 et 2002.

La part des émissions liées aux sources indirectes, bien que moins importantes que les sources directes pour la plupart des PFAAs, reste pour l'heure difficilement quantifiable du fait du nombre élevé de substances commerciales (Wang et al. 2017b) et du manque d'information sur la présence environnementale des précurseurs et de leur dégradation (Liu and Mejia Avendaño 2013; Field and Seow 2017).

3. Micropolluants d'intérêt émergent

Cette section a pour objectif de présenter les aspects d'occurrence, persistance et toxicité des composés historiques tels que le PFOA ou le PFOS mais surtout des composés alternatifs, présentés comme « PFAS d'intérêt émergent ». Des informations relatives aux facteurs de contrôles de la persistance, bioaccumulation ou mobilité sont également présentées.

3.1. Réglementation

Le début des années 2000 est une période clé dans l'émergence des PFAS comme micropolluants organiques environnementaux. Bien que des suspicions quant à la présence des PFAS dans le sérum humain remontent à 1968 (Taves 1968), des études émergent sur la présence importante des PFAS dans l'environnement. C'est le cas notamment en 1999 sur une étude d'eaux souterraines proches d'une base militaire utilisant des mousses AFFF qui mesure des niveaux pouvant aller jusqu'au mg.L^{-1} (Moody and Field 1999). En 2001, l'ubiquité du PFOS est révélée chez des êtres vivants parfois localisés dans des endroits reculés comme l'Arctique (Giesy and Kannan 2001).

Après 2001, le nombre d'études sur les PFAS dans l'environnement augmente fortement atteignant plusieurs centaines d'articles publiés par an. L'augmentation des données disponibles sur l'occurrence, la persistance et le devenir des PFAS a été moteur d'actions réglementaires.

En 2009, le PFOS et ses dérivés sont ajoutés à l'annexe B de la convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (ECHA 2009) à cause de sa persistance, sa toxicité et son caractère bioaccumulable. En 2020, c'est au tour du PFOA d'être inscrit dans l'annexe A de la convention de Stockholm (ECHA 2020). L'acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS) est également considéré pour inclusion. Sous l'impulsion de l'Allemagne et de la Norvège, une demande de restrictions selon l'annexe XV du règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals) pour la fabrication et l'utilisation des C_9C_{14} PFCA a été formulée, et sera applicable à partir de Février 2023 (<www.echa.europa.eu>). La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) (2000/60/CE) qui établit un cadre réglementaire européen en matière de protection et de gestion des ressources en eaux a introduit avec sa directive fille 2013/39/UE de nouvelles normes de qualité environnementale concernant le biote ($\text{NQE}_{\text{biote}}$) principalement pour les poissons. Seul le PFOS est considéré pour les PFAS. Dans l'alimentation, l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA) a établi en 2020 une limite de 4.4 ng.kg^{-1} par semaine pour le PFOA, PFOS, PFNA et PFHxS. De plus, dès le début des années 2000, les principaux industriels d'Europe, Amérique du Nord et Japon se sont entendus pour réduire les émissions de PFAS à chaîne longue et de leurs précurseurs pour 2015 (<www.epa.gov>).

Ce contexte réglementaire (*i.e.* restrictions d'usages et de production) est à l'origine d'une transition vers des alternatives aux PFAS à chaîne longue. La stratégie des industriels est majoritairement tournée vers les substances de chaînes plus courtes ou bien intégrant des liaisons éthers (Cousins et al. 2020),

arguant l'absence de potentiel de bioaccumulation et de toxicité de ces alternatives. Cette stratégie reste cependant discutable au vu des études reportant la présence globale des PFAS à chaîne courte dans l'environnement notamment aquatique et le listing récent de certaines molécules alternatives comme candidat pour inclusion dans le règlement REACH (Cousins et al. 2020). La suite de cette partie se concentre sur la présence des PFAS historiques et émergents dans les hydrosystèmes.

3.2. Occurrence dans les compartiments abiotiques des hydrosystèmes

L'introduction des PFAS dans l'environnement aquatique peut provenir **d'apports dits ponctuels**, et **d'apports dits diffus**. Les apports ponctuels sont associés à des sources très localisées telles que les rejets industriels, l'utilisation locale de produits manufacturés contenant des PFAS comme sur les sites d'entraînements anti-incendie ou encore les rejets de stations de traitement des eaux usées (STEU) (Ahrens 2011). A contrario, les apports diffus sont associés à des sources plus largement dispersées géographiquement et correspondent par exemple aux retombées atmosphériques, aux eaux de ruissellement ou de pluie (**Figure 3**) (Ahrens 2011).

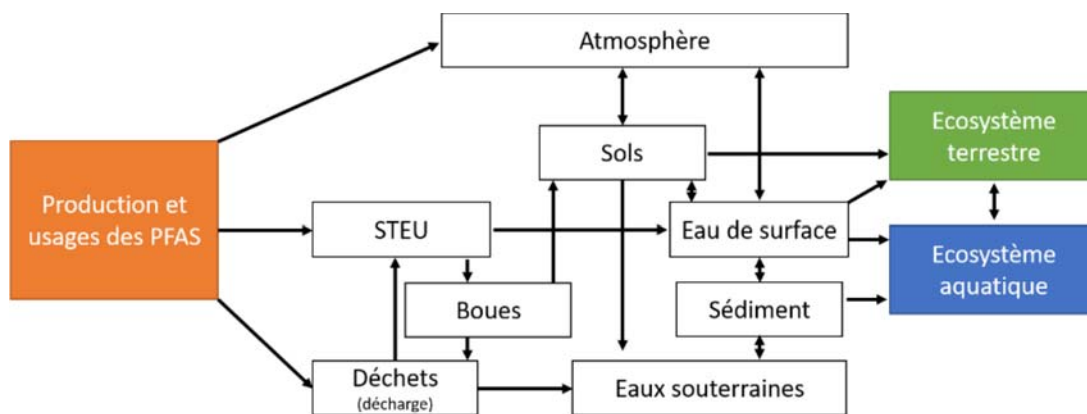


Figure 3. Schématisation des différentes voies d'introduction des PFAS dans l'environnement.

Adapté de Ahrens et Bundschuh (2014)

Dans les compartiments abiotiques tels que l'eau et les sédiments, les PFAS sont des contaminants ubiquistes. Historiquement, ce sont les PFAS anioniques avec les PFCAs et les PFSA dont le PFOA et le PFOS qui ont été majoritairement mis en évidence, notamment dans les eaux de surface qu'elles soient continentales ou côtières (Ahrens 2011), et ce même dans des régions peu voire non impactées par des activités locales (Butt et al. 2010).

3.2.1. Eaux de surface continentales

Une étude Européenne de 2009 sur les polluants organiques polaires dans les eaux de rivière de différents pays ($n = 122$ sites de prélèvements) a montré une forte fréquence de détection des C₆-C₁₁ PFCA (26-97%) et du PFOS (94%) (Loos et al. 2009). Les niveaux moyens du PFOA et du PFOS dépassaient la dizaine de ng.L⁻¹. Les sources de PFOA dans les rivières d'Europe provenaient des grands axes fluviaux tels que le Danube en Autriche, ou le Rhône en France (Loos et al. 2009). L'environnement Arctique, notamment les eaux lacustres, étaient exposées majoritairement *via* le transport atmosphérique longue portée (Butt et al. 2010), avec des niveaux en PFAAs pouvant varier d'un facteur 60 dans les lacs Canadiens (Butt et al. 2010). Dans un travail de synthèse, Zareitalabad et al. (2013) ont compilé les concentrations en PFOA et PFOS mesurées dans les eaux de surface ($n = 475$ et 476 respectivement). Les concentrations pouvaient varier de plus de sept ordres de grandeur, mais la médiane des deux PFAS restait autour des 3 ng.L⁻¹.

L'augmentation progressive du nombre de PFAS suivi dans les analyses et l'amélioration des techniques analytiques ont permis de mettre en évidence la part importante de PFAS émergents. Dans l'étude de prospection nationale effectuée en France en 2012 et ciblant 22 PFAS, outre la prévalence du PFOS dans les eaux de surface ($n = 333$), le 6:2 fluorotélomère sulfonate (6:2 FTSA), a été détecté 52% du temps, généralement proche de sources industrielles (Munoz et al. 2015). Ce PFAS est une alternative au PFOS dans des secteurs tels que l'industrie de chromage ou les formulations AFFF (Wang et al. 2013b). De même, les PFAS à chaîne courte tels que le PFBA et l'acide perfluorobutane sulfonique (PFBS) ont été fréquemment détectés (49,5 et 65,2% respectivement), ce dernier contribuait pour environ 67% à la Σ PFAS (Munoz et al. 2015). Ces observations semblent confirmer une transition vers des alternatives de longueur de chaîne réduite.

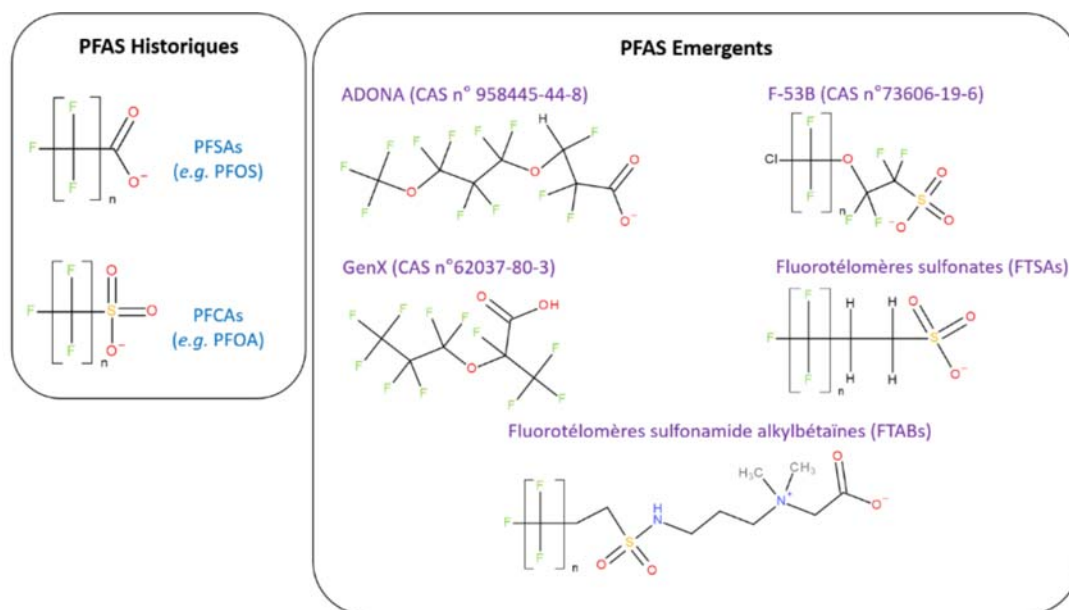


Figure 4. Exemples de structures de PFAS historiques et émergents.

Les termes « **PFAS historiques** » et « **PFAS d'intérêt émergents** » (mentionné dans la suite de ce manuscrit sous le terme « PFAS émergents ») sont apparus avec la mise en avant de l'augmentation des alternatives dans l'environnement, mais également avec la détection de composés peu documentés (**Figure 4**).

On peut par exemple citer les éthers polyfluorés tels que ADONA ou GenX qui ont remplacé le PFOA et le PFNA dans la fabrication de fluoropolymères (Munoz et al. 2019). Il existe également les alternatives au PFOS tels que les acides polyfluoroéther sulfonique, et leur variante chlorée (*n*:2 Cl-PFESAs) commercialisée sous le nom F-53B et utilisée dans l'industrie de galvanoplastie comme suppresseur de buée en Chine.

Le 6:2 Cl-PFESA a été mesuré à des niveaux similaires au PFOS (1050 ng.L⁻¹) dans les eaux de surface recevant les effluents d'une STEU industrielle (Wang et al. 2013a). Des niveaux 13 fois plus élevés de GenX (~800 ng.L⁻¹) que de la \sum PFCA + \sum PFSA ont été mesurés proche d'un site de production de fluoropolymères sur la rivière Merwede aux Pays-Bas (Gebbink et al. 2017). Dans une étude d'envergure mondiale, le GenX (HFPO-DA) et l'homologue 6:2 Cl-PFESA du F-53B ont été mesurés dans 96% et 86% des eaux de surface analysées respectivement (*n* = 160). Ce dernier présentait des niveaux équivalents voire supérieurs au PFOS en Chine tandis qu'il était quantifié à l'état de trace pour les autres pays (Pan et al. 2018). Ces résultats suggèrent la faible émission (mais probablement amenée à augmenter) de cette alternative dans les pays occidentaux et son ubiquité à l'échelle mondiale. A contrario, ADONA n'a été mesuré dans cette étude que dans 15 échantillons le long du Rhin, avec une valeur maximale de 1,5 ng.L⁻¹. Ce composé était également quantifié en Chine (Chen et al. 2020; Zhao et al. 2020).

Dans les composés peu documentés, le perfluoro methylcyclohexane sulfonate (PFECHS), un PFAS cyclique utilisé dans les fluides hydrauliques d'avion (De Silva et al. 2011), a été quantifié à des niveaux > ng.L⁻¹ dans des eaux de surface de lac Canadien proche d'un petit aéroport (Lescord et al. 2015). Le PFECHS a également été très fréquemment détecté dans les Mer du Nord et Baltique (Joeress et al. 2019).

Les FTSA ont été considérés comme des alternatives au PFOS comme par exemple dans l'industrie de galvanoplastie ou dans les formulations AFFF, mais leur commercialisation comme produits finis date des années 1970 (Field and Seow 2017). Bien qu'ancien sur le marché, le suivi de ces PFAS dans les compartiments environnementaux est assez récent. La présence du 6:2 FTSA sur le bassin de la Seine a été associée à une usine de fluoropolymères localisée dans le bassin de l'Oise (Boiteux et al. 2017; Munoz et al. 2018a) ; la même conclusion a été faite dans le Sud de la France (Bach et al. 2017). A l'échelle mondiale (*n* = 160), le 4:2 FTSA, 6:2 FTSA et 8:2 FTSA ont été détectés dans 11%, 95% et 26% des échantillons (Pan et al. 2018). La concentration moyenne la plus importante de la \sum FTSA a été mesurée dans la Tamise (6,9 ng.L⁻¹) et dans le Rhin (2,9 ng.L⁻¹) (Pan et al. 2018).

De même, les formulations AFFF ont évolué vers l'utilisation de PFAS cationiques et zwitterioniques (Barzen-Hanson et al. 2017b). On trouve par exemple les *n*:2 fluorotélomères sulfonamide alkylbétaïnes (*n*:2 FTABs), des composés zwitterioniques avec une charge positive permanente (Place and Field

2012). Le 6:2 FTAB a été détecté dans les eaux de surface d'une rivière recevant les effluents d'une STEU d'un site utilisant des mousses AFFF (Boiteux et al. 2017). Sur l'ensemble des PFAS analysés ($n = 48$), le 6:2 FTSA et le 6:2 FTAB étaient les composés majoritaires, ce dernier présentant des niveaux de plusieurs $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à l'aval de la STEU. Dans les rivières Chinoises ($n = 49$), le 6:2 FTAB a été détecté dans plus de 85% des échantillons analysés, avec des niveaux atteignant le $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en aval d'une STEU (Chen et al. 2020).

D'autres classes de PFAS perfluorés et polyfluorés ont été découvertes dans l'environnement aquatique, mais de manière générale, les PFAS émergents sont de plus en plus fréquemment détectés dans les eaux de surface, avec des disparités régionales liées majoritairement aux sources de productions. Les données relatives à leur transport et devenir sont encore faibles, de même que leurs effets toxicologiques (Xiao 2017).

3.2.2. Sédiments

Dans les différents compartiments qui composent l'environnement aquatique, les sédiments constituent un puits pour les PFAS à chaîne longue (Becker et al. 2008). Le PFOS était généralement le composé majoritairement quantifié dans ce compartiment (Bao et al. 2010; Pico et al. 2012; Beškoski et al. 2013; Lam et al. 2014). D'autres PFCA à chaîne longue contribuaient également aux niveaux mesurés, comme par exemple le PFDoDA en Corée du Sud (Lam et al. 2014) ou encore en France, la Σ PFCA représentant la seconde plus forte contribution après le PFOS à la Σ PFAS (11% et 40% respectivement) (Munoz et al. 2015).

Ces mêmes sédiments de la campagne nationale française ont été ré-analysés avec la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS), mettant en évidence l'ubiquité des FTABs, notamment proche d'aéroports (Munoz et al. 2016). La présence du 6:2 FTAB avec des niveaux de l'ordre du $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ poids sec (PS) avait également été mise en évidence proche de sites impactés par des mousses AFFF (Boiteux et al. 2016). Suite à l'usage massif d'AFFF après un accident ferroviaire survenu au Québec (Canada), le 8:2 FTAB, 10:2 FTAB ainsi que le 6:2 FTSA ont été quantifiés dans l'ensemble des sédiments collectés le long d'un gradient longitudinal dans la rivière Chaudière ($n = 13$) (Munoz et al. 2017b). En Chine, 38% des sédiments de rivière analysés ($n = 49$) contenaient du 6:2 FTAB en lien avec la présence de zones industrielles et d'une industrie pétrolière (Chen et al. 2020). L'exposition de l'environnement aquatique aux FTABs semble ainsi majoritairement provenir de sources ponctuelles.

Outre la présence de FTABs dans des sédiments soumis à des sources ponctuelles, le 6:2 FTSA a été quantifié à des niveaux de l'ordre du $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PS en aval d'une STEU d'une industrie de fluoropolymères (Boiteux et al. 2017). Dans les sédiments d'une rivière en aval d'une industrie ayant produit des emballages alimentaires jetables ainsi que dans un lac à proximité, une suite de $n:2$ FTSA ($n = 6-14$) a été quantifiée avec des niveaux maximum dix fois plus importants que le PFOS (Langberg et al. 2020). Sur une zone plus large dans la baie de Bohai (Chine), comprenant différentes topologies de sites (tissu

urbain, activités industrielles, milieux marins, etc.), les *n*:2 FTSA (n = 4–10) n'ont été que peu détectés dans les sédiments (< 15%) (Chen et al. 2020).

Les éther per- et polyfluorés prennent également en importance dans les composés détectés au sein de ce compartiment biotique. En Asie, premier producteur de F-53B, le 6:2 Cl-PFESA était le composé majoritaire quantifié dans les sédiments (médiane 1,2 ng.g⁻¹ PS) suivi du PFOS (médiane 0,24 ng.g⁻¹ PS) (Chen et al. 2020). Il était également fréquemment détecté, avec le PFECHS, dans les sédiments collectés à proximité de l'aéroport international de Pékin (Wang et al. 2016). Ces composés semblent peu reportés dans d'autres régions du monde. Le PFECHS a été très peu détecté (< 10%) dans une carotte sédimentaire d'un lac Canadien (MacInnis et al. 2019), et bien qu'il ait été détecté dans 86% des échantillons d'eau de la Mer Baltique, il n'a pas été retrouvé dans les échantillons de sédiments (Joerss et al. 2019).

GenX (HFPO-DA) et ADONA n'ont pas été détectés dans les sédiments de l'Orge (affluent de la Seine) (Simonnet-Laprade et al. 2019). Ce dernier n'a pas non plus été retrouvé dans les sédiments marins de la Mer Jaune (Chine), a contrario du HFPO-DA qui était quantifié à des niveaux équivalents au PFOS (0,119 ng.g⁻¹ PS et 0.139 ng.g⁻¹ PS respectivement) (Zhong et al. 2021).

La présence des PFAS « émergents » et « alternatifs » dans les matrices abiotiques présente des disparités régionales importantes, qui dépendent en grande majorité des lieux de production, mais également de la proximité avec des sources ponctuelles d'émissions directes. La pertinence de la matrice abiotique à considérer selon les composés d'intérêts recherchés est dépendante des facteurs qui contrôlent leur devenir environnemental, notamment la longueur de la chaîne fluoroalkyle ainsi que les propriétés physicochimiques des composés.

3.3. Facteurs de contrôle et mobilité des PFAS

Les facteurs de contrôle de la mobilité et de la distribution des PFAS au sein des compartiments abiotiques des systèmes aquatiques sont complexes. Ils dépendent des caractéristiques physico-chimiques du système et des propriétés intrinsèques des PFAS, ces dernières étant influencées par la longueur de chaîne ou la nature du groupement fonctionnel.

A pH environnemental (pH = 6–8), les PFCAs et PFSAs qui ont un pKa inférieur ou proche de 0, sont sous forme dissociée (Krafft and Riess 2015). La solubilité des PFCAs à 25°C décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne perfluorée (Krafft and Riess 2015). La solubilité des PFSAs, qui est inférieure à celle des PFCAs, suit également cette tendance (Krafft and Riess 2015). Les PFAS neutres comme les fluorotélomères alcool (*n*:2 FTOH) sont moins solubles et présentent une pression de vapeur élevée. Ils seront plus susceptibles d'être volatilisés et dispersés dans l'environnement *via* le transport atmosphérique (Krafft and Riess 2015).

Le partage entre la phase dissoute et le sédiment (ou la phase particulaire) est évalué *via* le coefficient de partage (K_D) qui se définit par la concentration des PFAS dans le sédiment ou dans les MES (en ng kg^{-1}) divisée par la concentration des PFAS en phase dissoute (en ng L^{-1}). Pour les PFAS historiques, ce coefficient évolue positivement avec la longueur de chaîne et est plus élevé pour les PFASs que pour les PFCAs (Ahrens 2011; Labadie and Chevreuil 2011a; Zareitalabad et al. 2013). De ce fait, les PFCAs et PFASs à chaîne courte sont majoritairement quantifiés dans la phase dissoute (Ahrens 2011) et peuvent donc être transportés sur de longues distances. Cette tendance semble également présente pour des PFAS émergents comme les FTSA ou les Cl-PFESA (**Figure 5**) (Chen et al. 2020). A longueur de chaîne équivalente, le 6:2 Cl-PFESA présente un $\log K_D$ moyen supérieur au PFOS (Chen et al. 2020). Les composés zwitterioniques comme le 6:2 FTAB et le 8:2 FTAB présentent un $\log K_D$ équivalent voire supérieur au PFAAs à chaîne longue, en lien avec la présence d'une charge positive permanente qui accroît les interactions électrostatiques avec les charges négatives présentes à la surface des sédiments (Barzen-Hanson et al. 2017a; Chen et al. 2020; Munoz et al. 2017b).

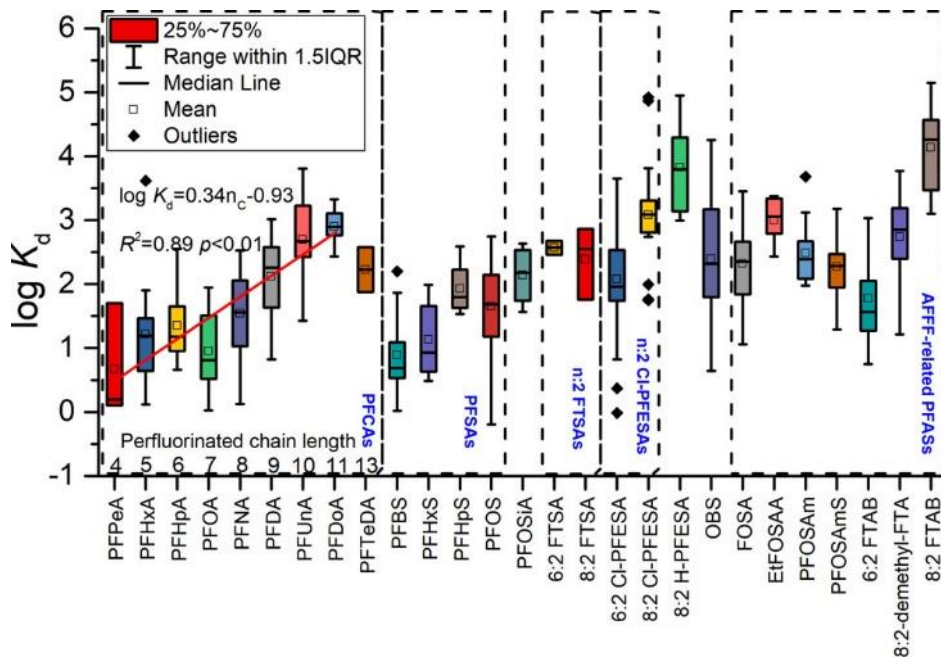


Figure 5. Log K_d de PFAS historiques et émergents de différentes longueurs de chaîne. Une augmentation du coefficient K_d est observable pour les PFCAs, les PFSAs et les $n:2$ Cl-PFESA. (Chen et al. 2020)

Outre la longueur de chaîne, l'adsorption aux sédiments est également influencée par leurs propriétés physicochimiques. Le taux de carbone organique est un des facteurs prépondérants (Higgins and Luthy 2006; Labadie and Chevreuil 2011a; Munoz et al. 2015). Les relations positives observées entre les niveaux en PFCAs et PFSAs et le taux de carbone organique des sédiments semblent indiquer qu'une

normalisation des K_D par rapport au taux de carbone organique est préférable (Labadie and Chevreuil 2011a; Munoz et al. 2015), pointant vers l'importance des interactions hydrophobes dans les mécanismes de contrôle dans les sédiments.

Un second mécanisme important dans l'adsorption des PFAS est associé à la fraction inorganique au travers des interactions électrostatiques (Higgins and Luthy 2006). Les ions positifs di- et trivalents tels que le $[Ca^{2+}]$ peuvent servir de sites d'interaction avec la charge négative des PFAS anioniques (Ahmed et al. 2020). Les charges de surface des sédiments et des sols sont influencées par les variations du pH (Higgins and Luthy 2006).

La salinité peut également influencer les valeurs de K_D par un effet de diminution des interactions électrostatiques répulsives entre les PFAS anioniques et les charges négatives à la surface des particules, augmentant l'adsorption (Munoz et al. 2018a).

Cependant, les corrélations positives reportées sont souvent biaisées par la présence de sédiments avec un taux de carbone organique élevé, et des disparités entre les valeurs de K_D peuvent être observées lorsque l'expérience est réalisée en conditions contrôlées VS sur le terrain (**Figure 6**) (Li et al. 2018).

De même, les propriétés des sédiments ou des sols prises individuellement ne seraient pas suffisantes pour expliquer correctement les phénomènes de distribution en phase dissoute et phase particulaire pour les PFAS (Munoz et al. 2015; Li et al. 2018; Nguyen et al. 2020). Une combinaison d'interactions hydrophobes et électrostatiques seraient les mécanismes dominants de la sorption des PFAS anioniques (Du et al. 2014).

Les données sur les « PFAS émergents » comme les composés cationiques et zwitterioniques sont encore peu nombreuses mais elles semblent indiquer que le partage entre le sol et la phase dissoute ne peut être prédit simplement sur la base des propriétés individuelles des sols telles que les interactions hydrophobes avec la matière organique ; les interactions électrostatiques jouent aussi un rôle pour ces classes de PFAS chargées positivement (Barzen-Hanson et al. 2017a).

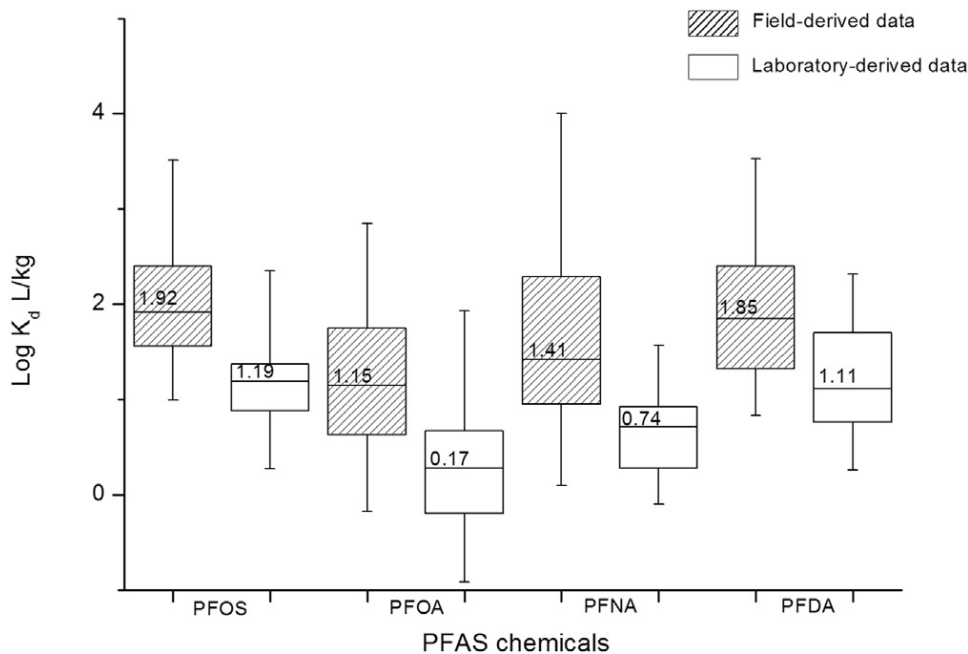


Figure 6. Boîtes à moustache de la distribution des valeurs de Log K_d de certains PFAS selon des mesures en conditions contrôlées ou des mesures issus de prélèvements sur le terrain. (Li et al. 2018)

3.4. Persistance

Le devenir des contaminants dans l'environnement est souvent traduit par la notion de persistance, elle-même définie par le temps de demi-vie.

Le PFOS ne serait pas dégradé par hydrolyse, photolyse, et ne se biodégrade pas dans les conditions environnementales (OECD 2002). Son temps de demi-vie dans l'environnement aquatique serait supérieur à 41 ans (Canadian Environmental Protection Act 1999). Les méthodes d'incinération à haute température (UNEP 2006) ainsi que les processus d'oxydation au persulfate en milieu acide (Yang et al. 2020) seraient capables de le dégrader.

Le PFOA semble ne pas être biodégradé par différentes communautés microbiennes provenant de STEU ou de communautés présentes dans les sédiments ou les sols (Liou et al. 2010).

De manière générale, les composés perfluoroalkylés semblent résistants aux divers processus de dégradation biotique et abiotique (Kissa 2001), tandis que les PFAS polyfluoroalkylés semblent être dégradables en PFCAs et PFSA (Ahrens 2011).

En effet, la présence de PFAS dans les régions reculées et très peu voire non impactées par les activités humaines a été reliée à la dégradation de PFAS issus du transport atmosphérique de longue portée, notamment les FTOHs neutres et fortement volatiles (Ahrens 2011). Sous l'action d'oxydants présents

dans l'atmosphère (OH, Cl...), la dégradation des FTOHs conduit à la formation d'une série d'homologues de PFCAs comme par exemple avec le 8:2 FTOH qui se dégrade majoritairement en PFNA et PFOA, mais aussi en C₄-C₇ PFCAs (Ellis et al. 2004; Wallington et al. 2006). Ce phénomène de dégradation des FTOHs dans des conditions biotiques produit de la même façon des PFCAs et d'autres acides fluorotélomères carboxyliques (FTCAs) (Dinglasan et al. 2004).

La biodégradation des PFAS polyfluorés est une voie de dégradation importante dans l'environnement. Les études réalisées sur des cultures microbiennes pures, des sols et des sédiments ont été regroupées dans une synthèse (Liu and Mejia Avendaño 2013). Les FTSA, FTOHs, ou encore les FTCAs peuvent être dégradés en PFCAs. Les taux de conversion et les produits dépendaient des conditions ainsi que de la longueur de chaîne du composé étudié.

Par exemple, la biodégradation du 6:2 FTSA par des boues activées mène à la formation de C₄-C₆ PFCAs, avec un taux de conversion faible (<3%) sur la durée observée (< 90 jours), suggérant une forte persistance de ce composé dans l'environnement (Liu and Mejia Avendaño 2013).

La biodégradation des FTABs, nouvellement identifiés dans l'environnement notamment proche de sites impactés par l'usage de mousse AFFF, a été étudiée sur culture microbienne pure *Gordonia sp.* (Shaw et al. 2019). Dans les conditions contrôlées présentées, presque 85% du 6:2 FTAB est dégradé par cette souche de bactérie après 7 jours, avec la formation de nombreux produits intermédiaires comme le 6:2 FTSA, le 5:3 FTCA et avec comme produits stables le PFHxA et le PFPeA (Shaw et al. 2019).

Les Cl-PFESA ne semblent quant à eux pas présenter de biodégradation sur des sols incubés, suggérant que cette alternative au PFOS est aussi persistante dans l'environnement (Chen et al. 2018a).

Chez le biote, des phénomènes de biotransformation des substances polyfluorées peuvent avoir lieu. Le 6:2 FTAB est entièrement métabolisé chez le poisson zèbre (Shi et al. 2019). les métabolites mesurés étaient le 6:2 fluorotélomère sulfonamide alkylamine (6:2 FTAA) ainsi que le 6:2 FTSA (Shi et al. 2019). Chez le *Lumbricus terrestris*, un mélange de PFAS zwitterioniques est métabolisé après 10 jours en PFOA et PFOS (3,4-20,8 %molaire), tandis que les PFAS cationiques semblent moins métabolisables par cette espèce (Jin et al. 2020). De même, chez plusieurs espèces de poisson, les n:2 polyfluoroalkyles phosphate diester (n:2 diPAP) sont métabolisés en divers PFAS dont des PFCAs (Zabaleta et al. 2017a; Chen et al. 2019b).

Les PFAS émergents sont pour la plupart des substances polyfluorées et peuvent donc être source de PFAS historiques dans l'environnement. Bien qu'ils apparaissent moins persistants puisque dégradables, leurs produits de dégradation et de biotransformations sont eux stables avec un potentiel de bioaccumulation.

4. Imprégnation des organismes aquatiques

Les organismes aquatiques sont particulièrement exposés aux différents contaminants présents dans les hydrosystèmes, ce qui peut présenter un risque pour l'exposition humaine lors de leur consommation. La recherche des PFAS dans ces organismes s'est fortement développée au début des années 2000, notamment suite à la mise en évidence de la présence globale du PFOS dans la faune sauvage en Amérique du Nord, en Europe et dans des régions Arctiques (Giesy and Kannan 2001). Plusieurs revues scientifiques ont synthétisé les données sur la présence et les concentrations en PFAS historiques dans les organismes aquatiques, sur de nombreux niveaux trophiques (Houde et al. 2006; Ahrens 2011; Houde et al. 2011; Butt et al. 2010; Savoca and Pace 2021), tandis que très peu regroupent les informations sur les PFAS émergents (Chen et al. 2021).

Cette partie a pour but de discuter sur la présence et les connaissances encore limitées en termes de distribution et de devenir des PFAS émergents dans les organismes et la faune aquatique, ainsi que les différents facteurs de contrôles de la bioaccumulation des PFAS.

4.1. Présence

Les PFAS historiques majoritairement retrouvés dans les organismes aquatiques sont le PFOS et les C₉–C₁₄ PFCAs (Ahrens 2011; Houde et al. 2011). Les composés à chaîne courte, prédominant dans la phase dissoute, sont peu présents dans les organismes (Houde et al. 2011). Les niveaux des PFOS et PFCAs sont généralement plus élevés chez les mammifères marins que chez les poissons, suivi des invertébrés (Ahrens and Bundschuh 2014; Savoca and Pace 2021).

Les différences structurelles entre PFAS historiques et PFAS émergents influent sur la présence de ces derniers dans les organismes aquatiques. Fréquemment détecté dans les eaux de surface à l'échelle mondiale (Pan et al. 2018), HFPO-DA (Gen-X) n'a jamais été mesuré dans le biote (Munoz et al. 2019), tandis qu'il a été quantifié dans le foie de cétacés (*Neophocaena phocaenides*) de la Mer de Chine Orientale, avec des concentrations croissantes entre 2009 et 2019 (Zhang et al. 2021a). Les composés du F-53B ont également été mesurés, le 6:2 Cl-PFESA suivant la même tendance croissante (Zhang et al. 2021a). Ce composé a été retrouvé dans des foies de mammifères marins du Groenland avec des niveaux 3–4 fois plus faibles que le PFOS (Gebbink et al. 2016), dans 50% des poissons et invertébrés de la mer du Bohai (Chine) (Liu et al. 2017) ainsi que dans 44% des organismes marins (poissons, mollusques et crustacés) du golfe du Tonkin. La concentration moyenne mesurée était d'un ordre de grandeur plus faible que celle du PFOS (Pan et al. 2021).

A proximité de sources ponctuelles comme les aéroports, les sites militaires avec utilisation de mousses AFFF, ou encore les industries produisant ou utilisant des fluoropolymères et des PFAS, des PFAS émergents ont été détectés dans le biote. Le PFECHS a été quantifié dans 100% des tissus de *Carassius carassius* prélevés proche de l'aéroport international de Pékin, avec des niveaux médians supérieurs à

la dizaine de ng.g^{-1} poids frais (PF), excepté pour le muscle ($4,15 \text{ ng.g}^{-1}$ PF) (Wang et al. 2016). Le 6:2 FTSA a été mesuré à des niveaux faibles (90^{ième} percentile : $0,05\text{--}0,11 \text{ ng.g}^{-1}$ PF) dans plusieurs espèces de poissons à l'aval d'une usine de production de fluoropolymères située sur le Rhône (France) (Babut et al. 2017), ainsi que dans des invertébrés marins prélevés en Norvège proche de l'aéroport civil de Bodø (Langberg et al. 2019). Lors de l'usage massif de mousses AFFF suite à l'accident ferroviaire de 2013 au Canada, les n:2 FTSA ont été quantifiés dans les muscles de *Catostomus commersonii* (Munoz et al. 2017b). De la même façon les 8:2 et 10:2 FTAB ont été quantifiés après l'accident puis les concentrations ont diminué l'année suivante probablement suite à des phénomènes de biodégradation (Munoz et al. 2017b). Dans une zone fortement urbanisée et industrialisée de la Mer Rouge (Arabie Saoudite), le 6:2 FTSA a été quantifié dans 80% des foies de plusieurs espèces de poissons comestibles, la concentration maximale mesurée dépassant le ng.g^{-1} PS (Ali et al. 2021). Le 10:2 FTSA a quant à lui été quantifié dans l'ensemble du biote (poissons et invertébrés) prélevé dans l'Orge (France) (Simonnet-Laprade et al. 2019), la partie aval de ce bassin versant étant considérée comme un point chaud régional de contamination en PFAS (Labadie and Chevreuil 2011a).

Les données actuelles semblent donc indiquer que les PFAS émergents à chaîne longue, bien qu'encore peu reportés mais aussi moins détectés que les PFAS historiques, peuvent être accumulés par les organismes aquatiques. Les différences de fréquence de détection et de niveaux entre les compartiments biotiques et abiotiques peuvent provenir de l'absence de bioaccumulation aux travers de différents mécanismes détaillés plus loin dans ce chapitre.

4.2. Distribution tissulaire

L'étude de la distribution tissulaire des PFAS est importante pour comprendre la dynamique et les profils de bioaccumulation au sein des poissons et des mammifères, mais également pour orienter vers la matrice la plus pertinente pour la surveillance (Fliedner et al. 2018).

Les PFAS ont une affinité avec les tissus riches en protéines tels que le sérum et le foie (Bischel et al. 2010; Labadie and Chevreuil 2011a; Pan et al. 2014), et la distribution tissulaire est dépendante du composé et de l'espèce étudiée. Ainsi, chez le chevaine (*Leuciscus Cephalus*), des teneurs décroissantes en PFCAs et PFSA ont été mesurées dans l'ordre plasma > foie > branchies > gonades > muscle (Labadie and Chevreuil 2011a) tandis que dans les esturgeons chinois, des niveaux plus importants étaient mesurés dans les reins et le foie ; les niveaux les plus faibles étaient mesurés dans les muscles (Peng et al. 2010). Il est cependant important de noter que la concentration totale la plus élevée a été mesurée dans les œufs, ce qui peut suggérer une possibilité de dépuraton pour les femelles et un transfert direct à la descendance (Peng et al. 2010). Les reins sont des organes riches en protéines, et qui ont une fonction d'excrétion des produits issus du métabolisme mais c'est aussi le lieu de phénomènes de réabsorption, pouvant ainsi expliquer l'observation de teneurs importantes en PFAS dans cet organe (Martin et al. 2003).

Outre les différences d'accumulation entre tissus, des différences dans la répartition des composés individuels sont observables. Le rapport d'abondance relative entre les PFSA et les PFCAs est différent entre muscle et foie, les PFSA contribuant plus à la Σ PFAS dans le foie que dans les muscles (Houde et al. 2011; Labadie and Chevreuil 2011a). De même, une dépendance entre la longueur de chaîne et la distribution des PFCAs dans les tissus semble exister au travers des différences de caractères lipophiles (Greaves et al. 2012). Ainsi, à la différence des POPs neutres et hydrophobes pour lesquels les potentiels de bioaccumulation sont assez directement liés aux valeurs des coefficients de partage octanol-eau (K_{OW}), les rapports de distribution octanol-eau prenant en compte le degré d'ionisation des PFAS (D_{OW}) seront plus appropriés (Silva et al. 2021). Les PFAAs sont principalement associés avec les protéines notamment la sérumalbumine par une combinaison d'interactions polaires, apolaires et électrostatiques (Cousins et al. 2020). Les PFAS à longue chaîne présentent également une forte affinité avec les phospholipides (Armitage et al. 2013).

Les PFAS émergents semblent présenter une tendance similaire dans la distribution tissulaire, à savoir des teneurs plus importantes dans le foie ou les reins que dans les muscles pour plusieurs espèces. C'est notamment le cas pour les Cl-PFESA qui semblent se comporter comme le PFOS chez les marsouins (Zhang et al. 2021a), ou encore le 6:2 FTSA chez plusieurs espèces comestibles de la mer Rouge (Ali et al. 2021). Cependant pour ces composés le plus souvent polyfluorés, des mécanismes de biotransformation peuvent influencer la distribution tissulaire apparente (Chen et al. 2021). C'est le cas par exemple du 6:2 FTAB qui semble métabolisé entièrement chez plusieurs espèces (Moe et al. 2012; Shi et al. 2019).

4.3. Bioconcentration / bioaccumulation / bioamplification

Comme présenté au travers de l'occurrence des PFAS dans les compartiments biotiques et abiotiques, tous les composés et toutes les espèces ne semblent pas présenter le même potentiel de bioaccumulation. Le potentiel de bioaccumulation sera dépendant des voies d'exposition et des capacités d'élimination. Les différentes voies sont détaillées en **Figure 7**.

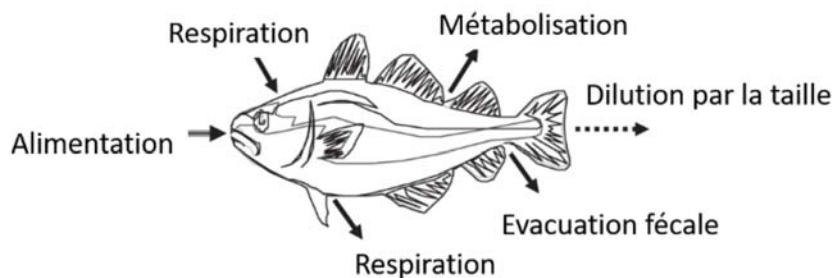


Figure 7. Voies majeures d'exposition et d'élimination chez les poissons. Adapté de Arnot and Gobas (2006).

L'évaluation du potentiel de bioaccumulation peut se faire au travers de l'étude de différents indicateurs, chacun relié à différentes voies d'exposition des organismes aquatiques. Ces indicateurs sont schématisés en **Figure 8**.

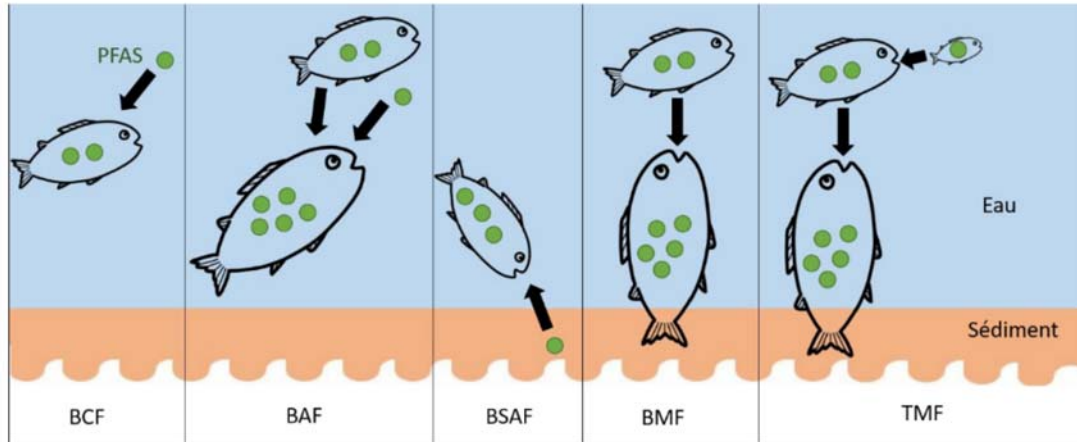


Figure 8. Illustration des processus de bioaccumulation. Adapté de Savoca et Pace, 2021.

Le facteur de bioconcentration (BCF) est un indicateur qui renseigne sur le processus d'absorption après exposition à une substance chimique *via* la respiration et sur les processus d'élimination en conditions contrôlées (Savoca and Pace 2021). Le BCF est calculé (**équation 1**) par le rapport de la constante cinétique d'accumulation sur la constante cinétique d'élimination.

$$BCF = K_{respiration} / K_{élimination} \quad (1)$$

Le facteur de bioaccumulation (BAF) quant à lui va considérer l'exposition *via* l'ingestion et est généralement mesuré *in situ* selon l'**équation 2** :

$$BAF (L.kg^{-1}) = C_{organisme} / C_{milieu (eau ou sédiment)} \quad (2)$$

Burkhard (2021) propose une synthèse des valeurs des BCF et BAF recensées dans la littérature. Ces valeurs peuvent être fortement variables selon le tissu analysé. Des valeurs plus faibles sont généralement mesurées sur organisme entier contrairement à celles du plasma ou du foie. De plus, les valeurs de BAF sont généralement plus importantes que les valeurs de BCF mesurées du fait de la voie d'exposition alimentaire et donc indirectement de l'influence du niveau trophique (Burkhard 2021). Il est considéré qu'une substance est « bioaccumulable » ou « fortement bioaccumulable » lorsque les valeurs de BAF et de BCF sont comprises entre 2000 et 5000 L.kg⁻¹ (Conder et al. 2008). Ainsi, les PFCAs et PFSA à chaîne longue (PFCAs C₉ ou plus, PFOS) atteignent voire dépassent ces valeurs (Conder et al. 2008). Parmi les PFAS émergents, le F-53B présente un BAF plus important que le PFOS (Shi et al. 2015; Tu et al. 2019), tandis que le 6:2 FTSA ne semble pas être bioaccumulable (BCF < 40 L.kg⁻¹) (Hoke et al. 2015). Le 8:2 FTSA est quant à lui fortement bioaccumulable (Burkhard 2021). Les valeurs de BAF et BCF pour les PFCAs et les PFSA augmentent linéairement avec la longueur de

chaîne (Labadie and Chevreuil 2011a), cependant un palier au-delà du PFTrDA (C₁₃) a été observé, suggérant une limitation du potentiel d'accumulation en lien avec la taille des molécules pour les carboxylates (Martin et al. 2003).

Un autre processus important pour le biote est la bioamplification qui correspond à l'augmentation de la concentration d'un contaminant chez un organisme plutôt par rapport à ses proies du fait d'une élimination plus faible que l'absorption alimentaire (Savoca and Pace 2021). Cette bioamplification est évaluable par deux descripteurs à savoir le facteur de bioamplification (BMF) calculé par le rapport des concentrations entre un prédateur et une proie (**équation 3**) et le facteur d'amplification trophique (TMF) qui renseigne sur l'accumulation au sein d'un réseau trophique et qui s'obtient à partir de la pente de la droite de régression linéaire [organisme] = f(niveau trophique) (Savoca and Pace 2021). Lorsque des valeurs de BMF et de TMF > 1 sont mesurées, le contaminant peut être jugé bioamplifiable. Ces données ne constituent pas une preuve définitive du fait de la variabilité inhérente aux travaux de terrain (Mackay et al. 2016).

$$BMF = C_{prédateur} / C_{proie} \quad (3)$$

La bioamplification du PFOS, des C₉-C₁₃ PFCAs et du FOSA a été observée dans les réseaux trophiques estuariens (Munoz et al. 2017a), marins (Pan et al. 2021) et fluviales (Simmonet-Laprade et al. 2019). Le PFBA et PFHxA ne semblent pas bioamplifiables (BMF < 1) tel qu'observé dans un écosystème en Antarctique (Gao et al. 2020). Au sein du réseau trophique de l'Orge, les PFAS émergents 8:2 FTSA et 10:2 FTSA présentaient également un potentiel de bioamplification (TMF > 1) (Simmonet-Laprade et al. 2019). Bien que variables selon le système trophique étudié, les valeurs de TMF reportées pour le 6:2 Cl-PFESA sont similaires à celles reportées pour le PFOS dans le même réseau trophique (Chen et al. 2018b; Pan et al. 2021).

La variabilité observée entre les valeurs reportées est liée à différents facteurs (Borgå et al. 2012; Mackay et al. 2016). Cela peut être lié à des différences de méthodologie dans l'échantillonnage, l'extrapolation des concentrations à partir d'un tissu spécifique chez les prédateurs supérieurs ou encore au mode de calcul des niveaux trophiques et des valeurs de TMF en elles-mêmes. La structure du réseau trophique considérée est également un facteur de variabilité comme observé dans l'estuaire de Gironde, les valeurs de TMF déterminées dans le réseau pélagique étant inférieures à celle déterminées dans le réseau benthique (Munoz et al. 2017a).

La caractérisation du caractère bioaccumulable et bioamplifiable des PFAS historiques semble assez bien décrite. Cependant, les indicateurs du caractère bioaccumulable des PFAS émergents ne sont que peu renseignés et nécessitent d'être approfondis.

4.4. Facteurs de contrôle de la bioaccumulation des PFAS

Comme exprimé dans les parties précédentes, les paramètres physico-chimiques des PFAS, notamment la longueur de chaîne et la nature du groupe fonctionnel polaire, sont d'importants facteurs qui régissent la bioaccumulation au sein des organismes aquatiques. Cependant, lorsque l'on cherche à comprendre la provenance de la variabilité inter et intra spécifique, peu d'information sont disponibles. La compréhension des processus et des facteurs pouvant influencer la quantité de contaminant au sein des organismes est essentielle afin de prédire et de déterminer le risque pour les prédateurs voire pour l'exposition humaine (Lopes et al. 2011). Les facteurs utilisés, en lien avec les voies d'exposition (**Figure 8**), sont principalement les paramètres biométriques (taille, poids, âge, sexe) et l'écologie trophique (proxy par les isotopes stables du carbone et de l'azote $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ respectivement) qui peut varier fortement au sein des espèces omnivores (Babut et al. 2017).

Sur plusieurs espèces (> 6) de poissons prélevées dans des lacs et une rivière du plateau Tibétain (Chine), l'âge des individus et les concentrations en PFOS n'étaient pas corrélés (Shi et al. 2010). Ces régions sont très peu influencées par les activités humaines et donc sont exposées aux PFAS *via* le transport sur de longues distances. Des observations similaires ont été faites pour des perches (*Perca fluviatilis*) dans des lacs de Suède isolés d'activités humaines directes, les teneurs totales en PFAS n'étant pas corrélées avec la taille ni l'âge (Åkerblom et al. 2017). En revanche, dans des zones plus urbaines et industrielles, soumises à des apports directs de PFAS, les teneurs de certains PFAS sont apparues significativement corrélées avec la taille et le poids des cyprinidés (Babut et al. 2017; Lam et al. 2014). De même, la ΣPFAS s'est montré négativement corrélé avec les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ (proxy pour du niveau trophique) dans certains sites nordiques, suggérant l'absence de bioamplification des PFAS dans ces régions (Lescord et al. 2015; Åkerblom et al. 2017). Les auteurs attribuent cette absence de bioamplification par la présence de PFAS à chaîne courte dans la phase dissoute qui sont plus susceptibles d'être éliminés *via* la respiration. Ces observations de corrélations négatives sont en contradiction avec les valeurs de $\text{TMF} > 1$ mesurés *in situ* (cf. §4.3). Ces résultats démontrent la complexité des variations inter et intraspécifiques dans la bioaccumulation des PFAS. De plus, ces facteurs sont généralement étudiés de manière indépendante, alors que des modèles combinant plusieurs facteurs expliquent généralement une plus grande part de la variabilité observée dans les concentrations mesurées (Lopes et al. 2012; Armitage et al. 2013). L'utilisation d'une régression combinant $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, ainsi que le facteur espèce a mis en évidence l'importance de l'alimentation dans les différences de bioaccumulation de 3 espèces pour le PFNA, PFUnDA, PFOS et le FOSA (Babut et al. 2017).

Les déterminants de la bioaccumulation des PFAS sont donc composés dépendants et encore peu expliqués à ce jour. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour comprendre la dynamique des PFAS au sein des réseaux trophiques et pour œuvrer à des stratégies de surveillance du biote.

5. Toxicité

La toxicité des PFAS a fait l'objet de plusieurs articles de synthèse et d'ouvrages (Lau et al. 2007; Stahl et al. 2011; Lau 2012; Ahrens and Bundschuh 2014; DeWitt 2015; Savoca and Pace 2021)

Les PFAS peuvent engendrer des effets tels que l'altération du développement, des effets hépatotoxiques et immunotoxiques (Lau et al. 2007). Le PFOS et le PFDA peuvent également induire des effets hormonaux notamment sur les niveaux d'hormones thyroïdiennes chez les rats exposés (Lau et al. 2007). Un des mécanismes est le caractère agoniste des PFAS vis-à-vis des récepteurs PPAR- α qui activent la prolifération des peroxyosomes dans le foie. Or, ces derniers sont impliqués dans la métabolisation des lipides, et leur prolifération induit une augmentation de l'oxydation des acides gras et pouvant résulter en une accumulation des lipides dans les tissus hépatiques (Lau 2012). Les C₇-C₁₀ PFAA sont susceptibles de générer des interférences dans la communication intracellulaire et l'homéostasie des tissus, processus essentiels pour le développements et la croissance (Lau et al. 2007). L'exposition sub-chronique et chronique aux C₇-C₁₁ PFCAs de *Xenopus laevis* a induit des effets toxiques sur le développement et des effets tératogènes (Kim et al. 2013).

Les données sur les organismes aquatiques montrent que la toxicité aigüe du PFOA et du PFOS chez les invertébrés ou les poissons est presque systématiquement $> \text{mg.L}^{-1}$ (Lau et al. 2007). Ces concentrations sont largement supérieures à ce qui peut être considéré comme un niveau environnemental, mais l'abondance de molécules existantes, les expositions chroniques, et les phénomènes de biodégradation et de transformation sont susceptibles d'augmenter le risque d'effets toxiques non létaux (Sinclair et al. 2020).

Les effets sur la santé humaines suite à l'exposition aux PFAS semblent nombreux comme par exemple l'augmentation du taux de cholestérol, l'altération du métabolisme, des cancers (testicules, reins), des troubles hormonaux et bien d'autres effets associés à la grossesse et au développement des nourrissons et des enfants (Podder et al. 2021).

La transition vers des composés alternatifs au PFOS et au PFOA notamment a nécessité l'acquisition de nouvelles données toxicologiques et écotoxicologiques. Des PFAS de la famille des éther perfluorocaboxyliques (PFECA) pouvant remplacer le PFOA ont été étudiés sur des souris mâles à des concentrations croissantes. Des effets toxiques (hépatotoxicité, trouble du cycle de l'urée) semblables au PFOA, bien que dans une amplitude moindre ont été observés (Guo et al. 2019). Le HFPO-DA présente sur le rat des effets d'altération du développement semblables au PFOS et au PFOA (Conley et al. 2021) De même, l'exposition de larves de poisson zèbre au F-53B induit un stress oxydant (Wu et al. 2019b).

Cependant, au vu du nombre de molécules individuelles appartenant à la famille des PFAS, il serait approprié d'étudier et de définir des critères de toxicité pour des groupes de PFAS plutôt que de les étudier individuellement (Cousins et al. 2020).

6. Méthodes analytiques

Le développement de méthodes analytiques sensibles et robustes est essentiel afin d'étudier la présence et le devenir des contaminants. Pour les PFAS dans les matrices environnementales, il est nécessaire de pouvoir analyser des quantités ultra-traces.

Les méthodes analytiques employées se basent généralement sur l'analyse ciblée et la quantification par dilution isotopique, l'ajout des étalons internes (EI) étant réalisé au début ou à la fin du protocole de préparation des échantillons ; l'ajout au début étant préféré pour compenser les pertes pouvant survenir lors des différentes étapes (Ahrens 2011).

Cette approche est cependant limitée par le nombre de solutions standards disponibles qui se compte en dizaines face au nombre important de PFAS. Des méthodes d'analyses non ciblées et d'analyses indirectes des PFAS sont des solutions assez récentes qui permettent une meilleure appréciation de l'écodynamique des PFAS.

Cette partie présente brièvement les procédures d'analyse ciblée des PFAS couramment utilisées pour différents compartiments de l'environnement ainsi que les techniques permettant d'identifier ou de rendre compte du poids de la fraction non identifiée par l'analyse ciblée.

6.1. Stratégies d'analyse des PFAS dans les matrices environnementales

L'analyse des PFAS dans les matrices environnementales a fait l'objet d'articles de synthèse (Jahnke and Berger 2009; Valsecchi et al. 2013; Nakayama et al. 2019). L'échantillonnage des sédiments, des matrices aqueuses ou du biote est généralement réalisé lors d'un moment précis (prélèvements ponctuels) ou bien moyenné sur une période par prélèvement automatique dans le cas des échantillons d'eau par exemple. Plusieurs campagnes de prélèvements peuvent être effectuées pour ajouter une dimension temporelle.

Le pré-traitement des eaux consiste généralement en une étape de filtration sur filtre GF/F pour limiter le biais lié à l'adsorption des PFAS dans la phase particulaire (Labadie and Chevreuil 2011b). L'extraction des PFAS de la phase dissoute se fait ensuite par percolation à travers une résine, les résines échangeuses d'anions faibles (ex : X-AW) étant préférées pour l'extraction des PFAS anioniques et à chaîne courte (Nakayama et al. 2019). L'emploi de cartouches de type échangeuses de cations faibles a été reporté pour l'extraction des PFAS cationiques (D'Agostino and Mabury 2014). L'élution des composés est réalisée avec du méthanol (MeOH) supplémenté par une base faible comme l'hydroxyde d'ammonium (ex : 0,1% NH₄OH) dans le cas des phases stationnaires porteuses de groupements échangeurs d'anions faibles (ex : X-AW).

Pour les matrices solides (ex : sédiments, biotes), l'extraction des PFAS nécessite une solubilisation des analytes dans un solvant organique. Le pré-traitement inclut une étape de lyophilisation suivie d'un broyage ou d'un tamisage. L'extraction passe ensuite par l'ajout d'un solvant ou d'un mélange de

solvant organique comme le méthyl ter-butyl éther (MTBE), le MeOH supplémenté ou non par une base forte (ex : hydroxyde de sodium NaOH, hydroxyde de potassium KOH), par un acide (ex : acide acétique), ou par un sel (ex : acétate d'ammonium). Les extractions peuvent être assistées par agitation, ultra-sons ou micro-ondes (Higgins et al. 2005; Taniyasu et al. 2005; Labadie and Chevreuil 2011b; Munoz et al. 2015). Avec la découverte et l'inclusion des PFAS cationiques et zwitterioniques, des ajustements dans les méthodes ont été effectués pour améliorer les rendements d'extraction avec par exemple l'utilisation de MeOH supplémenté en acide chlorhydrique (HCl) ou en acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) (Barzen-Hanson et al. 2017a; Munoz et al. 2018b). Les extraits sont ensuite purifiés sur graphite (Envi-CARB) ou silice type C18, voire sur phase échangeuse d'anion couplée à une phase graphite (Simmonet-Laprade et al. 2019). Les extraits organiques sont la plupart du temps concentrés sous flux d'azote.

La détection et la quantification des PFAS se fait le plus souvent par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). Les colonnes analytiques les plus utilisées pour la séparation des analytes sont de type C18 (silice greffée octadécylsiloxanes). La source d'ionisation la plus courante est l'ionisation électrospray (ESI) en mode négatif (PFAS anioniques et neutres) ou en mode d'inversion rapide de la polarité négative / positive lors du ciblage des PFAS zwitterioniques et cationiques (Backe et al. 2013; Munoz et al. 2018b). Les phases mobiles sont des mélanges acétonitrile/eau ou eau/MeOH en présence de sels $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1–20 mM) (Villagrasa et al. 2006).

Ces méthodes permettent l'analyse des PFAS avec des limites de détection de l'ordre du ng.g^{-1} voire de la dizaine de pg.g^{-1} .

6.2. Méthodes d'estimation de la fraction non identifiée

Ces dernières années, les méthodes de spectrométrie de masse haute résolution basées sur l'étude du défaut de masse et sur la fragmentation des composés ont mis en évidence la présence de plus de 750 PFAS appartenant à plus de 130 classes dans les matrices environnementales ou dans les formulations AFFF (Liu et al. 2019). Ces techniques nécessitent cependant l'utilisation d'un matériel coûteux et l'analyse des spectres de masse est longue. Dans un objectif de détermination de la présence globale des PFAS, des méthodes peu coûteuses et rapides ont été mises en place. Elles sont non-spécifiques et se basent soit sur l'analyse du fluor total (TF) soit sur l'analyse indirecte des précurseurs de PFAA par oxydation (Total oxidation precursor assay : TOP assay) afin d'estimer les bilans de masse entre fraction expliquée (par une analyse ciblée) et fraction non expliquée.

6.2.1. Analyse du fluor total, organique et inorganique

L'analyse du fluor total dans les échantillons est réalisée par chromatographie ionique de combustion (CIC) qui, grâce à une combustion à haute température (900–1000°C), provoque la conversion du fluor organique (et fluor inorganique résiduel non éliminé après le pré traitement des échantillon) en acide fluorhydrique (HF) qui est ensuite absorbé dans une solution de NaOH (McDonough et al. 2019). La concentration en fluor total est ensuite mesurée par chromatographie ionique. Une étape de fractionnement des échantillons est effectuée en amont de la CIC afin d'éliminer le fluor inorganique et de récupérer les PFAS neutres et anioniques (Miyake et al. 2007; Yeung et al. 2013). Les fractions contenant le fluor organique sont analysées par LC-MS/MS afin de déterminer le contenu en PFAS individuels, ainsi que par CIC afin d'estimer la quantité de fluor organique. Les quantités mesurées sont reportées en concentration d'ion fluor (ng-F/L) et sont comparées (Miyake et al. 2007). L'inconvénient de cette technique est que les composés organofluorés qui ne sont pas des PFAS sont aussi pris en compte dans la concentration en fluor organique estimée, comme par exemple les substances pharmaceutiques fluorées comme la Fluoxétine (PROZAC®).

Cette méthode a été appliquée sur des échantillons d'eau, de sédiments et des tissus de poissons, dans lesquels la fraction de fluor organique non identifiée était très variable, pouvant atteindre jusqu'à 98% dans les sédiments et 95% dans des poissons exposés à des mousses AFFF (Yeung et al. 2013; Yeung and Mabury 2013; Codling et al. 2014; D'Agostino and Mabury 2017a).

6.2.2. TOP

Houtz et Sedlak, (2012) proposent en 2012 une méthode permettant l'estimation de la quantité de pré-PFAAs non identifiés (aussi appelés « précurseurs ») dans des eaux de ruissellement urbain. Cette méthode, appelée TOP, se base sur la conversion par oxydation avec le radical OH⁻ des pré-PFAAs en PFCAs. Cette réaction d'oxydation est réalisée *via* la thermolyse (85°C, 6h) du persulfate (S₂O₈²⁻) dans des conditions basiques à pH = 12 (Houtz and Sedlak 2012). Le TOP est majoritairement utilisé sur les matrices aqueuses, bien que certaines applications sur matrices solides soient reportées (Houtz et al. 2013; Simonnet-Laprade et al. 2019). Cette méthode reste très agressive, l'oxydation totale des précurseurs ne pouvant pas nécessairement se produire dans des conditions environnementales. Elle reste cependant un proxy de la présence de pré-PFAAs non identifiés.

La conversion des précurseurs en PFCAs est dépendante de la chimie de ces premiers. Le FOSA et ses dérivés (N-EtFOSA, N-MeFOSA) semblent générer exclusivement un PFCAs de longueur de chaîne identique à savoir le PFOA, ainsi qu'une petite fraction (≈ 1%) de PFHpA (Houtz and Sedlak 2012; Martin et al. 2019; Simonnet-Laprade et al. 2019). L'oxydation des *n*:2 FTSA génère quant à elle une série de PFCAs comprenant *n*, *n*-1, *n*-2... carbone. Des PFCAs à chaîne très courte (C₂-C₃), peu couramment intégrés aux listes des composés suivis, sont parfois générés (Janda et al. 2019; Martin et al. 2019).

L'utilisation de cette technique nécessite une double analyse des échantillons afin de déterminer le bilan de masse avant et après oxydation des échantillons. Sur le réseau trophique de l'Orge, 15–80% des PFAAs générés par oxydation correspondent à une fraction non identifiée, cette fraction diminuant avec l'augmentation du niveau trophique (Simonnet-Laprade et al. 2019). Les études rapportant l'utilisation du TOP ont révélé l'importance de la fraction non identifiée dans les échantillons (Houtz et al. 2016; Dauchy et al. 2017a; Martin et al. 2019; Zhang et al. 2019a).

7. Conclusion de cette synthèse

Les points importants de cette synthèse qui ont permis d'orienter le travail de cette thèse peuvent être résumés de la façon suivante :

- Les études réalisées depuis les années 2000 ont permis d'alerter et d'agir sur les PFAS historiques à chaîne longue. Une transition vers des composés nouveaux a été opérée par les industriels.
- Ces PFAS émergents sont de plus en plus souvent détectés dans l'environnement aquatique, avec des niveaux dépassant parfois les niveaux mesurés en PFOS dans certaines régions. Ce constat indique l'importance d'étendre la liste des composés analysés mais aussi d'adapter les procédures analytiques avec l'inclusion des nouveaux composés.
- Les mécanismes permettant de comprendre la dynamique de bioaccumulation des PFAS dans les organismes aquatiques sont encore assez mal connus et sont la plupart du temps étudiés individuellement par des approches corrélatives. Il est important de déterminer les facteurs de contrôles qui régissent ces mécanismes pour des aspects de prédiction et de management du risque ; les approches utilisant des modèles à plusieurs variables explicatives ainsi que la modélisation sont à explorer.
- Les PFAS émergents sont source de PFAS historiques *via* divers processus de dégradation et de transformation. Les limites de l'analyse ciblée et du nombre de standards analytiques disponibles sont un frein pour rendre compte de la présence et de la quantité réelle présente dans les échantillons (**Figure 9**). Ainsi, il est important de se tourner vers des approches comme le TOP pour estimer les fractions non identifiées, et ce à large échelle spatiale. Cette méthode n'est pas pour l'instant standardisée (Cousins et al. 2020) et nécessite d'être encore plus amplement développée notamment pour l'analyse des matrices solides suite à l'inclusion dans les listes de composés suivis des PFAS émergents notamment zwitterioniques.

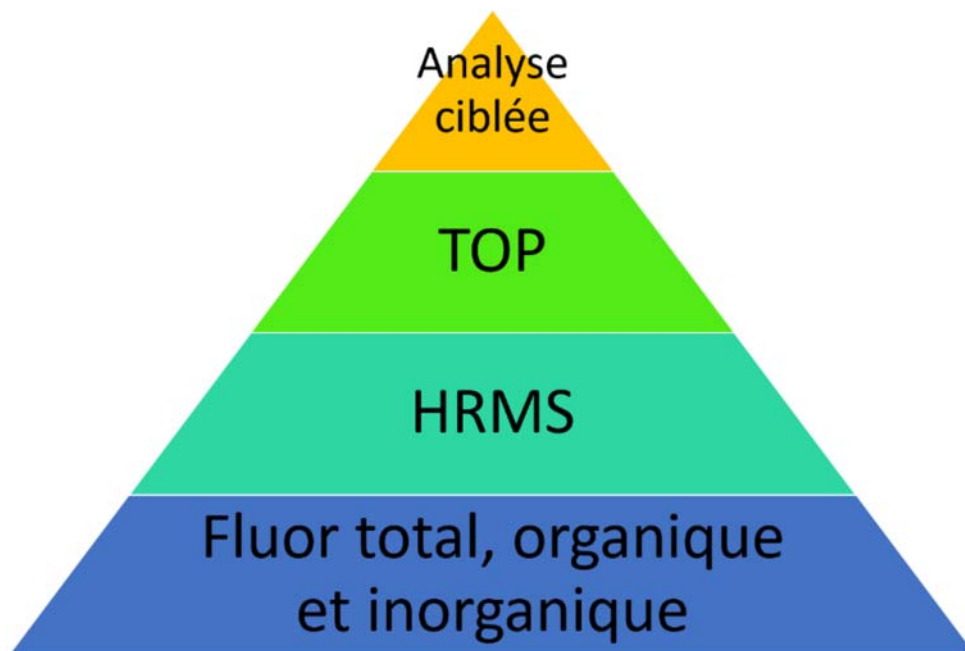


Figure 9. Echelle de résolution de l'information mesurée selon la technique analytique utilisée.

Adapté de Cousin et al., 2020

Objectifs

Les objectifs principaux de cette thèse étaient centrés autour de l'acquisition de nouvelles données quant à la contribution et au transfert des PFAS d'intérêts émergents face au PFAS historiques dans les écosystèmes aquatiques.

Les méthodes d'analyses ultra-trace de PFAS anioniques et neutres dans les matrices eaux, sédiments, et biote par LC-MSMS avaient déjà fait l'objet de développements et de validations au sein de l'équipe LPTC de l'UMR 5805 EPOC (Munoz 2015; Simonet-Laprade 2017). Cependant, l'état de l'art met en évidence l'émergence de nouvelles classes de PFAS fréquemment détectées dans l'environnement aquatique, nécessitant un élargissement de la liste des composés ciblés. Pour cela, il a été question d'effectuer **une optimisation des conditions d'extractions des matrices solides sédiment et biote pour l'analyse d'une liste étendue de composés, incluant 36 composés dont des PFAS anioniques et zwitterioniques**. En complément de l'analyse ciblée, **la contribution des précurseurs d'acides perfluoroalkylés** a été évaluée par la **technique d'oxydation des précurseurs (TOP)**, réalisée pour la première fois dans **des conditions se voulant le plus réalistes pour les matrices solides**. Cette approche prenait en compte l'impact des résidus matriciels issus des étapes d'extraction et de purification, là où la littérature n'avait rapporté que des expériences réalisées en milieu eau ultra-pure.

Ces méthodes ont été utilisées pour étudier la **distribution spatiale** d'une liste étendue de PFAS et la **contribution des précurseurs non identifiés** dans les sédiments à l'échelle du territoire français (Chapitre III-1). L'utilisation d'approches basées sur le système d'information géographique ont permis de lier la présence et la contribution des PFAS avec l'occupation des sols à proximité des sites d'études. Dans le prolongement des travaux de Gabriel Munoz (Munoz et al. 2015), **les facteurs de contrôle des niveaux de PFAS émergents dans le sédiment** ont également été explorés (taux de carbone organique, granulométrie des sédiments).

Adossé au consortium INTERPOL, dont l'objectif était de proposer un dispositif national de comparaison des tendances à long terme de la contamination des principaux fleuves de métropole, **l'influence de la préparation des sédiments et de la fraction granulométrique analysée sur les niveaux mesurés** ont été explorées (Chapitre III-2). Les niveaux mesurés dans les fractions tamisées par voie sèche et par voie humide (sous flux d'eau ultra-pure) ont été comparés. L'eau de tamisage utilisée a été récupérée pour déterminer son enrichissement en PFAS lors de la préparation. Cette étude sur les PFAS avait pour but de proposer des recommandations dans les pratiques de traitement de l'échantillons pour permettre des comparaisons entre fleuves.

Enfin, la dernière partie de la thèse s'est concentrée sur **les facteurs de contrôle de la bioaccumulation des PFAS en milieu urbain, en ciblant une espèce de poisson modèle** (Chapitre IV). A ce jour, peu d'études ont abordé de façon simultanée les différents facteurs de contrôle intraspécifiques de la bioaccumulation des PFAS dans les poissons. L'originalité de ce travail était ainsi de fournir une étude comparative en milieu urbain de la **bioaccumulation des PFAS historiques par rapports aux PFAS**

qualifiés d'émergents ainsi que de considérer **l'influence combinée de plusieurs proxys comme variables explicatives de la bioaccumulation** chez une espèce omnivore. Les variables utilisées dans étaient reliées à l'acquisition des isotopes stables de l'azote et du carbone (proxies de l'écologie trophique) ainsi que les données biométriques (taille, poids, sexe) obtenues sur le terrain. L'influence du site de prélèvement a également été considérée.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

1. Molécules étudiées dans ces travaux	58
2. Solvants, réactifs et matériels utilisés.....	64
3. Sites d'études	65
3.1. Projet INTERPOL	65
3.2. Campagne prospective INERIS 2018.....	66
3.3. Seine	67
4. Prélèvement et conservation des échantillons	69
4.1. Fractionnement granulométrique des sédiments de surface INTERPOL.....	69
4.2. Sédiments.....	70
4.2.1. Sédiments EMNAT	70
4.2.2. Sédiments PIREN-Seine	70
4.3. Poissons	71
5. Protocoles d'extraction.....	72
5.1. Extraction des matrices solides.....	72
5.2. Extraction des eaux de tamisage.....	73
6. Isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$.....	74
7. Oxydation des précurseurs TOP	75
7.1. Principe de la méthode	75
7.2. Protocoles d'oxydation.....	76
7.3. Performance d'oxydation	77
7.3.1. Taux de conversion	77
7.3.2. Stabilité des produits	81
7.3.3. Performances sur mélange	82
7.4. Validation sur matrice solide.....	83
8. Méthode d'analyse	85
8.1. Paramètres chromatographiques.....	85
8.2. Paramètres de l'analyseur.....	86
8.3. Méthode de quantification	89
9. Contrôles qualité	91

9.1.	Blancs instrumentaux	91
9.2.	Limites instrumentales.....	92
9.3.	Blancs procédures.....	92
9.4.	Limites de détection et de quantification.....	95
9.5.	Rendements	95
9.6.	Fidélité.....	97

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ce chapitre détail les PFAS étudiés dans les différents travaux, les sites d'échantillonnage et les différentes étapes des protocoles analytiques utilisés. Un travail de développement analytique de la méthode d'oxydation des précurseurs (TOP) ainsi que l'évolution du protocole de préparation des échantillons pour l'analyse ciblée d'une liste étendue de PFAS est présenté. Pour finir, une description de la démarche et des contrôles qualités sont rapportés.

1. Molécules étudiées dans ces travaux

Les substances appartenant à la famille des PFAS sont nombreuses (> 4700) et le nombre de standards analytiques limités. Pour ce travail de recherche, il était évident d'inclure les PFAS historiques emblématiques dans la liste des composés étudiés, à savoir donc les PFCAs et les PFSAs, analysés en routine au sein du laboratoire. Ainsi, cinq PFSAs comprenant 4, 6, 7, 8 et 10 atomes de carbone et onze PFCAs de 4 à 14 atomes de carbone ont été inclus dans la liste des composés suivis. Parmi les composés les plus étudiés dans la littérature et déjà analysés au laboratoire, six précurseurs au PFOS (Buck et al. 2011) ont été choisis, à savoir le FOSA et ses dérivés N-alkyles (N-MeFOSA, N-EtFOSA) ainsi que le perfluorooctane sulfonamide acétique (FOSAA) et ses dérivés N-alkyles (N-MeFOSAA, N-EtFOSAA). Cette liste a été étendue avec l'inclusion de PFAS d'intérêt émergent listés ci-dessous.

Utilisés depuis les années 1970 dans les peintures, les produits de nettoyage industriels ou encore dans les mousses AFFFs, mais seulement récemment étudiés et détectés dans l'eau, le sédiment et le biote (Field and Seow 2017), les n:2 FTSA constituent une classe importante de PFAS d'intérêt émergent ; les homologues 4:2 FTSA, 6:2 FTSA, 8:2 FTSA et 10:2 FTSA ont été inclus dans la liste des analytes.

La classe des fluorotélomères phosphonates, utilisée dans les emballages alimentaires en contact avec la nourriture et susceptibles de produire des PFCAs (D'eon et al. 2009), a été incluse dans la liste des analytes *via* les deux composés les plus étudiés à savoir le bis-6:2 fluorotélomère phosphonate (6:2 diPAP) et le 8:2 diPAP.

Les éthers perfluorés et polyfluorés, utilisés comme alternatives à certains PFAS ont aussi été ciblés dans ces travaux. Il s'agit de l'ADONA et du HFPO-DA (nom commercial GenX), deux alternatives au PFOA et au PFNA, ainsi que deux acides polyfluoroéthers sulfonique (PFESA), le 6:2 Cl-PFESA (aussi appelé 9Cl-PFONS) et le 8:2 Cl-PFESA (11Cl-PFOUdS), qui sont présents dans le mélange commercial F-53B, une alternative au PFOS.

L'analogie cyclique du PFOS, le PFECHS, dont l'utilisation est encore permise pour les fluides hydrauliques et qui est quantifié dans des eaux de surface et dans le biote (De Silva et al. 2011; Wang et al. 2016), a également été ciblé.

Certains fluorotélomères sont susceptibles d'être dégradés en PFCAs ou PFSAs, avec la formation durant ces processus de nombreux intermédiaires comme les acides fluorotélomères carboxyliques (FTCAs) (Liu and Mejia Avendaño 2013; Butt et al. 2014). Le 5:3 FTCA (aussi nommé FPePA) est un métabolite de la biodégradation des FTOHs, FTSA et diPAPs (Butt et al. 2014) qui a été inclus dans la liste des composés ciblés.

Enfin pour ces travaux de thèse, deux composés zwitterioniques appartenant à la classe des FTABs ont été ajoutés. Il s'agit du 6:2 FTAB et du 8:2 FTAB. Ce choix a été motivé par la littérature rapportant des

fréquences de détection parfois importantes des n:2 FTAB dans l'environnement aquatique (Munoz et al. 2016; Chen et al. 2020).

L'ensemble des acronymes, structures, références des solutions utilisées et leurs concentrations sont renseignés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Liste des PFAS étudiés dans ces travaux

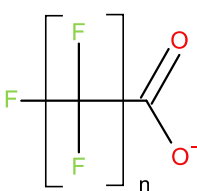
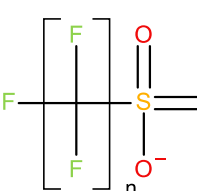
Structure/Famille	n	Acronyme	Nom	N°CAS	Solution standard	
 <p>Acides perfluoroalkylés carboxyliques (PFCAs)</p>	3	PFBA	Acide perfluorobutanoïque	375-22-4		
	4	PFPeA	Acide perfluoropentanoïque	2706-90-3		
	5	PFHxA	Acide perfluorohexanoïque	307-24-4		
	6	PFHpA	Acide perfluoroheptanoïque	375-85-9		
	7	PFOA	Acide perfluorooctanoïque	335-67-1	PFC-MXA	
	8	PFNA	Acide perfluorononanoïque	375-95-1	C = 2,5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	
	9	PFDA	Acide perfluorodécanoïque	335-76-2	(MeOH) Wellington Laboratories	
	10	PFUnDA	Acide perfluoroundécanoïque	2058-94-8		
	11	PFDoDA	Acide perfluorododécanoïque	307-55-1		
	12	PFTTrDA	Acide perfluorotridécanoïque	72629-94-B		
	13	PFTeDA	Acide perfluorotétradécanoïque	376-06-7		
	 <p>Acides perfluoroalkylés sulfoniques (PFSAs)</p>	4	PFBS	Acide perfluorobutane sulfonique	375-73-5	
		6	PFHxS	Acide perfluorohexane sulfonique	355-46-4	PFS-MXA
7		PFHpS	Acide perfluoroheptane sulfonique	375-92-8	C = 2,4 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	
8		PFOS	Acide perfluorooctane sulfonique	1763-23-1	(MeOH) Wellington Laboratories	
10		PFDS	Acide perfluorodécane sulfonique	355-77-3		

Tableau 1. Suite.

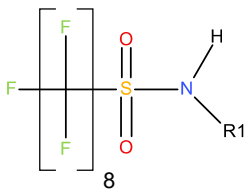
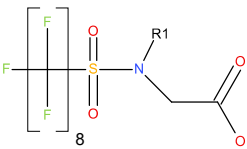
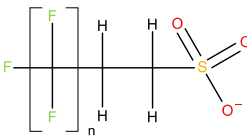
Structure/Famille	n	Acronyme	Nom	N°CAS	So
 <p>Perfluorooctane sulfonamide et dérivés</p>	R1 = H	FOSA	Perfluorooctane sulfonamide	754-91-6	
	R1 = CH ₃	N-MeFOSA	N-méthyle perfluorooctane sulfonamide	31506-32-8	So
	R1 = CH ₂ CH ₃	N-EtFOSA	N-éthyle perfluorooctane sulfonamide	4151-50-2	C = W
 <p>Perfluorooctane sulfonamide acétique et dérivés</p>	R1 = H	FOSAA	Perfluorooctane sulfonamido acide acétique	2806-24-8	
	R1 = CH ₃	N-MeFOSAA	N-méthyle perfluorooctane sulfonamido acide acétique	2355-31-9	So
	R1 = CH ₂ CH ₃	N-EtFOSAA	N-éthyle perfluorooctane sulfonamido acide acétique	2991-50-6	C = W
 <p>Fluorotélomères sulfonates (n:2 FTSA)</p>	4	4:2 FTSA	4:2 fluorotélomère sulfonate	414911-30-1	
	6	6:2 FTSA	6:2 fluorotélomère sulfonate	425670-75-3	So
	8	8:2 FTSA	8:2 fluorotélomère sulfonate	481071-78-7	C = W
	10	10:2 FTSA	10:2 fluorotélomère sulfonate	120226-60-0	

Tableau 1. Suite.

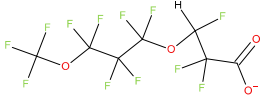
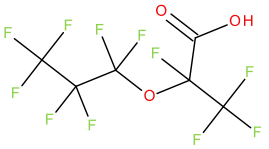
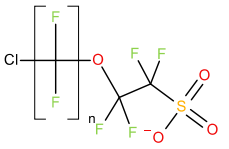
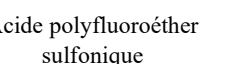
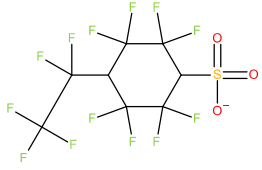
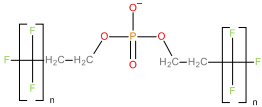
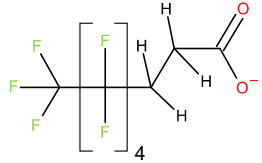
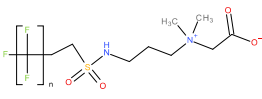
Structure/Famille	n	Acronyme	Nom	N°CAS	Sol
		ADONA	dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate	958445-44-8	
		HFPO-DA (GenX)	2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propanoate	62037-80-3	Sol C= We
Perfluoroalkyl éther					
	6	6:2 Cl-PFESA (F-53B composé majeur)	9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	73606-19-6	
	8	8:2 Cl-PFESA (F-53B composé mineur)	11-chloroelcosafuoro-3-oxaundecane-1-sulfonate	83329-89-9	Sol C= We
Acide polyfluoroéther sulfonique					

Tableau 1. Suite.

Structure/Famille	n	Acronyme	Nom	N°CAS	So
		PFECHS	perfluoromethylcyclohexane sulfonate	335-24-0	So C = W
	6	6:2 diPAP	Bis (6 :2 fluorotélomère) phosphate	57677-95-9	So C = W
Bis (n:2 fluorotélomère) phosphate	8	8:2 diPAP	Bis (8 :2 fluorotélomère) phosphate	678-41-1	
		5:3 FTCA (FPePA)	Acide 3-perfluoropentyle propanoïque	914637-49-3	So C = W
Fluorotélomère carboxylate					
	6	6:2 FTAB	N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-(1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanesulfonamido)propan-1-yl	34455-29-3	So C = W
n:2 fluorotélomère sulfonamidoalkyle bétaïne	8	8:2 FTAB	N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-(1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanesulfonamido)propan-1-yl		Sy Po Pu

Une solution mélange de stockage était réalisée avec les différentes solutions mères des composés natifs à une concentration finale d'environ 1 ng.mg⁻¹ (solvant : méthanol (MeOH)) pour l'ensemble des composés. Cette solution mélange était ensuite diluée dans le MeOH (concentration finale comprise entre 0,04–0,1 ng.mg⁻¹) afin de d'obtenir une solution de travail. La solution de travail était préparée fréquemment (tous les 3–4 mois), tandis que la solution stock était refaite tous les 8–10 mois environ.

Associés aux composés natifs, 20 étalons internes (EI) ont été utilisés et sont listés dans le **Tableau 2**. Sur le même schéma que pour les composés natifs, une solution stock contenant l'ensemble des EI (fournisseur Welling Laboratories) a été réalisée à une concentration d'environ 3 ng.mg⁻¹ puis diluée dans le MeOH pour une concentration de la solution de travail d'environ 0,1 ng.mg⁻¹. L'ensemble des solutions étaient conservées à -20°C avec un suivi gravimétrique pour chaque utilisation afin de vérifier leur stabilité (*i.e.* évaporation).

Tableau 2. Liste des étalons internes et de leurs concentrations.

Etalons internes	Concentrations (ng.µL ⁻¹)
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFBA	50
[3,4,5- ¹³ C ₃] PFPeA	50
[1,2- ¹³ C ₂] PFHxA	50
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFHpA	50
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFOA	50
[1,2,3,4,5- ¹³ C ₃] PFNA	50
[1,2- ¹³ C ₂] PFDA	50
[1,2- ¹³ C ₂] PFUnDA	50
[1,2- ¹³ C ₂] PFDODA	50
[1,2- ¹³ C ₂] PFTeDA	50
[2,3,4- ¹³ C ₃] PFBS	50
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFHxS	47,3
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFOS	47,8
[1,2- ¹³ C ₂] 6:2 FTSA	47,5
[1,2- ¹³ C ₂] 8:2 FTSA	47,9
[¹³ C ₈] FOSA	50
D ₃ -N-MeFOSA	50
D ₃ -N-MeFOSAA	50
bis[1,2- ¹³ C ₂] 6:2 diPAP	50
bis[1,2- ¹³ C ₂] 8:2 diPAP	50

2. Solvants, réactifs et matériels utilisés

L'ensemble des solvants, produits chimiques et matériels utilisés ainsi que les fournisseurs est disponible dans le **Tableau 3**. L'emploi de matériel en verre et en PTFE a été évité afin de limiter les risques d'adsorption et de relargage des PFAS. Des flacons en polypropylène (PP) ont été utilisés pour contenir l'extrait final. La qualité des produits chimiques et solvants a été sélectionnée pour convenir à l'analyse ultra-trace.

Tableau 3. Listes du matériel et des solvants.

Solvant / matériel	Marque / Fournisseur	Remarques
Méthanol (MeOH)	Atlantic Labo, Bruges, France	JT Baker Ultra gradient HPLC gradient
Eau EDS-Pack (eau ultra-pure)	-	Système Millipore Elix 10 équipé d'un polisseur EDS Pack
Acétonitrile (ACN)	Atlantic Labo, Bruges, France	JT Baker Ultra gradient HPLC gradient
Acétate d'ammonium	Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France	Grade HPLC ($\geq 99\%$) Utilisation des cristaux pour la préparation des solvants d'extraction
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Scharlau, Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France	$\geq 98,5\%$
Persulfate de potassium	Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France	ACS ISO ($\geq 99\%$)
Acide chlorhydrique (HCl)	Atlantic Labo, Bruges, France	JT Baker, Instra analyzed (36,5-38 %)
Azote (N ₂)	Linde Gas, Saint Priest, France	Azote 4.5 (pureté ($> 99,995\%$))
Cartouches Strata X-AW (200 mg, 6cc)	Phenomenex (Le Pecq, France)	
Cartouches graphites ENVI-Carb (200 mg, 3cc)	Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France	

L'équipe LPTC de l'UMR EPOC est organisée de manière à éviter les contaminations croisées : (i) des salles de manipulations sont dédiées aux différents niveaux de contamination (niveau contaminé, moyennement contaminé et trace/ultra-trace) avec un matériel dédié et (ii) une procédure rigoureuse de nettoyage du matériel et de la verrerie est mis en place dans une salle vaisselle dédiée avec un nettoyage à l'eau + détergent et un rinçage à l'eau à pH acide avec un lave-vaisselle et une pyrolyse à 450°C pendant la nuit.

3. Sites d'études

3.1. Projet INTERPOL

Dans le cadre du projet de recherche « INTERcomparaison de la POLLution des fleuves français » (INTERPOL) financé par l'Office français de la biodiversité (OFB), les questions de l'influence de la composition de la matrice sédimentaire (granulométrie, taux de carbone organique, etc.) sur la séquestration des contaminants, et l'influence de la préparation (tamisage par voie sèche vs par voie humide) ont été explorées. Outre l'UMR EPOC, ce programme associe plusieurs partenaires scientifiques : l'UMR 5023 LEHNA (Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, coordinateur), l'EA 6293 GÉHCO (Laboratoire GéoHydrosystèmes Continentaux), l'UMR 8212 LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) et l'UMR 6143 M2C (Laboratoire Morphodynamique Continentale et Côtière).

Les sédiments de surface ont été prélevés par le GÉHCO sur deux grands axes fluviaux, la Seine et la Loire. Les échantillons de la Seine ont été prélevés à Martot (Eure) et à Orival (Seine-Maritime), tandis que les échantillons de la Loire ont été collectés à Decize (Nièvre). A Orival et à Decize, deux environnements de dépôt ont été investigués : le couloir fluvial et des connexions fluviales. Les coordonnées des lieux de prélèvement ainsi que le type d'environnement de dépôt sont regroupés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4. Localisations des lieux de prélèvement des sédiments de surface (INTERPOL).

Nom	Fleuve	Latitude (WGS84)	Longitude (WGS84)	Type d'environnement de dépôt
LOI 19-01 A	Loire	3,46205	46,82577	Etang connecté au fleuve
LOI 19-01 B	Loire	3,45873	46,82652	Tronçon fluvial (environnement sous eau)
LOI 19-01 C1	Loire	3,46161	46,82171	Tronçon fluvial (dépôts sableux)
LOI 19-01 C2	Loire	3,46161	46,82171	Tronçon fluvial (dépôts sableux)
19 S-MAR 6-03 A	Seine	1,05248	49,2971	Etang connecté au fleuve
19 S-ORI 6-03 A	Seine	0,99585	49,30425	Tronçon fluvial (dépôt sableux)
19 S-ORI 6-03 B	Seine	0,99733	49,30319	Bras du fleuve

3.2. Campagne prospective INERIS 2018

Dans le cadre de la campagne prospective de 2018 de recherche de contaminants émergents (EMNAT) pilotée par l'INERIS, l'échantillonnage a porté sur les sédiments (n = 45 sites) couvrant les territoires de cinq des six Agences de l'eau française : Adour-Garonne, Artois-Picardie, Seine-Normandie, Loire-Bretagne et Rhin-Meuse. La distribution spatiale des échantillons est présentée **Figure 10**, et la liste complète des sites est indexée dans l'annexe de la Publication n°1 (Chapitre III). Les échantillons ont été prélevés sur une seule campagne sur la période Septembre–Novembre 2018. Les détails des modes de prélèvements et des caractérisations physicochimique des sédiments sont présentés au §4.2.1.

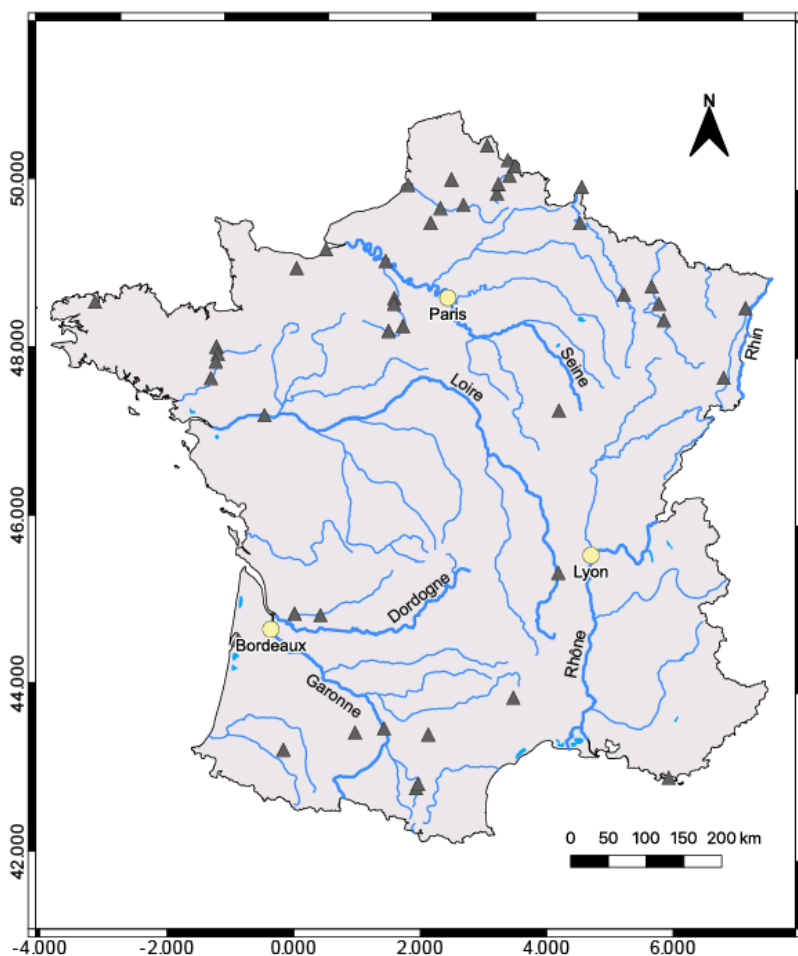


Figure 10. Localisation des sites de prélèvement du programme EMNAT.

3.3. Seine

Le fleuve de la Seine (774 km) est sous forte influence urbaine avec un bassin versant d'environ 16 millions d'habitant. Son débit moyen mesuré entre 1974–2021 à quai d'Austerlitz est assez faible ($312 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) (<www.hydro.eaufrance.fr>).

Une campagne de prélèvement ciblant le Chevesnes (*Squalius Cephalus*) a été réalisée par le bureau d'études AQUASCOP en Août 2019 dans le cadre des campagnes de suivi annuelles conduites par le SIAAP (Service public de l'assainissement francilien) (Réseau MeSeine) (<www.siaap.fr>). L'action est adossé à la phase VIII du programme PIREN-Seine (Programme interdisciplinaire de recherches sur l'environnement) (<www.piren-seine.fr>) et avait pour objectif de quantifier les niveaux, les profils et les déterminants de la contamination en PFAS chez cet organisme sentinelle. Le chevesne est une espèce benthopélagique omnivore et abondante dans les cours d'eaux européens et fréquemment utilisée dans les études de biomonitoring (Nyeste et al. 2019).

Quatre sites ont été sélectionnés le long d'un large transect longitudinal amont-aval de la ville de Paris dans l'hypothèse d'un gradient de contamination à l'échelle régionale (**Figure 11**). Ainsi, le site de Gournay-sur-Marne (48.51° N , 2.34° E) localisé sur la Marne à 25km de la confluence avec la Seine a été choisi comme site de référence, et trois sites avals, Levallois (48.54° N , 2.17° E), Le Pecq (48.53° N , 2.06° E) et Triel-sur-Seine (48.98° N , 2.00° E) ont été sélectionnés. Le site de Triel-sur-Seine (à 80km en aval de Paris et à quelques km de la confluence avec l'Oise) permettait d'intégrer l'ensemble des apports du Grand-Paris ainsi que le bassin versant de l'Oise sur laquelle réside une usine de production de fluoropolymères est positionnée (Boiteux et al. 2017). L'état de contamination de chaque site a par ailleurs été exploré par le biais de prélèvement de sédiments de surface (méthodologie détaillée au §4.2.2).

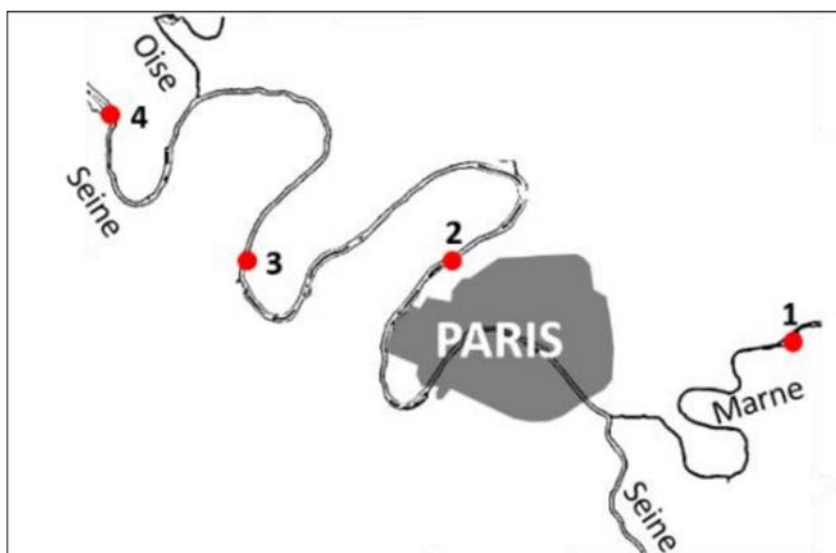


Figure 11. Localisation des sites de prélèvement du programme PIREN-Seine. (1) Gournay-Sur-Marne, (2) Levallois, (3) Le Pecq, (4) Triel-Sur-Seine.

4. Prélèvement et conservation des échantillons

4.1. Fractionnement granulométrique des sédiments de surface INTERPOL

Les prélèvements et conservation des sédiments de surface du consortium INTERPOL ont été organisés par le GÉHCO. La **Figure 12** résume le protocole de fractionnement.

Les échantillons humides ont été quartés en sous-échantillons. Une première fraction a été congelée, lyophilisée puis désagrégée dans un mortier avant d'être tamisée < 2mm, < 250µm et < 63µm sur tamis polyamide jetable et conservée dans des flacons en verre ambré (préalablement pyrolysé à 450°C) à température ambiante.

Une seconde fraction était d'abord tamisée par voie humide (< 2mm, < 250µm et < 63µm) à l'aide d'eau ultra-pure. Le sédiment humide était déposé sur le tamis, puis dans une tamiseuse avec un flux d'eau ultra-pure. Les sédiments tamisés étaient ensuite centrifugés. Les eaux de tamisage étaient collectées dans des tubes PP et stockées au congélateur (-20°C) tandis que les sédiments étaient traités sur le modèle de la première fraction (lyophilisation, désagrégation et stockage).

La fraction < 2mm de chaque site a été utilisée pour la détermination des paramètres granulométriques, minéralogiques et des teneurs en COT et en carbone inorganique total (CIT).

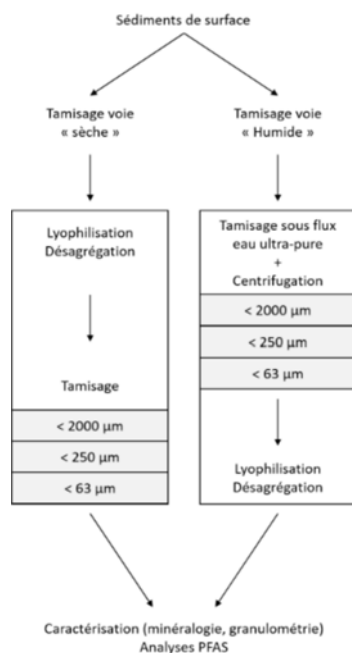


Figure 12. Protocole de fractionnement granulométrique des sédiments de surface de la Loire et de la Seine (INTERPOL)

4.2. Sédiments

4.2.1. Sédiments EMNAT

La couche supérieure des sédiments de surface (1–5cm) de la campagne INERIS 2018 était prélevée par l'opérateur, puis expédié au laboratoire dans une glacière (4°C). Le temps entre le prélèvement et la réception au laboratoire pouvait atteindre 2 à 3 jours. La température de réception était relevée systématiquement. Les sédiments humides étaient ensuite tamisés < 2mm. Deux aliquotes de 15 mL étaient conservés au congélateur (-20°C) pour réaliser des mesures de granulométrie et de taux de carbone organique. La troisième aliquote était conservée dans un pot en verre ambré (préalablement pyrolysé à 450°C), congelée puis lyophilisée avant d'être broyée finement (broyeur à billes) et tamisée < 250 µm pour être conservée dans des pots en verre ambré (préalablement pyrolysés à 450°C) à température ambiante. Les tamis et dispositifs de broyage étaient systématiquement nettoyés à l'eau puis à l'éthanol entre chaque échantillon.

4.2.2. Sédiments PIREN-Seine

Les sédiments de surface (0-2 cm environ), composites prélevés en compléments des chevesnes dans le cadre du PIREN-Seine sur les quatre sites du bassin de la Seine, ont été collectés sur une section d'environ 100m à proximité des berges à l'aide d'une louche en inox et transférés dans des barquettes aluminium. Les barquettes ont été conservées et transportées dans une glacière (4°C) jusqu'au laboratoire avant d'être placées au congélateur (-20°C). Les échantillons ont ensuite été lyophilisés, tamisés à 2mm, broyés finement (broyeur à billes) et conservés dans des pots en verre ambré (préalablement pyrolysés à 450°C) à température ambiante. Les tamis étaient nettoyés à l'eau puis à l'éthanol entre chaque échantillon. Une aliquote non broyée était conservée pour réaliser les caractérisations de COT.

4.3. Poissons

La collecte des poissons a été réalisée par pêche électrique par le bureau d'étude AQUASCOP. Les individus étaient anesthésiés puis euthanasiés sur le terrain. Après détermination du sexe et avoir été pesés et mesurés, les individus étaient disséqués et seuls les filets et le foie ont été conservés dans des tubes PP. Les échantillons étaient ensuite stockés dans une glacière permettant la congélation ($> 0^{\circ}\text{C}$) avant d'être placés au congélateur à -20°C après retour au laboratoire.

Les échantillons étaient ensuite lyophilisés puis broyés finement (broyeur à bille) et conservés dans des pots en verre ambré (préalablement pyrolysés à 450°C) à température ambiante. Le matériel de broyage était systématiquement nettoyé à l'eau puis essuyé à l'aide d'un papier absorbant imbibé d'éthanol entre deux échantillons. Les teneurs tissulaires en eau ont été quantifiées par la mesure de la masse avant et après lyophilisation.

5. Protocoles d'extraction

5.1. Extraction des matrices solides

Le protocole d'extraction des PFAS dans les matrices solides (*i.e.* sédiments et tissus d'organismes) se déroulait en deux étapes.

La première consistait en une extraction avec un solvant, assistée par microondes. La matrice homogénéisée était pesée (~ 1g de sédiments, ~ 200 mg de filet et ~50 mg de foie) et ajoutée dans un matras en verre puis supplémenté en EI (~ 2 ng, quantités exactes déterminées par gravimétrie). Le solvant d'extraction (10–12 mL MeOH + 250mM acétate ammonium ou MeOH + 100mM hydroxyde d'ammonium pour les sédiments et les tissus d'organismes respectivement) était ensuite ajouté dans le matras, ce dernier était ensuite fermé et placé dans le four à micro-onde Start E (Milestone SRL, Sorisole, Italie ; 35 positions au maximum). Le programme de température utilisé consistait en une montée progressive jusqu'à 70°C en 5 min puis à un maintien de cette température pendant 5 min supplémentaires avant un retour progressif à température ambiante pendant 10 min. Les extraits organiques étaient ensuite filtrés soit sur un filtre en polyéthylène préalablement rincé au MeOH, soit sur coton en fibre de verre (préalablement nettoyé au MeOH).

La seconde étape consistait en une purification sur phase solide. Les extraits filtrés étaient d'abord concentrés à 1 mL sous flux azote (45°C). Le protocole de purification est légèrement différent selon la matrice solide considérée.

Pour les sédiments, les flacons de récupération étaient disposés sous les cartouches graphite (ENVI-Carb, 200 mg, 3 mL, rincées au préalable avec 5 mL de MeOH). Les extraits étaient ensuite déposés et l'élution réalisée avec 5 mL de MeOH.

Pour les tissus d'organismes, une double purification sur phase solide échangeuse d'anions faibles (Strata X-AW, Phenomenex) / cartouche graphite (ENVI-Carb) a été utilisée. Pour éliminer les traces potentielles de PFAS, les cartouches Strata X-AW étaient d'abord rincées avec deux fois 4 mL de MeOH supplémentés par 0,2% d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 30% (NH₄OH). Elles étaient ensuite conditionnées avec 5 mL d'eau ultra-pure (EDS Pack) puis remplies à nouveau avec 5 mL d'eau ultra-pure. Les extraits (1 mL) étaient repris dans environ 50 mL d'eau ultra-pure et déposés dans des réservoirs de 75 mL en polypropylène connectés directement aux cartouches. Un débit de percolation d'environ 10 mL.min⁻¹ était maintenu par régulation du vide dans la cuve. Les cartouches étaient ensuite rincées avec 5 mL d'eau ultra-pure puis séchées sous vide pendant 1h. L'élution dans les flacons de récupération était ensuite réalisée avec positionnement d'une cartouche graphite (ENVI-Carb, 200 mg, 3 mL, rincée au préalable avec 5 mL de MeOH) en dessous de la cartouche Strata X-AW, avec passage de deux fois 4 mL de MeOH + 0.2 % de NH₄OH à 30 %.

Les extraits purifiés étaient ensuite reconcentrés à 300 µL sous flux azote (45°C) et conservés dans des flacons PP de 900 µL à -20°C jusqu'à analyse.

5.2. Extraction des eaux de tamisage

L'extraction des eaux de tamisage a été réalisée sur phase échangeuse d'anion Strata X-AW. Les phases ont été conditionnées selon le protocole décrit en §5.1, à savoir un rinçage avec un solvant organique et un conditionnement des cartouches avec de l'eau ultra-pure. Après décongélation des échantillons, 4 mL de prise d'essai était supplémenté en EI (environ 0,1 ng) et percolé à travers les cartouches Strata X-AW conditionnées. Après un rinçage avec volume de 5 mL d'eau ultra-pure, les cartouches étaient séchées sous vide pendant 1h puis l'élution était réalisée avec 2x 4 mL de MeOH + 0,2% NH₄OH. Les extraits étaient enfin reconcentrés à 100 µL sous flux azote (45°C) et conservés dans des flacons PP à -20°C jusqu'à analyse.

6. Isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$

L'analyse des rapports isotopiques sur les échantillons de poissons a été réalisée sur matrice délipidée afin d'éviter les artefacts liés aux lipides appauvries en $\delta^{13}\text{C}$ (Bodin et al. 2009). La matrice (filet) était d'abord broyée finement au broyeur à billes et déposée dans sur un filtre GF/F (0,7 μm , Whatman) préalablement pyrolysé à 450°C puis extraite avec du dichlorométhane par extraction accélérée au solvant (100°C, 100 bar). La matrice délipidée était récupérée et stockée dans des eppendorf.

La matrice était ensuite pesée dans des capsules en étain (universal soft tin containers OD : 5 mm, H :8 mm, vol : 157 μL , thermo scientific) avec une balance de précision (prise d'essai $0,2 \pm 0,1$ mg) et les rapports isotopiques étaient déterminés grâce à un ThermoFinnigan Delta V plus EA-IRMS avec une interface Conflo IV. Les échantillons sont brûlés par une « flash pyrolyse » à 1020°C dans une colonne d'oxydation (oxyde de chrome et oxyde de cobalt argenté) pour être convertis en CO_2 , H_2O et NO_x . Les gaz sont entraînés vers la colonne de réduction (cuivre) par de l'Hélium (100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 650°C) transformant les NO_x en N_2 . L'eau est piégée par du magnésium perchlorate tandis que les gaz restants sont séparés dans une colonne chromatographique (température du four 45°C) et introduits dans le spectromètre de masse IRMS. Les rapports des ions de masses 44, 45 et 46 pour $\delta^{13}\text{C}$ et 28, 29 et 30 pour $\delta^{15}\text{N}$ sont mesurés afin de déterminer les rapports isotopiques exprimés en ‰ (**Equation 1** et **Equation 2**). Les références utilisées pour déterminer sont le CO_2 gazeux calibré par rapport à l'étalon de référence USG-24 et le N_2 atmosphérique calibré par rapport à l'étalon IAEA-N2.

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{Echantillon}}{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{Référence}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

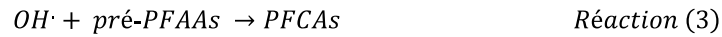
$$\delta^{15}\text{N} = \left(\frac{\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \text{Echantillon}}{\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \text{Référence}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

La justesse de mesure des rapports isotopiques a été contrôlée avant chaque série d'analyse et tous les 10–12 échantillons avec la mesure des étalons de référence USG-24 ($\delta^{13}\text{C} = -16,05 \pm 0,1$ ‰) et IAEA-N2 ($\delta^{15}\text{N} = 20,3$ ‰). Les valeurs moyennes mesurées sont de $-15,94 \pm 0,35$ (n = 18) et $20,25 \pm 0,23$ (n = 10) pour $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ respectivement.

7. Oxydation des précurseurs TOP

7.1. Principe de la méthode

La méthode TOP repose sur le principe d'oxydation de l'ensemble des pré-PFAAs en PFCAs et a été développé par Houtz et Sedlak (2012). L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'inclure les pré-PFAAs qui ne sont analysés lors de l'analyse ciblée. La réaction d'oxydation prend place en milieu aqueux par thermolyse du persulfate en condition de $\text{pH} > 12$. Sous l'effet de la chaleur, il y a formation de radicaux sulfonates par rupture homolytique du persulfate (**Réaction 1**), suivi d'une réaction avec les ions hydroxyle (OH^-) apportés par une base forte (soude par exemple) pour former des radicaux $\text{OH}\cdot$ (**Réaction 2**). En présence de ces radicaux, les pré-PFAAs sont oxydés en PFCAs (**Réaction 3**).



Le TOP est généralement précédé d'une analyse ciblée des échantillons. Le bilan de masse pour déterminer la quantité de pré-PFAAs « ciblés » et « non-identifiés » est réalisés sur la base des concentrations molaires.

Ainsi, la concentration molaire totale en pré-PFAAs ($C_{\text{pré-PFAAs totale}}$) est obtenu par différence entre les concentrations en PFCAs dans l'échantillon non-oxydé ($C_{\text{PFCAs initiale}}$) et les concentrations en PFCAs dans l'échantillon oxydé ($C_{\text{PFCAs oxydé}}$).

La part de pré-PFAAs « non-identifiés » ($C_{\text{pré-PFAAs non-identifiés}}$) est estimée selon l'équation 1 par la différence entre la $C_{\text{pré-PFAAs totale}}$ et la concentration en PFCAs générée par l'oxydation des précurseurs identifiés par l'analyse ciblée ($C_{\text{PFCa oxydation pré-PFAAs ciblé}}$).

$$C_{\text{pré-PFAAs non-identifiés}} = C_{\text{pré-PFAAs totale}} - C_{\text{PFCAs oxydation pré-PFAAs ciblé}} \quad (1)$$

Afin de connaître $C_{\text{PFCa pré-PFAAs ciblé}}$, il est nécessaire de connaître les taux de conversion par oxydation en PFCAs des précurseurs identifiés, ainsi que leur concentration dans l'échantillon non oxydé (protocole détaillé en §7.3.1).

7.2. Protocoles d'oxydation

Le TOP a été appliqué uniquement pour l'analyse des sédiments EMNAT. Le protocole d'oxydation utilisé pour les matrices solides a été adapté de Simonnet-Laprade et al. (2019).

L'oxydation devant être réalisée en milieu aqueux, les matrices solides devaient être extraites au préalable. Ainsi, l'extraction était réalisée selon le protocole d'extraction des sédiments détaillé en §5.1 avec cependant une légère modification : les EI étaient ajoutés après l'étape d'oxydation afin de ne pas être convertis en PFCAs. De ce fait, après extraction et purification des extraits sur cartouche graphite, les extraits étaient concentrés sous flux azote à 50 – 100 µL et transférés dans des bouteilles en polyéthylène haute densité (HDPE) de 125 mL. L'extrait était ensuite évaporé à sec en prenant bien soin de retirer les flacons dès l'évaporation de la dernière goutte de solvant pour limiter la perte des composés les plus volatils.

Les extraits secs étaient ensuite repris dans 100 mL d'eau ultra-pure, puis passés au bain à ultra-sons pendant 15 min pour dissolution et homogénéisation de l'extrait sec. Les réactifs (200 mM de persulfate de potassium et 500 mM de NaOH) étaient ajoutés puis les bouteilles HDPE étaient ensuite placés dans une étuve thermostatée à 85°C pendant 6h. Une fois l'oxydation terminée, les échantillons étaient refroidis dans un bain de glace, agités pour limiter la volatilisation des composés présents dans l'espace de tête, puis neutralisés à l'aide d'une solution de HCl à 3M (préparée dans l'eau ultra-pure).

Les EI étaient enfin ajoutés (environ 4 ng chacun), et les PFAS étaient extraits sur phase échangeuse d'anions faibles (similaire à l'extraction des eaux de tamisage présenté en §5.2), avec cinq rinçages supplémentaires de 5 mL d'eau ultra-pure après percolation des échantillons pour éliminer les sels présents dans le milieu réactionnel TOP. Après séchage sous vide des cartouches, les PFAS étaient élués avec 2 x 4 mL de MeOH + 0,2% NH₄OH.

La quantité de réactifs (persulfate de potassium et NaOH) a été augmentée (cf. §7.3.1) suite à la modification du solvant d'extraction (acétate d'ammonium) et aux performances d'oxydation des tests réalisés sans matrices.

7.3. Performance d'oxydation

7.3.1. Taux de conversion

Avant application sur matrice réelle, les performances d'oxydation ont été évaluées de deux façons : oxydation des précurseurs dans l'eau ultra-pure et oxydation des précurseurs en présence du solvant d'extraction (MeOH + 250 mM CH₃COONH₄).

Les performances d'oxydation ont été évaluées dans un premier temps en triplicata dans l'eau ultra-pure pour les PFAS suivants : le 8:2 FTSA, le FOSA et le 6:2 FTAB. Pour chaque pré-PFAA, quatre échantillons 100 mL d'eau ultra-pure étaient dopés avec à une concentration d'environ 50 ng.L⁻¹. Un échantillon était conservé pour caractériser la concentration initiale en pré-PFAA, les trois autres subissant le protocole d'oxydation :

- Ajout des réactifs (150 mM persulfate de potassium, 60 mM NaOH)
- Oxydation 6h à 85°C
- Refroidissement bain de glace, agitation et neutralisation avec une solution HCl à 3M
- Ajout des EI (4 ng) et extraction Strata X-AW avec cinq rinçages supplémentaires à l'eau ultra-pure
- Séchage sous vide et élution avec 2 x 4 mL de MeOH + 0,2% NH₄OH

Dans un second temps, les performances d'oxydation ont été évaluées dans le solvant d'extraction et avec augmentation de la quantité initiale en oxydant : 200 mM persulfate de potassium et 500 mM NaOH. En effet, suite à l'extraction avec MeOH + 250 mM CH₃COONH₄, une quantité résiduelle importante d'acétate d'ammonium est présente dans les extraits et va consommer une partie des réactifs, pouvant mener à l'oxydation incomplète des pré-PFAAs.

Pour chaque pré-PFAA, quatre flacons contenant 12 mL de solvant MeOH + 250 mM CH₃COONH₄ étaient dopés à une concentration d'environ 50 ng.L⁻¹. Le solvant était ensuite évaporé sous flux azote (45°C), transféré dans les bouteilles HDPE (rinçage des flacons avec MeOH), évaporé à sec et repris dans 100 mL d'eau ultra-pure. Un flacon était conservé pour déterminer les concentrations initiales en pré-PFAA, les trois autres subissant le reste de la procédure d'oxydation détaillée au §7.2.

Les taux de conversion ont été calculés selon l'équation 2 :

$$\%Conversion\ PFCA_n = C_{PFCA_n} / C_{pré-PFAA\ avant\ oxydation} \quad (2)$$

Avec %Conversion PFCA_n le taux de conversion du pré-PFAA considéré en PFCA de longueur de chaîne n (e.g. taux de conversion du FOSA en PFOA), C_{PFCA_n} la concentration molaire après oxydation en PFCA de longueur de chaîne n et C_{pré-PFAA avant oxydation} la concentration molaire du précurseur considéré avant oxydation.

Une différence dans les profils de conversion entre les tests effectués sur eau ultra-pure dopée et les tests effectués sur solvant a été observée pour certains pré-PFAAs (**Figure 13**). Il semblerait ainsi que le milieu réactionnel de départ ait une influence sur l'oxydation des pré-PFAA et les produits formés, avec un décalage vers la production de PFCAs à chaîne courte.

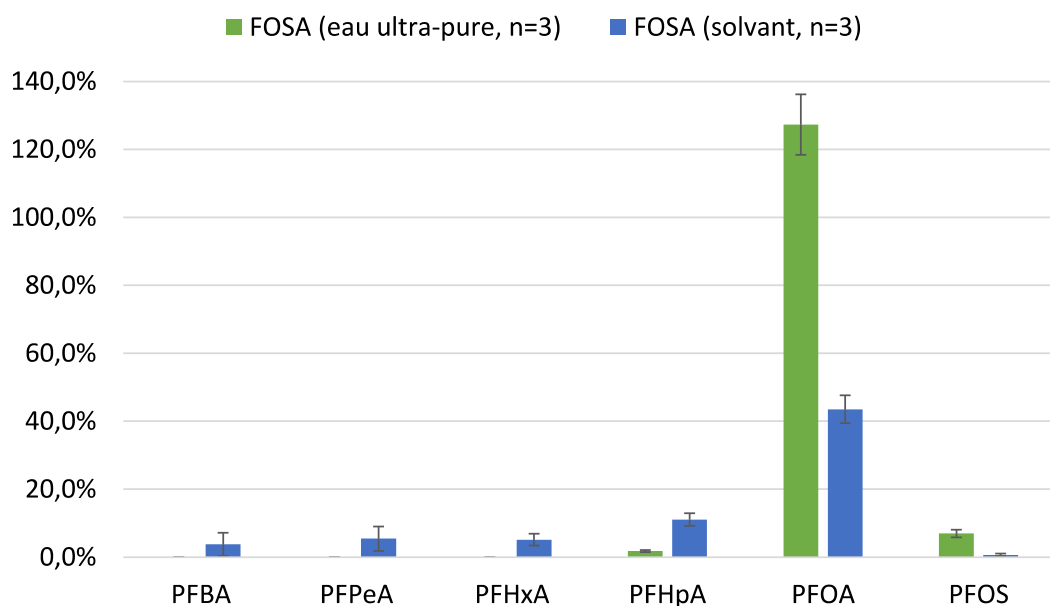


Figure 13. Taux de conversion en PFCAs du FOSA effectué sur eau ultra-pure et sur solvant dopé.

Ainsi, l'ensemble des taux de conversion a été déterminé sur solvant d'extraction dopé, avec une augmentation de la quantité initiale en réactif d'oxydation telle que décrite dans le protocole §7.2. Les

Chapitre II : Matériels et Méthodes

taux de conversion (**Tableau 5**) ont été déterminés pour le 6:2 FTSA, 8:2 FTSA, 10:2 FTSA, FOSAA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA, FOSA, 6:2 FTAB et 8:2 FTAB.

Tableau 5. Taux de conversion (en %, moyenne \pm écart-type) des pré-PFAA déterminés sur solvant dopé (n=5). *Taux de conversion n=4. Le bilan de masse correspond à la somme des taux de conversion. Une légère fraction non oxydée a été observée pour le 8:2 FTSA.

	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFOS	Bilan de masse
6:2 FTSA	16,3 \pm 2,4	25,8 \pm 3,3	4,3 \pm 1,0	-	-	-	-	-	47,3 \pm 6,8
8:2 FTSA	9,1 \pm 1,5	12,2 \pm 1,5	13,1 \pm 0,6	18,6 \pm 1,0	4,7 \pm 0,3	-	-	-	58,1 \pm 2,2
10:2 FTSA	2,6 \pm 2,5	2,9 \pm 3,0	4,7 \pm 1,9	7,5 \pm 1,9	8,3 \pm 1,7	18,6 \pm 4,2	7,5 \pm 1,9	-	52,1 \pm 11,5
FOSAA	1,3 \pm 1,3	2,6 \pm 2,5	2,7 \pm 2,1	10,7 \pm 1,0	28,6 \pm 2,8	-	-	1,0 \pm 0,1	47,3 \pm 3,8
N-MeFOSAA	4,2 \pm 1,3	4,4 \pm 2,5	5,2 \pm 1,5	14,8 \pm 2,9	17,9 \pm 4,3	-	-	0,6 \pm 0,4	47,5 \pm 10,6
N-EtFOSAA	3,5 \pm 0,8	3,8 \pm 2,3	4,7 \pm 1,0	13,7 \pm 0,7	20,7 \pm 4,5	-	-	0,9 \pm 0,2	47,6 \pm 8,0
FOSA	3,7 \pm 3,4	5,4 \pm 3,6	5,2 \pm 1,7	11,1 \pm 1,9	43,5 \pm 4,1	-	-	0,6 \pm 0,4	69,9 \pm 4,7
6:2 FTAB	7,3 \pm 1,2	8,7 \pm 1,6	1,5 \pm 0,7	-	-	-	-	-	17,7 \pm 3,1
8:2 FTAB*	9,6 \pm 2,9	13,2 \pm 5,3	10,0 \pm 1,8	11,3 \pm 1,0	2,7 \pm 0,5	-	-	-	47,1 \pm 10,3

La méthode développée a permis l'oxydation complète des pré-PFAAs ciblés, à l'exception d'une très faible fraction pour le 8:2 FTSA et le 10:2 FTSA. Les bilans de masse déterminés sont plus faibles, particulièrement pour le 6:2 FTAB, que ceux reportés ailleurs et systématiquement déterminés sur eau ultra-pure dopée (Houtz and Sedlak 2012; Martin et al. 2019; Simonnet-Laprade et al. 2019). Ces études ont donc pu avoir des artéfacts sur échantillons réels, probablement plus faibles par l'utilisation d'espèces plus volatiles (*e.g.* NH₄OH) sans le savoir. La différence dans les profils de conversion provient donc probablement de la méthode adoptée, qui provoque la formation de PFCAs à chaîne plus courte, non analysés dans ce travail et qui nécessitent le développement de méthodes spécifiques (Janda et al. 2019).

La méthode retenue va donc sous-estimer la formation de PFCAs et donc la quantité de pré-PFAA non identifiée. En revanche, la méthode d'extraction utilisée est plus exhaustive et permet l'extraction de nombreux PFAS dont les composés zwitterioniques et probablement les composés cationiques. Nous avons donc ici fait un compromis entre performances d'extraction et oxydation des pré-PFAAs.

7.3.2. Stabilité des produits

La stabilité des produits formés lors de l'oxydation (*i.e.* les PFCAs et PFSAs) a été évaluée sur solvant dopé lors de chaque séries d'analyse. Sur le même modèle que la détermination des taux de conversion, un échantillon de 12 mL de MeOH + 250 mM acétate d'ammonium était dopé avec une solution contenant l'ensemble des acides perfluorés (concentration finale 10 ng.L⁻¹) et subissait l'ensemble du protocole d'oxydation. Les résultats sont présentés en **Figure 14**.

Une diminution des concentrations mesurées après oxydation pour les acides perfluorés à chaîne longue a été observée. Cette diminution systématique est potentiellement liée à une adsorption de ces PFAS aux flacons HDPE. Des facteurs correctifs ont été calculés et utilisés sur les concentrations déterminées après oxydation du PFDoDA, PFTrDA et PFTeDA pour prendre en compte la perte observée (**Tableau 6**).

Tableau 6. Facteur correctifs des quantités générés après oxydation en PFCAs

PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTrDA	PFTeDA
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,23	1,47	1,58	1,62

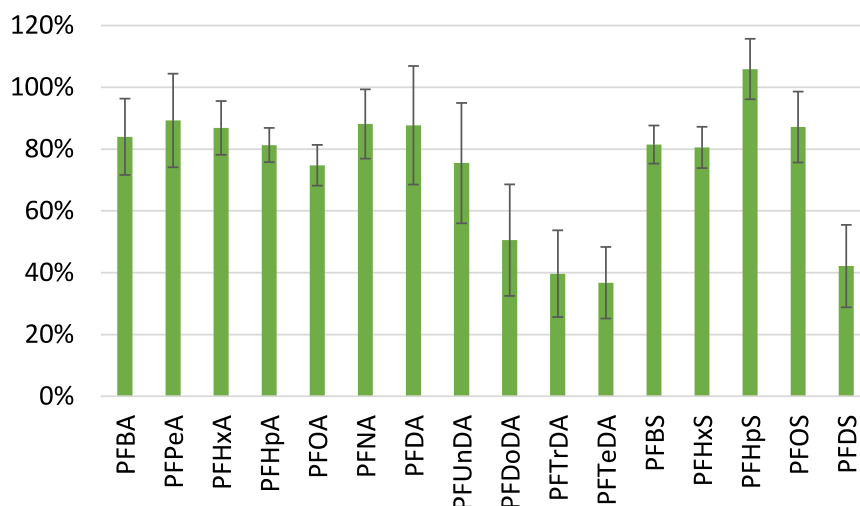


Figure 14. Stabilité des PFAAs après oxydation (n=7). Les pourcentages correspondent au rapport de la concentration mesurée sur la concentration théorique.

7.3.3. Performances sur mélange

L'oxydation complète des précurseurs, ainsi que la bonne application des taux de conversion déterminés expérimentalement ont été vérifiés pour chaque série d'oxydation sur un mélange contenant le 10:2 FTSA, le FOSA, le N-EtFOSAA et le 6:2 FTAB. Un échantillon de solvant était supplémenté par une solution mélange à une concentration finale d'environ 10 ng.L⁻¹ et préparé selon le protocole d'oxydation. L'oxydation totale des pré-PFAAs était vérifiée et les taux de conversion appliqués afin de vérifier le bilan de masse. Les résultats de ces contrôles (n=7) sont présentés en **Figure 15**.

Telle qu'observé lors de la détermination des taux de conversion, une faible fraction non oxydée de 10:2 FTSA était systématiquement mesurée (~ 5%). Les taux de conversion utilisés permettaient d'expliquer la formation des acides perfluorés formés après oxydation.

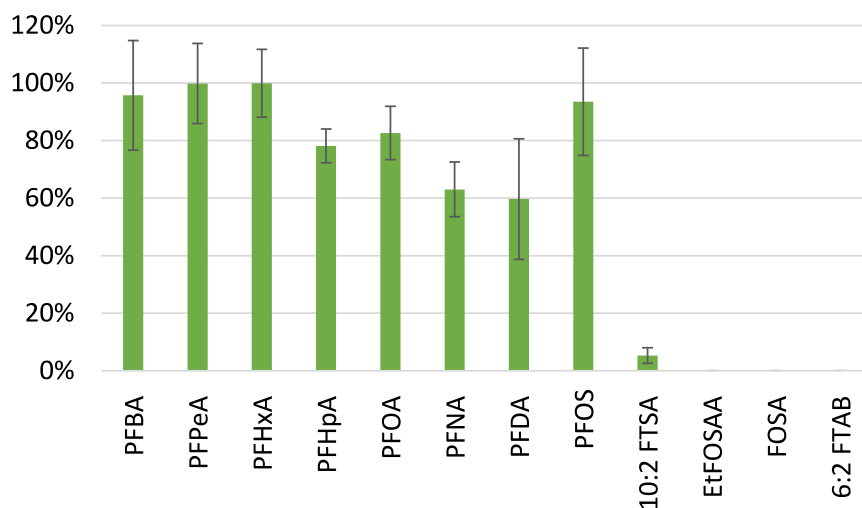


Figure 15. Bilan de masse (en %) de l'oxydation du mélange de pré-PFAAs (n=7).

7.4. Validation sur matrice solide

La méthode TOP a été appliquée sur trois sédiments test avec des teneurs en carbone organique contrastées (%TOC) et réalisée en triplicata. L'objectif était de vérifier que l'oxydation complète des pré-PFAAs identifiés par l'analyse ciblée était possible dans les conditions retenues et sur des sédiments avec des caractéristiques physico-chimiques contrastées (**Figure 16**). Seuls les 8:2 FTSA et 10:2 FTSA présentaient de faibles proportions de fraction non-oxydée en cohérence avec les résultats obtenus en l'absence d'extrait de sédiments ; le reste des précurseurs identifiés lors de l'analyse ciblée étaient entièrement oxydés sur une large gamme de taux de carbone organique.

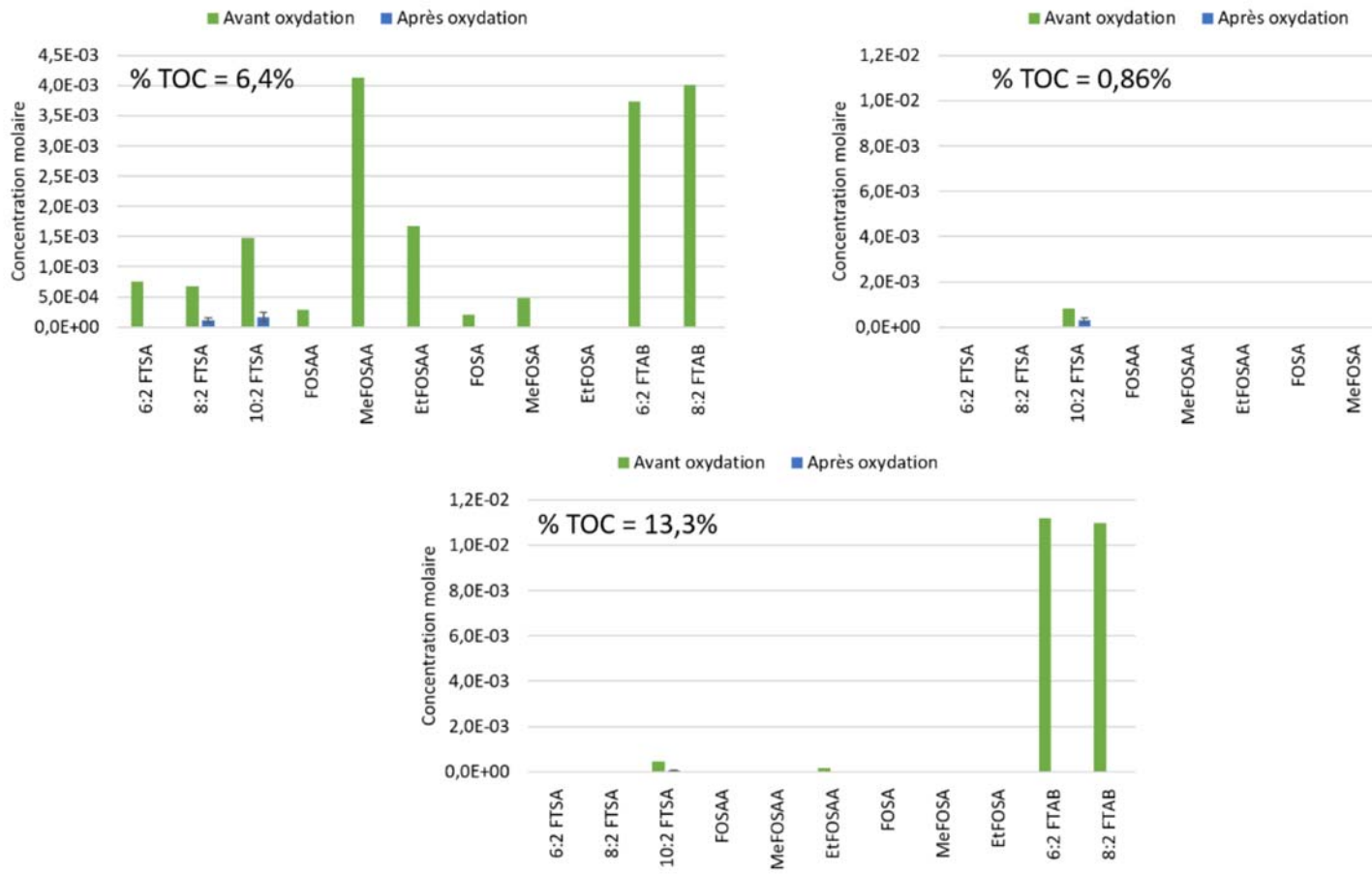


Figure 16. Concentration molaire avant (n=1) et après oxydation (n=3) des pré-PFAAs identifiés par analyse ciblée sur trois sédiments de carbone organique contrastés

8. Méthode d'analyse

8.1. Paramètres chromatographiques

L'analyse des PFAS a systématiquement été réalisée par chromatographie liquide couplée avec la spectrométrie de masse en tandem, avec une interface d'ionisation électrospray (LC-ESI-MSⁿ). C'est la technique la plus couramment utilisée pour les études de contamination des PFAS dans les matrices environnementales. La méthode avait déjà été développée par l'équipe LPTC de l'UMR 5805 EPOC sur un système LC Agilent 1200 couplé à un spectromètre de masse Agilent 6495 triple quadripôle avec une interface Agilent Jet Stream ESI (Agilent Technologies, Massy, France). Les paramètres de la méthode chromatographique sont donnés en **Tableau 7**. Les analytes étaient séparés sur une colonne analytique Agilent Zorbax Eclipse Plus C₁₈ (100 × 2,1 mm, dp = 1,8 μm) en jouant sur leur rétention avec les affinités entre la phase mobile et la phase stationnaire par modification des proportions entre la phase aqueuse et la phase organique de cette première.

Tableau 7. Paramètres de la méthode de chromatographie liquide

Passeur Automatique			
Vitesse de chargement	100 μL.min ⁻¹		
Vitesse d'éjection	100 μL.min ⁻¹		
Volume d'injection	5 μL		
Rinçage de l'aiguille	20 s à l'ACN (puits d'aiguille)		
Pompe binaire			
Pression maximale admise	1100 bars		
Composition de la phase aqueuse (voie A)	Eau EDS-Pack + 2 mM acétate d'ammonium		
Composition de la phase organique (voie B)	ACN/Eau EDS-Pack (95/5) (v/v) + 2 mM acétate d'ammonium		
Colonne analytique			
Température du four	35°C		
Pré-colonne	Agilent Poroshell 120 SB C ₁₈ (5 × 2,1 mm, dp = 2,7 μm)		
Colonne analytique	Agilent Zorbax Eclipse Plus C ₁₈ (100 × 2,1 mm, dp = 1,8 μm)		
Gradient d'élution			
Temps (min)	A (%)	B (%)	Débit (mL.min ⁻¹)
0,00	80,0	20,0	0,500
1,00	80,0	20,0	0,500
8,40	27,5	72,5	0,500
9,90	0,0	100,0	0,500
11,90	0,0	100,0	0,500
12,20	80,0	20,0	0,500
16,00	80,0	20,0	0,500

Des précautions pour limiter les problèmes de contamination croisée et l'apport de PFAS par le système chromatographique ont été prises. Un pré-filtre était monté entre le système d'injection et la colonne analytique pour retenir les microparticules potentiellement injectées avec l'échantillon et ainsi éviter le colmatage du système ; il était changé avant chaque nouvelle séquence d'analyse. Entre deux injections d'extraits d'échantillons (volume injection de 5 μL), l'aiguille du passeur automatique était rincée avec de l'acétonitrile (ACN). De plus, une colonne Zorbax SB C_{18} ($30 \times 2,1 \text{ mm}$, $d_p = 2,7 \mu\text{m}$) était placée à la sortie de la chambre de mélange des phases aqueuse et organique pour retenir et retarder les traces potentielles de PFAS présentes dans les phases mobiles. Le bon fonctionnement du système chromatographique était vérifié par le contrôle de la courbe de pression avant et après chaque séquence (absence de surpression).

8.2. Paramètres de l'analyseur

Afin d'être détectés et quantifiés après séparation, les analytes (dans le cas de ces travaux les PFAS) doivent être ionisés avant leur introduction dans l'analyseur (spectromètre de masse). L'interface entre la LC et l'analyseur était assuré par une source ESI. Après séparation dans la colonne analytique, le mélange phase mobile / analyte est envoyé vers la source ESI et passe dans un champ électrique ($> 3 \text{ kV}$). Sous l'effet de ce champ électrique, des gouttelettes chargées se forment. L'évaporation complète du solvant des gouttelettes est réalisée par un gaz de nébulisation (N_2) porté à haute température (350°C) à contre-courant avec un débit de $12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. L'évaporation du solvant provoque la formation d'ions chargés qui sont dirigés vers le spectromètre de masse par un jeu de courant. Dans le cadre de ce travail, la source a été utilisée avec un changement de polarité rapide entre mode négatif et mode positif afin de pouvoir transférer vers le spectromètre de masse à la fois les PFAS anioniques et les PFAS zwitterioniques pour lesquels le mode d'ionisation positif a été sélectionné.

Au sein de l'analyseur de masse, les ions « parents » sont filtrés dans le premier quadripôle (quatre électrodes parallèles) selon le rapport masse sur charge (m/z). Ce filtre est réalisé par l'action d'un champ électrique induit par un jeu de tension appliqué entre les paires d'électrodes de polarité opposées. Les ions qui ont une trajectoire stable sur la gamme de tension appliquée pourront être détectés. Après ce premier filtre, les ions parents stables sont dirigés vers la chambre de collision dans laquelle une fragmentation par collision énergétique est réalisée pour former des ions fils. L'énergie de collision est optimisée pour chaque ion parent sélectionné. Un troisième quadripôle est utilisé pour sélectionner les ions fils d'intérêt, choisis généralement parmi les fragments les plus abondants, avec une préférence pour les fragments de m/z élevés. Dès que possible, deux transitions ion parent \rightarrow ion fils étaient utilisées, l'une servant de transition de quantification (T_Q), l'autre de transition dite de confirmation (T_C). Enfin, la détection est réalisée par la collision des ions sur une dynode, ce qui provoque la libération d'électrons qui sont dirigés par un amplificateur de signal. Le signal observé prend la forme d'un pic

chromatographique qui représente la réponse en fonction du temps ; les ions d'une même charge m/z ont un parcours différent dans la colonne de séparation et donc sont dirigés vers l'analyseur sur plusieurs secondes. Les paramètres utilisés dans le cadre de ces travaux sont reportés dans le **Tableau 8**. La résolution du premier quadripôle était réglée sur « wide » (résolution 1,2 unité de masse) tandis que le second était réglé sur « unit » (résolution 0,7 unité de masse).

Tableau 8. Paramètres d'acquisition MS/MS des PFAS natifs. *ESI mode positif.

PFAS	Transition de quantification (T _Q) m/z	Energie de collision (T _Q) (V)	Transition de confirmation (T _C) m/z	Energie de collision (T _C) (V)	Fragmenteur (V)	Temps de rétention (min)
PFBA	213,0 → 168,9	4	-	-	380	1,0
PFPeA	263,0 → 218,9	2	-	-	380	2,5
PFHxA	313,0 → 268,9	2	313,0 → 118,9	12	380	4,5
PFHpA	363,0 → 318,9	2	363,0 → 168,9	8	380	5,4
PFOA	413,0 → 368,9	4	413,0 → 168,9	12	380	6,1
PFNA	463,0 → 418,9	4	463,0 → 218,9	12	380	6,7
PFDA	513,0 → 468,9	4	513,0 → 268,9	16	380	7,2
PFUnDA	563,0 → 518,9	4	563,0 → 268,9	16	380	7,7
PFDoDA	613,0 → 568,9	4	613,0 → 168,9	24	380	8,3
PFTrDA	663,0 → 618,9	4	663,0 → 369,0	13	380	8,8
PFTeDA	712,9 → 668,8	8	712,9 → 419	13	380	9,3
PFBS	298,9 → 98,9	28	298,9 → 79,9	36	380	4,5
PFHxS	389,9 → 98,9	40	398,9 → 79,9	52	380	6,3
PFHpS	448,9 → 98,9	44	448,9 → 79,9	56	380	7,0
PFOS	498,9 → 98,9	44	498,9 → 79,9	60	380	7,5
PFDS	598,9 → 98,9	56	598,9 → 79,9	76	380	8,6
FOSA	497,9 → 219,0	25	497,9 → 77,9	26	380	9,5
N-MeFOSA	512,0 → 218,9	24	512,0 → 168,9	28	380	10,7
N-EtFOSA	526,0 → 218,9	24	526,0 → 168,9	28	380	11,0
FOSAA	556,0 → 497,9	25	556,0 → 418,9	25	380	7,1
N-MeFOSAA	570,0 → 511,8	16	570,8 → 418,8	16	380	7,4
N-EtFOSAA	584,0 → 525,8	16	584,0 → 418,8	16	380	7,6
4:2 FTSA	327,0 → 306,9	20	327,0 → 80,5	36	380	4,2
6:2 FTSA	427,0 → 406,8	20	427,0 → 79,9	48	380	5,8
8:2 FTSA	527,0 → 506,9	28	527,0 → 80,9	64	380	7,0
10:2 FTSA	627,0 → 606,9	36	627,0 → 81,0	60	380	8,0
6:2 diPAP	789,0 → 442,9	12	789,0 → 97,0	32	380	8,8
8:2 diPAP	989,0 → 542,9	20	989,0 → 97,0	40	380	10,6
6:2 FTAB*	571,1 → 104,1	28	571,1 → 58,1	52	380	6,7
8:2 FTAB*	671,1 → 104,0	36	671,1 → 58,1	56	380	8,0
ADONA	377,0 → 251,0	4	377,0 → 85,0	28	380	5,7
HFPO-DA	285,0 → 185,0	12	285,0 → 169,0	4	380	4,9
6:2 Cl-PFESA	530,9 → 351,0	24	530,9 → 83,0	28	380	7,9
8:2 Cl-PFESA	630,9 → 450,9	28	630,9 → 83,0	32	380	9,0
PFECHS	461,0 → 381,0	28	-	-	380	6,9
5:3 FTCA	341,0 → 237,0	8	341,0 → 217,0	24	380	5,5

8.3. Méthode de quantification

La quantification des PFAS a été réalisée par la méthode de l'étalonnage interne par dilution isotopique. Des composés de référence non présents initialement dans les échantillons, généralement des composés marqués par des isotopes stables (^{13}C , D), sont ajoutés le plus souvent en début de la procédure analytique. Ces composés marqués présentent une structure et des propriétés physico-chimiques très proches de celles des analytes, et ont tendance à se comporter de la même façon permettant ainsi de compenser les pertes potentielles provoquées lors des différentes étapes de préparation. Les étalons internes utilisés dans ces travaux ainsi que les paramètres d'acquisition associés sont détaillés dans le **Tableau 9**.

La quantification a été réalisée par le logiciel MassHunter de Agilent et reposait sur la détermination du coefficient de réponse relative $K_{X/EI}$. Ce coefficient est calculé selon **l'équation 3** :

$$K_{X/EI} = (A_{EI}/A_X) \times (C_X/C_{EI}) \quad (3)$$

Où A_{EI} et A_X sont les réponses de l'étalon interne et de son composé natif respectivement et C_{EI} et C_X sont les concentrations de l'étalon interne et de son composé natif respectivement. Le $K_{X/EI}$ était déterminé pour chaque série d'analyse en utilisant une droite d'étalonnage (inverse de la pente de la droite $A_X/A_{EI} = f(C_X/C_{EI})$), excepté pour les FTSA qui présentaient une courbe de réponse suivant un modèle quadratique, avec une concentration en EI fixe (20 pg.mL^{-1}) et une concentration croissante en natifs allant de 2 à 100 pg.mL^{-1} . Les modèles d'étalonnage étaient forcés à l'origine à l'exception du PFPeA. Les coefficients de corrélations étaient systématiquement supérieurs à 0,95.

Tableau 9. Liste des EI, de leurs paramètres d'acquisition MSMS et des natifs associés.

Etalons internes	PFAS associé(s)	Transition m/z	Energie de collision (V)	Fragm (V)
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFBA	PFBA	217,0 → 172,0	4	380
[3,4,5- ¹³ C ₃] PFPeA	PFPeA	266,0 → 222,0	2	380
[1,2- ¹³ C ₂] PFHxA	PFHxA ; HFPO-DA	314,9 → 269,9	2	380
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFHpA	PFHpA ; 5:3 FTCA ; ADONA	367,0 → 322,0	2	380
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFOA	PFOA	416,9 → 371,9	4	380
[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅] PFNA	PFNA	468,0 → 423,0	4	380
[1,2- ¹³ C ₂] PFDA	PFDA	514,9 → 469,9	4	380
[1,2- ¹³ C ₂] PFUnDA	PFUnDA	565,0 → 520,0	4	380
[1,2- ¹³ C ₂] PFDoDA	PFDoDA ; PFTrDA	615,0 → 570,0	4	380
[1,2- ¹³ C ₂] PFTeDA	PFTeDA	715,0 → 670,0	8	380
[2,3,4- ¹³ C ₃] PFBS	PFBS	301,9 → 98,9	28	380
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFHxS	PFHxS	402,0 → 79,9	52	380
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFOS	PFOS ; 6:2 FTAB ; 8:2 FTAB ; PFECHS ; PFHpS ; PFDS ; 6:2 CI-PFESA	502,9 → 79,9	60	380
[1,2- ¹³ C ₂] 6:2 FTSA	4:2 FTSA ; 6:2 FTSA	429,0 → 409,0	20	380
[1,2- ¹³ C ₂] 8:2 FTSA	8:2 FTSA ; 10:2 FTSA	529,0 → 509,0	28	380
[¹³ C ₈] FOSA	FOSA	505,8 → 77,9	36	380
D ₃ -N-MeFOSA	N-MeFOSA, N-EtFOSA	514,9 → 168,9	28	380
D ₃ -N-MeFOSAA	N-MeFOSAA, FOSAA, N-EtFOSAA	573,0 → 418,8	16	380
bis[1,2- ¹³ C ₂] 6:2 diPAP	6:2 diPAP	793,0 → 97,0	32	380
bis[1,2- ¹³ C ₂] 8:2 diPAP	8:2 diPAP	993,0 → 545,0	20	380

9. Contrôles qualité

De manière à garantir la qualité et la fiabilité des résultats générés lors des analyses, de nombreux contrôles de qualité ont été effectués systématiquement. Ces contrôles concernent la partie instrumentale (LC-MS/MS) et le protocole de préparation des échantillons.

9.1. Blancs instrumentaux

La vérification de l'absence de contamination du système analytique a été réalisée pour chaque série analytique. Des blancs instrumentaux (n=3) correspondant à l'injection de solvant (MeOH) étaient analysés avec la méthode utilisée pour les PFAS. Les résultats générés étaient étudiés pour vérifier l'absence de signal liés aux PFAS. En cas de présence de PFAS dans le système, l'analyse en l'absence d'injection était réalisée pour vérifier la provenance de la contamination (phase mobile ou alors système d'injection). Selon la source, la phase mobile pouvait être refaite, ou bien le système d'injection nettoyé avec un programme utilisant des solvants à forte force éluante.

Lors de ces travaux, du PFBA a été retrouvé dans les blancs instrumentaux de deux machines différentes : une LC Agilent 1200 couplé à un spectromètre de masse Agilent 6490 et une LC Agilent 1200 couplé à un spectromètre de masse Agilent 6495. L'aire des signaux pouvait varier d'un facteur 10 et était erratique d'une série à l'autre. La source de cette contamination serait une ancienne utilisation du PFBA dans les phases mobiles utilisées pour d'autres programmes de recherche. Les différentes maintenances n'ont pas permis d'éliminer cette contamination. In fine, un autre appareil a été utilisé pour ces travaux : LC Agilent 1200 couplé à un spectromètre de masse Agilent 6495 (identifié au laboratoire comme étant le 6495B). Aucun problème de PFBA dans les blancs instrumentaux n'a été observé sur ce deuxième appareil.

L'absence de contamination croisée était vérifiée avec l'injection régulière (tous les 15 échantillons environ) de blancs instrumentaux. L'absence de détection de PFAS et d'EI dans ces échantillons au cours de l'ensemble des séquences confirmait l'absence de contamination croisée.

9.2. Limites instrumentales

Pour vérifier les bonnes performances du système instrumental pour l'analyse ultra-trace des PFAS, une solution contenant les PFAS natifs préparée dans le MeOH à une concentration d'environ $0,4 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ était injectée après les blancs instrumentaux. Le signal obtenu pour chaque transition de quantification d'un nombre restreint de composés était analysé afin de déterminer les limites de quantification instrumentales (LOQ_i) en quantité injectée. Ces limites sont déterminées à partir du rapport de la concentration du PFAS considéré sur le rapport signal sur bruit (S/N). Le S/N est déterminé par le rapport des hauteurs de pic du signal correspondant à la transition étudiée sur la hauteur du signal de la ligne de base qui correspond au bruit de fond. Les LOQ_i correspondaient à 10 fois le rapport concentration sur S/N. Ces limites étaient comprises entre 2 fg et 0,5 pg injectés. Une carte de contrôle a été établie et était complétée avant chaque séquence d'analyse.

9.3. Blancs procédures

L'analyse ultra-trace requiert de pouvoir discerner les concentrations mesurées réellement dans les échantillons de celles pouvant être apportées lors de la préparation des échantillons. Elle a été évaluée par l'analyse de blancs de procédures, préparés lors de chaque série analytique en même temps que les échantillons. Ainsi, les blancs réalisés pour l'analyse des matrices solides étaient composés du solvant d'extraction supplémenté en EI, et ceux réalisés pour l'analyser des eaux de tamisage étaient constitués d'eau ultra-pure supplémentée en EI. De même, les blancs des séries TOP des sédiments correspondaient à du solvant d'extraction, les EI étant cependant ajoutés après oxydation.

Un problème de contamination au 6:2 diPAP a été rencontré lors de ces travaux de thèse (**Figure 17**). La source a été identifiée comme étant le matériel de filtration utilisé initialement à savoir un réservoir en polyéthylène, réutilisable et nettoyé au lave-vaisselle, dans lequel était déposé un fritté en polyéthylène à usage unique. Ce matériel de filtration a donc été remplacé par l'utilisation de verrerie (entonnoirs en verre pyrolysé au préalable) coton en fibre de verre nettoyé au MeOH avant utilisation par ultrasons.

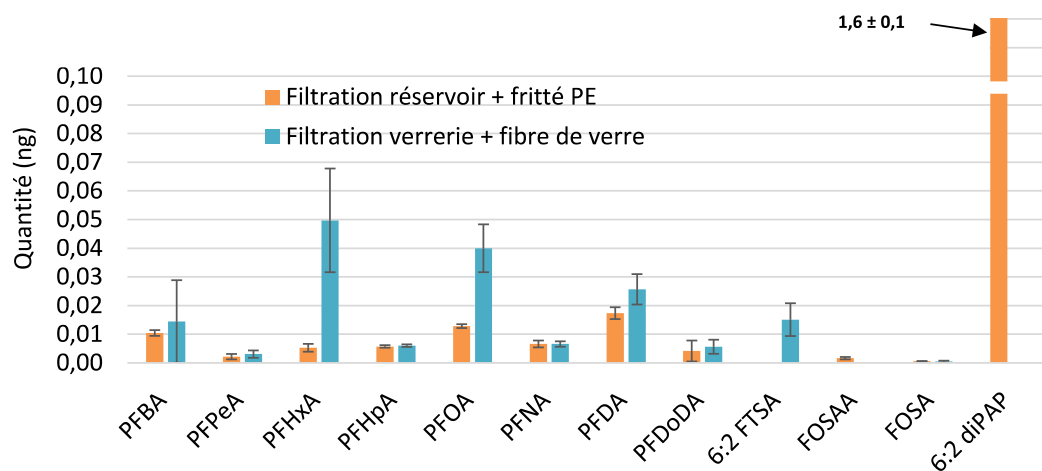


Figure 17. Quantité en PFAS (en ng) mesuré dans les blancs de protocole (n = 3) réalisé avec deux modes de filtration différents

Outre la quantité importante de 6:2 diPAP mesurée dans ces travaux, des traces de PFCAs étaient fréquemment détectées (**Tableau 10**). Les concentrations mesurées dans les échantillons réels étaient systématiquement corrigées par la valeur moyenne des blancs de la série analytique. Les résultats des blancs associés aux différents travaux sont inclus dans les annexes des chapitres concernés.

Tableau 10. Quantités en PFAS (ng) dans les blancs protocoles des différentes procédures analytiques utilisées dans ces travaux (

	MeOH + 250 mM CH ₃ COONH ₄ Analyse ciblée (n = 33)			MeOH + 100 mM NaOH Analyse ciblée (n = 18)			MeOH + 250 mM TOP (n =	
	Fréquence détection (%)	min-max	Moyenne ± écart-type	Fréquence détection (%)	min-max	Moyenne ± écart-type	Fréquence détection (%)	min-max
PFBA	64	0,00-0,14	0,03 ± 0,03	nd	nd	nd	93	0,00-0,22
PFPeA	42	0,00-0,01	0,03 ± 0,03	nd	nd	nd	100	0,02-0,34
PFHxA	27	0,00-0,08	0,002 ± 0,003	89	0,00-0,02	0,01 ± 0,01	96	0,00-0,16
PFHpA	45	0,00-0,01	0,02 ± 0,03	89	0,00-0,01	0,002 ± 0,001	100	0,01-0,04
PFOA	45	0,00-0,07	0,003 ± 0,004	100	0,09-0,16	0,11 ± 0,02	100	0,02-0,10
PFNA	30	0,00-0,01	0,002 ± 0,004	89	0,00-0,02	0,01 ± 0,01	89	0,00-0,02
PFDA	100	0,01-0,03	0,03 ± 0,02	100	0,03-0,08	0,03 ± 0,01	19	0,00-0,07
PFUnDA	48	0,00-0,01	0,002 ± 0,003	0	nd	nd	11	0,00-0,12
PFDoDA	39	0,00-0,01	0,01 ± 0,01	0	nd	nd	37	0,00-0,13
6:2 FTSA	27	0,00-0,01	0,01 ± 0,01	0	nd	nd	0	nd
FOSA	18	0,000-0,001	0,002 ± 0,003	50	0,00-0,02	0,01 ± 0,04	0	nd
6:2 diPAP	36	0,00-4,00	0,44 ± 0,86	100	0,31-1,97	1,04 ± 0,45	100	0,02-0,67
8:2 diPAP	9	0,00-0,34	0,03 ± 0,09	0	nd	nd	0	nd

9.4. Limites de détection et de quantification

Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) ont été calculées selon plusieurs méthodes en fonction de plusieurs scénarios.

Si l'analyte était quantifié dans les blancs de protocole, la LOD (ou limite de « reporting », le premier terme ayant été adopté dans ces travaux) était déterminée comme :

$$LOD = S_{\text{blanc}} * t_{n-1, 0,95}$$

avec S_{blanc} l'écart-type des concentrations mesurées dans les blancs, t le coefficient de Student au niveau de risque de 5 % pour un nombre de degré de liberté $n-1$ avec n le nombre de répliques de blanc (Muir and Sverko 2006)

En cas d'absence de l'analyte dans les blancs de protocole et si l'analyte était détecté dans les échantillons, la LOD était comme étant la concentration la plus faible permettant d'obtenir un $S/N = 3$.

Sinon, une matrice dopée (1 ng.g^{-1}) était utilisée pour estimer la concentration la plus faible permettant d'obtenir $S/N = 3$.

Dans le cas de plusieurs séries analytiques avec plusieurs valeurs de LOD calculées, la valeur la plus haute était choisie. La LOQ était ensuite dérivée de la LOD comme étant $LOQ = 10/3 * LOD$.

9.5. Rendements

Les taux de récupération des PFAS lors du protocole analytique ont été déterminés sur matrices dopés (sédiments et tissus d'organismes) avec les EI ajoutés avant analyse par LC-MS/MS.

Un travail de développement méthodologique a été effectué dans le cadre de l'ajout des PFAS zwitterioniques (*i.e.* FTABs) à la liste des composés suivis. Ce travail concernait l'optimisation du solvant d'extraction. Se basant sur les données disponibles dans la littérature sur l'extraction des PFAS zwitterioniques dans les matrices solides (Barzen-Hanson et al. 2017; Munoz et al. 2018), une prospection des performances sur sédiments dopé (5 ng.g^{-1} poids sec (PS)) avec les solvants MeOH + acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), MeOH + hydroxyde de sodium (NaOH) et MeOH + acide chlorhydrique (HCl), et sur tissus d'organisme avec les solvant MeOH + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ et MeOH + NaOH a été effectuée. Les performances ont été comparées par rapport à celles obtenues par la méthode de routine développée au laboratoire (uniquement pour les sédiments) et utilisant le solvant MeOH + 0,2% NH_4OH (Simonnet-Laprade et al. 2019). L'extraction avec le MeOH + HCl provoquait la formation d'un précipité lors de la neutralisation ainsi qu'une extinction de signal sur les PFCAs à chaîne courte ($\text{C}_4\text{--}\text{C}_5$) et n'a donc pas été conservée. Les performances obtenues lors des tests avec les différents solvants sur sédiments et sur tissus d'organismes (muscle de sole commune) sont reportées en **Figure 18**.



Figure 18. Rendements moyens (en %) obtenus avec différents solvant d'extraction. Méthode 1 = MeOH + 0,2% NH₄OH ; Méthode 2 = MeOH + 100 mM acétate d'ammonium ; Méthode 3 = MeOH + 100 mM NaOH. Dopage à 5 ng.g⁻¹ PS pour les sédiments (sédiment de rivière) et 100 ng.g⁻¹ pour les tissus d'organismes (muscle *Solea Solea*). Les barres d'erreurs représentent l'écart-type (sédiments : n = 8, n = 3 pour les méthodes 1 à 3 respectivement ; tissus : n = 6 et n = 9 pour les méthodes 2 et 3 respectivement).

Les solvants d'extraction choisis se devaient également d'être compatibles avec une application TOP. De meilleurs rendements sur les FTABs ont été obtenus sur sédiments lors de l'utilisation du solvant MeOH + 250 mM CH₃COONH₄. Ce solvant s'est également montré compatible pour une application TOP. Ce solvant d'extraction a donc été choisi pour l'analyse des PFAS dans les sédiments de la campagne prospective nationale de l'INERIS (EMNAT).

En revanche, ce solvant ne semblait pas convenir pour l'extraction des matrices plus complexe comme les tissus de poissons avec une surestimation (rendements > 200%) des quantités de FTABs. Le choix s'est donc porté sur le solvant MeOH + 100 mM NaOH pour lequel des rendements (30–130%) ont été obtenus, à l'exception du PFBA et du PFPeA pour lesquels une extinction de signal était présente ainsi que pour l'EtFOSA. Ce solvant a tout de même été conservé dans le cadre des échantillons du PIREN-Seine car les PFAS à chaîne courte sont peu bioaccumulables. Les sédiments de ce programme ont également été préparés avec ce solvant dans l'idée de conserver une cohérence dans la démarche analytique de ce projet. Les niveaux mesurés en FTABs étaient sous-estimés dans ce travail.

L'extraction avec MeOH + 0,2% NH₄OH, utilisée sur les travaux antérieurs du LPTC (Simonnet-Laprade et al. 2019), mériterait d'être testée sur la liste étendue de PFAS. L'absence de test lors de ces travaux est a posteriori une erreur dans la démarche analytique explorée.

Ces travaux de développement analytique ont mis en avant la complexité liée à l'analyse ultra-trace des PFAS dans différentes matrices environnementales et notamment lorsque de nombreuses classe de PFAS sont ciblées. Des compromis dans le protocole analytique ont été nécessaires et l'ensemble des interprétations ont pris en compte les limites des différentes méthodes analytiques utilisées. Il semble cependant recommandable d'utiliser une extraction avec le MeOH + 250 mM acétate d'ammonium lorsque les PFAS émergents zwitterioniques sont d'intérêts pour le travail.

9.6. Fidélité

La fidélité était évaluée pour chaque série d'échantillon à travers l'extraction d'une matrice de référence supplémenté en PFAS à une concentration connue et dont les EI sont ajoutés en début de préparation. La fidélité était calculée comme le rapport entre la concentration déterminée dans l'échantillon par l'analyse sur la concentration théorique ajoutée multipliée par 100 (valeur donnée en %). La fidélité était considérée acceptable pour des valeurs moyenne comprise entre 80–120% pour les PFAS dont les EI correspondent à leur homologue marqué. Les concentrations n'ont pas été corrigés par la fidélité. Les taux de fidélité obtenus sur sédiment et tissus d'organismes sont reportés dans le **Tableau 11**.

Tableau 11. Valeurs moyennes (\pm écart-type) de fidélité (%)

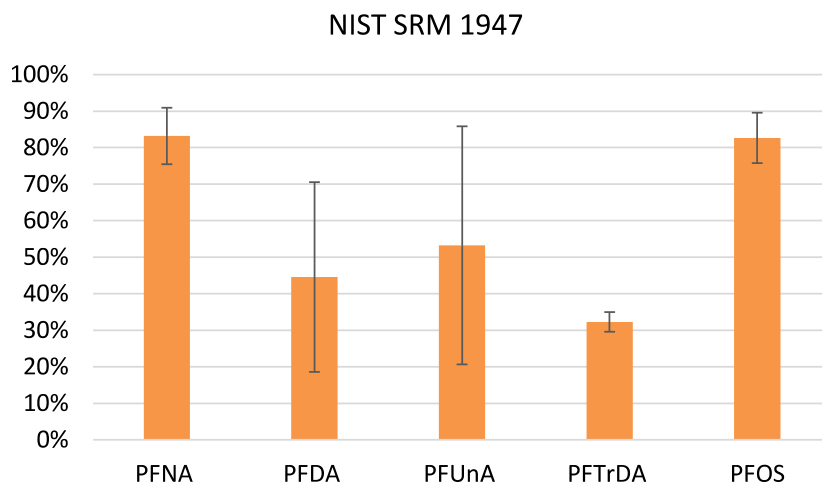
	MeOH + 100mM NaOH		MeOH + 250mM CH ₃ COONH ₄
	Sédiment dopé à 1 ng.g ⁻¹ PS (n = 3)	Sole commune dopé à 5 ng.g ⁻¹ PF (n = 16)	Sédiment dopé à 1 ng.g ⁻¹ PS (n = 12)
PFBA	-	-	94 ± 14
PFPeA	98 ± 15	-	106 ± 9
PFHxA	100 ± 1	81 ± 8	108 ± 9
PFHpA	101 ± 2	85 ± 7	105 ± 8
PFOA	98 ± 4	78 ± 9	116 ± 17
PFNA	99 ± 3	90 ± 9	116 ± 18
PFDA	98 ± 1	80 ± 10	103 ± 12
PFUnDA	94 ± 4	90 ± 9	109 ± 11
PFDoDA	97 ± 3	87 ± 12	105 ± 11
PFTTrDA	81 ± 1	119 ± 21	104 ± 15
PFTeDA	101 ± 2	84 ± 8	106 ± 17
PFBS	99 ± 2	87 ± 8	117 ± 18
PFHxS	103 ± 2	74 ± 7	111 ± 12
PFHpS	100 ± 23	91 ± 12	107 ± 11
L-PFOS	97 ± 3	113 ± 11	110 ± 9
PFDS	94 ± 1	80 ± 16	99 ± 8
4:2 FTS	54 ± 3	62 ± 8	96 ± 16
6:2 FTSA	111 ± 7	82 ± 12	110 ± 13
8:2 FTSA	111 ± 3	84 ± 12	110 ± 15
10:2 FTSA	125 ± 6	70 ± 18	105 ± 13
FOSAA	88 ± 12	81 ± 14	88 ± 10
N-MeFOSAA	96 ± 6	78 ± 10	96 ± 7
N-EtFOSAA	113 ± 10	59 ± 16	96 ± 7
FOSA	99 ± 1	86 ± 6	107 ± 12
N-MeFOSA	101 ± 0	93 ± 6	105 ± 12
N-EtFOSA	-	-	102 ± 8
6:2 diPAP	104 ± 2	76 ± 15	110 ± 24
8:2 diPAP	94 ± 1	83 ± 8	119 ± 21
6:2 FTAB	30 ± 1	140 ± 19	73 ± 28
8:2 FTAB	34 ± 1	173 ± 30	70 ± 27
HFPO-DA	96 ± 12	52 ± 13	102 ± 12
ADONA	145 ± 8	79 ± 10	105 ± 9
6:2 Cl-PFESA	91 ± 2	88 ± 10	108 ± 9
8:2 Cl-PFESA	93 ± 3	84 ± 12	94 ± 10
PFECHS	90 ± 3	92 ± 14	99 ± 6
5:3 FTCA	54 ± 15	91 ± 18	102 ± 11

La justesse de la procédure analytique pour la quantification des PFAS dans les tissus de poissons a été estimée avec la matrice certifiée de référence SRM 1947 (tissus de truites du Lac Michigan). La matrice a été lyophilisée ; le taux d'humidité déterminé était de 72% en excellent accord avec la valeur de référence à 72%. Les concentrations de références utilisées sont celles déterminées par Reiner et al. (2012). La justesse moyenne obtenue (n = 5) était comprise entre 32 et 83 % et une forte variabilité pour le PFDA et le PUnDA (26 et 33% respectivement) ont été mesurées (**Tableau 12**).

Les écarts importants obtenus peuvent être liés aux conditions d'extraction agressives utilisées qui, en présence d'une quantité élevée d'acide gras, peuvent biaiser la quantification des PFAS ce qui est le cas avec la truite qui possède un taux de masse grasse important (Eschmeyer and Phillips Jr. 1965).

Les bonnes performances observées sur tissus de Sole commune dopé ont donc été retenues pour qualifier les performances de la méthode.

Tableau 12. Justesse moyenne obtenue lors de l'analyse de la matrice de référence NIST SRM 1947 (n = 5). (Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types).



Chapitre III : Les PFAS dans les sédiments

Ce chapitre se focalise sur l'analyse d'une liste étendue de PFAS dans le compartiment sédimentaire. Ce chapitre se découpe en deux parties.

La première partie (**Publication n°1**) présente les résultats de la distribution spatiale et de la contribution des précurseurs non identifiés à l'échelle du réseau hydrographique du territoire français. Au total, 43 sites de prélèvements ont été investigués par analyse ciblée et TOP. Les profils observés et la part des précurseurs non attribués ont été reliés aux activités à proximité des sites par une approche d'information de système géographique (SIG).

Les travaux présentés en seconde partie (**Chapitre III-2**) se sont intéressés à la distribution des PFAS dans différentes fractions granulométriques du sédiment ainsi que l'effet de la préparation des sédiments sur les niveaux mesurés en PFAS. Le but de cet exercice était de pouvoir proposer un mode opératoire commun pour l'analyse des contaminants dans ce compartiment.

Publication n°1 : Les substances per- et polyfluoroalkyl (PFAS) dans les sédiments de surface : occurrence, profils, distribution spatiale et contribution des précurseurs non attribués dans l'environnement aquatique Français

Annexes de la publication en p.179

Résumé

Ce chapitre présente les résultats de la distribution spatiale des composés per- et polyfluoroalkyl (PFAS) historiques, émergents et la contribution des précurseurs non identifiés sur 43 sédiments issus des cours d'eaux français. Une méthode d'extraction basée sur l'utilisation du solvant méthanol supplémenté par 250 mM d'acétate d'ammonium a été utilisée pour convenir à l'analyse de 36 molécules comprenant des PFAS anioniques et zwitterioniques (*i.e.* fluorotélomères sulfonamido bétaine FTABs). La méthode d'oxydation totale des précurseurs (TOP), permettant la conversion des précurseurs d'acide perfluorés (pré-PFAAs) en acides perfluorocaboxylates (PFCAs), a été ajustée en conséquence et réalisée pour la première fois dans des conditions d'extraction réalistes qui impliquent la présence de résidus organiques. Une modification des profils de conversion vers des PFCAs de longueur de chaîne plus courte en comparaison des méthodes existantes réalisées sur eau ultra-pure dopée a été observée. La Σ PFAS déterminée par analyse ciblée était comprise entre <Limit de Detection – 23 ng.g⁻¹ poids sec (PS) (mediane: 1.3 ng.g⁻¹ PS). La Σ pre-PFAAs_{ciblés} représentait en moyenne 29 ± 26 % de la Σ PFAS. Le 6:2 FTAB et 8:2 FTAB ont été détectés dans 38% et 24% des sédiments respectivement, à des teneurs similaires au perfluorooctane sulfonate (L-PFOS) (<0.36 – 2.2, <0.50 – 6.8 et <0.08 – 5.1 ng.g⁻¹ PS respectivement). Une approche basée sur une méthode de classification par ascendance hiérarchique et une approche de système d'information géographique ont permis de révéler les similarités entre les sites. Par exemple, des niveaux élevés en FTABs ont été retrouvés à proximité d'aéroports. Les Σ pre-PFAAs_{non attribuée} contribuaient pour 58% de la Σ PFAS (médiane) et étaient généralement plus élevés proche des sites urbains et industriels.

**Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface sediments:
occurrence, patterns, spatial distribution and contribution of unattributed
precursors in French aquatic environments**

Nicolas Macorps¹, Pierre Labadie^{1*}, François Lestremau², Azziz Assoumani², Hélène Budzinski¹

¹ CNRS/Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, Talence, France

² INERIS, Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

*contact pierre.labadie@u-bordeaux.fr

To be submitted to:

Science of the Total Environment

* Pour faciliter la lecture, les références bibliographiques sont intégrées à la fin du chapitre.

Highlights

- The TOP assay was adapted for sediments matrices under realistic conditions.
- Emerging PFAS were widely distributed in sediments
- Peculiar molecular patterns were found near industrial and airport areas
- Elevated amounts of unattributed precursors are reported at nationwide scale.

Abstract

While perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA) and perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA) are known to be ubiquitous in aquatic environments, non-targeted methods have recently revealed the presence of numerous unidentified per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). The total oxidizable precursor (TOP) assay, which relies on the oxidative conversion of perfluoroalkyl acids precursors (pre-PFAAs) into PFCA, can be useful to estimate the contribution of unattributed pre-PFAAs. In this study, an optimized extraction method was developed to examine the spatial distribution of 36 targeted PFAS, including anionic and zwitterionic molecules (*e.g.* 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine (6:2 FTAB)) in surface sediments collected in rivers and coastal areas at French nationwide scale ($n = 43$). In addition, a TOP assay procedure was implemented to estimate the contribution of unattributed pre-PFAAs in these samples. Conversion yields of targeted pre-PFAAs were determined for the first time under realistic conditions and lead to differences in oxidation profiles compared to the common spiked ultra-pure water method. \sum PFAS was in the range $<$ Limit of Detection – 23 ng.g^{-1} dry weight (dw) (median: 1.3 ng.g^{-1} dw), with \sum pre-PFAAs_{targeted} representing on average $29 \pm 26 \%$ of \sum PFAS. Among pre-PFAAs, 6:2 FTAB and 8:2 FTAB were detected in 38% and 24% of the sample respectively, with levels similar to those of L-PFOS ($<0.36 - 2.2$, $<0.50 - 6.8$ and $<0.08 - 5.1 \text{ ng.g}^{-1}$ dw respectively). A hierarchical cluster analysis coupled with a geographic information system (GIS) based approach revealed similarities between groups of sampling locations. For instance, elevated contribution of FTABs were associated with the proximity from airport activities where betaine-based aqueous film-forming foam (AFFFs) may have been used. Unattributed pre-PFAAs accounted for 58% of \sum PFAS (median) and were generally found in larger quantity near industrial and urban areas.

Keywords

PFAS, emerging contaminant, sediment, TOP assay, hierarchical cluster analysis, unattributed precursor

1. Introduction

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) have been extensively used since 1950s in numerous industrial applications (Buck et al. 2011) and are of major environmental concern because of their persistence, bioaccumulative properties and toxicity (Ahrens 2011). The worldwide presence in aquatic environments of perfluoroalkyl acids (PFAAs), in particular perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluoroalkyl sulfonates (PFSAs), has been substantially reported (Ahrens 2011; Houde et al. 2011; Zareitalabad et al. 2013; Pan et al. 2018). As a consequence of the concerns related to their hazards and the risks that they pose (Wang et al. 2017b), perfluorooctane carboxylate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and their salts have been listed under Annex B and A of the Stockholm Convention. In answer to PFAS regulation, a shift towards alternative PFAS has been initiated in recent years, leading to the phase-out of long-chain and to the increased detection of emerging compounds (Xiao 2017), such as zwitterionic PFAS (*e.g.* 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine (6:2 FTAB)).

Over 4700 PFAS are or have been on the market, with less than 6% being commercially relevant (Cousins et al. 2020). However, the lack of analytical standards and instrument limitations led to the quantitative monitoring of a limited number of PFAS (Ruan and Jiang 2017). Applications of other analytical methods such as the total oxidizable precursor assay (TOP) (Houtz and Sedlak 2012) or total/extractable organic fluorine measurements (Yeung et al. 2013) proved useful to account for the non-targeted PFAS fractions (Cousins et al. 2020). The TOP assay, which relied on the oxidative conversion of perfluoroalkyl precursors (pre-PFAAs) into PFCAs, highlighted that unattributed pre-PFAAs contributed for 80% of \sum PFAS in urban sediments (Simonnet-Laprade et al. 2019). Large fraction of unattributed pre-PFAAs were also found in other environments, *i.e.* urban runoff, groundwater and urban rivers (Houtz and Sedlak 2012; Houtz et al. 2013; Ye et al. 2014; Boiteux et al. 2017), but studies remained limited to local and regional scale. This promising method is not standardized yet (Cousins et al. 2020) and it still requires development, especially for solid and complex matrices with organic residues (Casson and Chiang 2018).

Recent findings on emerging PFAS in aquatic environment were reviewed by Xiao (2017). The numerous newly reported PFAS include but are not limited to the following compounds: perfluoroether sulfonic acids (PFESAs) and carboxylic acids (PFECAs) such as 6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid (6:2 Cl-PFESA), mostly used in electroplating industry in China (Wang et al. 2013b), hexafluoropropylene oxide-dimer acid (HFPO-DA) and dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate (ADONA), *i.e.* PFOA replacement in fluoropolymer industry (Munoz et al. 2019) or PFECBS, found in hydraulic fluids (De Silva et al. 2011). These compounds have been increasingly detected in recent years (Pan et al. 2018; Munoz et al. 2019; Chen et al. 2020). In addition, 6:2 FTAB, found in the betaine-based aqueous film forming foams (AFFFs) used in firefighting activities (Dauchy et al. 2017b), has been internationally reported near AFFF-impacted sites (D'Agostino and Mabury 2017a; Munoz et al.

2017b; Chen et al. 2020). Hence, Munoz et al. (2018) highlighted the need for additional spatial distribution studies, based on extended lists of targeted compounds with robust and sensitive methods adapted for newly identified PFAS.

In this context, the present work aimed at investigating the occurrence and spatial distribution of a large range of targeted PFAS and the contribution of unattributed pre-PFAAs in surface sediments, collected at French nationwide scale. A previous survey, which monitored 22 individual PFAS, highlighted the ubiquity of PFOS and long-chain PFCAs in sediments, with elevated PFAS levels and distinct molecular patterns near industrial and urban areas (Munoz et al. 2015). Here, a method was optimized for the targeted analysis of a much wider range of PFAS ($n = 36$), combined with an adapted TOP assay procedure. Conversion yields of targeted pre-PFAAs into PFCAs were evaluated for the first time under realistic extraction conditions (*i.e.* in the presence of organic solvent/salt residues) and the procedure was validated on sediments samples. The newly developed methods were subsequently applied to surface sediments sample ($n=43$). In addition, the spatial distribution of PFAS and unattributed pre-PFAAs was investigated by combining cluster analysis and a geographic information system (GIS) based approach.

2. Materials and methods

2.1. Standards and reagents

A total of 36 individual PFAS were targeted, including eleven PFCAs (C_4-C_{14}), five PFSAs ($C_{4,6,7,8,10}$), three perfluoroalkyl sulfonamides (FOSA, N-MeFOSA and N-EtFOSA), three perfluoroalkyl sulfonamides acetic acids (FOSAA, N-MeFOSAA and N-EtFOSAA), four fluorotelomer sulfonates (4:2, 6:2, 8:2 and 10:2 FTSA), two polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters (6:2 and 8:2 diPAP), two FTABs (6:2 and 8:2 FTAB), two chlorinated PFESAs (6:2 and 8:2 Cl-PFESA), one cyclic PFESA (PFECHS), one polyfluoroalkyl carboxylate (5:3 FTCA), two PFECAs (ADONA and HFPO-DA). In this paper, L-PFOS refers to the linear PFOS isomer and Br-PFOS to the sum of branched PFOS isomers. Full details on chemicals, standard solutions and consumables are provided in the supplementary information (SI).

2.2. Sampling

To represent the wide variety of environments encountered in French aquatic hydrosystems, diverse sampling sites were selected, *i.e.* locations exhibiting “good ecological status” according to the European Union water framework directive (2000/60/CE) and locations under heavy anthropogenic pressure (*e.g.*

close to urban, industrial or agricultural areas). Composite surface sediments samples (top layer 1–5 cm) were collected during a single sampling campaign (September–November 2018) at 43 sites located in the hydrographic network and in coastal areas (**Figure 1**). Samples were stored in a cooling box (4°C), pending shipment to the laboratory within 24 h. River flow rate data were obtained from Banque Hydro (<www.hydro.eaufrance.fr>). Full details on sampling site names and locations are given in the SI (**Table S2**).

2.3. Sample preparation and analysis

Upon arrival at the laboratory, sediment were sieved (< 2mm). Two aliquots (15 mL) were taken for the characterization of total organic carbon (TOC) content and the determination of the fine fraction content (*i.e.* silt content, < 63 µm). Sediment samples were freeze-dried, finely ground with a ball mill (< 250 µm) and stored at room temperature in an amber glass jar prior to extraction.

The sample extraction procedure was adapted from a previous study by our group (Simonnet-Laprade et al. 2019). Briefly, sediments (1 g dry weight, dw) were supplemented with internal standards (ISs, 2 ng each) and extracted using microwaved-assisted solvent extraction with 12 mL of MeOH + 250 mM CH₃COONH₄, followed by filtration on glass wool and graphite clean-up. Extracts were evaporated to 300 µL under a gentle nitrogen stream at 40 °C and stored at -20°C prior to analysis. Procedural blanks consisted of extraction solvent while spiked controls (*i.e.* accuracy tests) consisted of reference sediment samples spiked with PFAS; in both cases, ISs were added at the beginning of the procedure.

Targeted PFAS analysis was performed using liquid chromatography electrospray ionization coupled with tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS) on a 1290 LC system interfaced with a 6495 triple quadrupole mass spectrometer (Agilent Technologies, Massy, France). Due to the inclusion of FTABs in this work, the ESI sources was set on fast polarity switching mode. Further details are provided in the SI (**Table S3 and Table S4**).

2.4. Total oxidizable precursor (TOP) assay

The sediment extract oxidation procedure was adapted from Simonnet-Laprade et al. (2019) with some modifications. Sediments (0.2g) were first extracted and cleaned up as described above for targeted analysis. Extract were then reduced to 100 µL, transferred into 125 mL HDPE bottles and evaporated to dryness at room temperature under a nitrogen stream. Next, 100 mL of ultra-pure water amended with 200 mM K₂S₂O₈ and 500 mM NaOH were added to the bottles, followed by sonication (20 min) to assist PFAS dissolution. Extracts were incubated at 85°C for 6h, then cooled down and neutralized with HCl (3M). To prevent their oxidation, ISs (4 ng each) were added at this stage. Samples were subsequently

extracted on Strata X-AW cartridges and analyzed with LC-ESI-MS/MS. Oxidation procedural blanks consisted of extraction solvent that was submitted to the TOP assay as described for sediment sample extracts.

The conversion rates of targeted precursors into PFCAs upon oxidation (**Table S5**) were determined on spiked extraction solvent ($n = 5$), i.e. 12 mL of MeOH + 250 mM $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ concentrated to 100 μL . TOP assay data were used i) to calculate the increase of ΣPFCAs (labelled ΔPFCAs hereafter and expressed on a molar basis) and ii) to estimate the total extractable amount of $\Sigma\text{pre-PFAAs}$ (herein termed $\Sigma\text{pre-PFAAs}_{\text{total}}$). Conversion rates were used to determine the fraction of ΔPFCAs resulting from the oxidation of targeted pre-PFAAs that, in turn, allowed for the estimation of PFCA amounts resulting from the oxidation of unattributed pre-PFAAs ($\Sigma\text{pre-PFAAs}_{\text{unattributed}}$).

Oxidation performances in the presence of matrix residues were assessed through the triplicate analysis of two sediments with contrasting TOC content. Detail on conversion rate determination, oxidation performances on sediments and calculations are given in the “**TOP assay**” section of the SI.

2.5. Quality control

For analytes quantified in procedural blanks (**Table S6**), data were blank-corrected and limits of detection (LODs) were either based on blanks or on signal-to-noise as described elsewhere (Simonnet-Laprade et al., 2019). LODs were in the range 0.006–0.78 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw (**Table 1**) and limits of quantification (LOQs) were determined as $10/3*\text{LODs}$.

As regards targeted analysis, whole method recovery for spiked sediments was in the range 80–120% except for 6:2 FTAB and 8:2 FTAB (67% and 62%, respectively) and relative standard deviations (RSD) remained generally below 20% except for FTSAAs (21–26%) (**Table S7**). Accuracy was determined with sediments spiked with ISs and analytes at the beginning of the procedure (1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ each); values were in the range 80–120% except for 6:2 FTAB, 8:2 FTAB, 8:2 diPAP and PFBS (60%, 58%, 122% and 122% respectively).

TOP assay validation details are given in the “**TOP assay**” section of the SI.

2.6. Statistics

The R statistical software (R version 4.0.5, R core team 2021) was used to perform statistical analyses. To account for non-detect values (*i.e.* $< \text{LOD}$), descriptive statistics, correlations and differences between groups were calculated using functions from the *NADA-R* package (Munoz et al. 2015). Descriptive statistics for compounds with $> 80\%$ non-detect values were not computed and were

reported as “NC” (not calculated) (Helsel 2011). Hierarchical cluster analysis based on Ward's minimum variance classification and Euclidian distance between variable was computed with the *FactoMiner* package (function *hclust*) for R. GIS data (e.g. land use, proximity from airports and industries, etc.) were obtained from Geoportail (<www.geoportail.gouv.fr>).

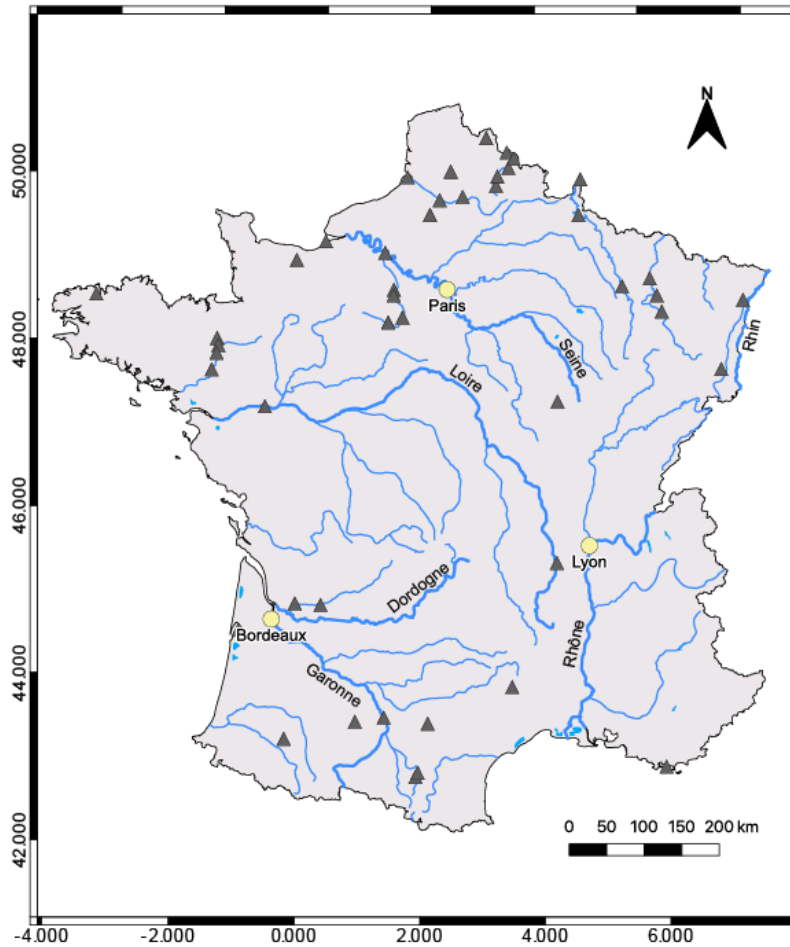


Figure 1 Map showing the 43 sampling sites.

3. Results and discussion

3.1. *Optimization of extraction et TOP methods*

Due to the inclusion of FTABs in the list of targeted PFAS, the extraction solvent had to be adapted. Preliminary results revealed that when using MeOH + 0.2% NH₄OH as extraction solvent, low recovery yields were achieved these zwitterionic analytes (c.a. 30%) (**Figure S4**). The addition of ammonium acetate (250 mM) to MeOH improved dramatically FTAB recoveries (> 60%); this solvent also proved suitable for the extraction of the other classes of PFAS targeted in this work (i.e. recoveries in the range 80–110%). Such improvement in the extraction of FTABs and several other unfrequently reported PFAS classes has previously been documented on soils (Munoz et al. 2018b) but is reported here for the first time for sediment.

The TOP assay procedure was adapted based on the new extraction method. Assessment of molar conversion yields of targeted pre-PFAAs was conducted in ultra-pure water and in spiked extraction solvent. Using concentrations of 150 mM NaOH and 60 mM K₂S₂O₈ (Houtz and Sedlak 2012; Simonnet-Laprade et al. 2019), incomplete conversion were observed in spiked solvent samples (data not shown). Reagent concentrations were increased to 500 mM NaOH and 200 mM K₂S₂O₈ and complete conversion of tested pre-PFAAs were achieved, except for 8:2 FTSA and 10:2 FTSA (remaining fraction < 10%) (**Table S5**). Conversion yields of targeted pre-PFAAs were, however, different between the two conditions. In ultra-pure water, N-MeFOSAA was near-quantitatively converted to PFOA with C₅–C₇ PFCAs as minor oxidation products, in good agreement with the literature (Martin et al. 2019; Simonnet-Laprade et al. 2019). Conversely, when tests were performed on spiked solvent, a mixture of C₄–C₈ PFCAs was generated (**Table S5**), with good reproducibility. All tested pre-PFAAs displayed similar trends. The increase in reagent concentrations may alter oxidation profiles towards shorter PFCAs (Göckener et al. 2020; Liu et al. 2021), which requires specific analytical methods (Janda et al. 2019; Martin et al. 2019) that could not be implemented in this work. Hence, incomplete mass balance was achieved and, consequently, Δ PFCAs and \sum pre-PFAAs_{unattributed} reported thereafter should be viewed as low estimates. However, it should be emphasized that we conducted conversion experiments under conditions similar to those used for samples (i.e. in the presence of solvent and salt residues); this point has, to the authors' knowledge, never been investigated for the application of the TOP assay to sediments and previous results may have been biased. It is noteworthy that the complete conversion of pre-PFAAs_{targeted} was observed when the TOP assay was applied on sediments samples with contrasting TOC content (**Figure S3**), which illustrates the robustness of the procedure. Overall, the optimized extraction step improved the recovery of target pre-PFAAs belonging to different PFAS groups with very different chemistries. It is therefore reasonable to assume that this procedure also enhances the recovery of unattributed precursors, thereby increasing the relevance of the TOP assay performed under such conditions.

3.2. Targeted analysis

3.2.1. Detection frequency and levels

Overall, PFAS were detected in 86 % of sediment samples (**Table 1**). L-PFOS, PFDoDA and PFOA were the most detected compounds (detection frequency: 75%, 71% and 71%, respectively) with a median value of 0.44, 0.13 and 0.07 ng.g⁻¹ dw respectively. Emerging PFAS such as HFPO-DA, ADONA, 6:2 Cl-PFESA and 8:2 Cl-PFESA were never detected, suggesting the current weakness of the emission of these compounds on the French territory compared to other parts of the world (Pan et al. 2018; Chen et al. 2020). The unfrequently reported 6:2 FTAB, 10:2 FTSA and 5:3 FTCA were detected in > 35% of samples with mean values < LOD, while 8:2 FTAB was less often detected (detection frequency: 24.4 %).

Median Σ PFAS was 1.3 ng.g⁻¹ dw, higher than in a previous French nationwide survey performed in 2012 (0.48 ng.g⁻¹) (Munoz et al. 2015); however, it should be kept in mind that a larger list of PFAS was targeted in this study, including 6:2 FTAB and 8:2 FTAB found in the ng.g⁻¹ range, and sample locations were different. High levels of FTABs have been reported near point sources (Boiteux et al. 2016; Munoz et al. 2017b; Chen et al. 2020; Meng et al. 2021). Such compounds were previously semi-quantified through suspect screening analysis on a limited number of samples (n = 12 / 129) from the 2012 survey (Munoz et al. 2016); their presence in French aquatic environment at similar levels than L-PFOS was therefore confirmed in this study at large spatial scale, advocating for their inclusion in targeted analysis lists.

3.2.2. Molecular patterns and spatial distribution

L-PFOS was the prevalent compound accounting for 38% of Σ PFAS on average in agreement with previous studies (Hloušková et al. 2014; Munoz et al. 2015; Pignotti et al. 2017), followed by 6:2 FTAB and PFDoDA (11% and 10% respectively) (**Table S8**). Overall, Σ pre-PFAAs_{targeted} was variable and represented on average 29 ± 26 % of Σ PFAS, with 6:2 FTAB and 8:2 FTAB accounting for a large fraction of Σ pre-PFAAs_{targeted} (21 ± 29% and 13 ± 23%, respectively) (**Figure S5**), which is consistent with other studies (Chen et al. 2020; Meng et al. 2021). When detected, 5:3 FTCA represented 2–14% of Σ PFAS, suggesting that significant biotransformation of fluorotelomer-based products such as fluorotelomer alcohol or FTSA may have occurred in these samples (Butt et al. 2014).

The most contaminated site was located on the Canal de la Deûle (St0112), a few kilometers downstream of the Lille conurbation (> 1 M inhabitants). At this site, Σ PFAS reached 23 ng.g⁻¹ dw, of which 45% was due to Σ pre-PFAAs_{targeted}. Out of the fourteen targeted pre-PFAAs, eleven were detected at this

location with elevated levels of N-MeFOSAA (2.5 ng.g⁻¹ dw) and Σ FTABs (4.9 ng.g⁻¹ dw). FOSA, EtFOSAA and 6:2 FTSA, also quantified at this location, are known products of the transformation of fluorotelomer-based PFAS (such as 6:2 FTAB) and perfluoroalkane sulfonamido derivatives (FASAs) (Liu and Mejia Avendaño 2013; D’Agostino and Mabury 2017b). The Deûle river is characterized by a low water flow rate (mean < 10 m³ s⁻¹ over the 2005-2010 period) and the sampling station is located i) in the vicinity of a large wastewater treatment plant (WWTP) with a nominal capacity of 620 000 population equivalent and ii) 15 km downstream from the Lille-Lesquin International Airport. Higher number of emerging PFAS and higher PFAS levels were generally found near urban center and large WWTP (Munoz et al. 2016; Chen et al. 2020; Ali et al. 2021). Thus, the small dilution capacity of the river combined with large PFAS inputs near the sampling site may likely explain the large fraction of Σ pre-PFAAs_{targeted} as well as the relatively high L-PFOS concentration (5.1 ng.g⁻¹ dw).

In order to highlight similarities in PFAS patterns between locations, a hierarchical ascendant classification (HAC) was performed; this resulted in four clusters comprising 12, 1, 15 and 11 sites (**Figure 2**). Cluster #01 grouped sites with low contamination levels (i.e. Σ PFAS < ng.g⁻¹ dw) where almost 100% of Σ PFAS (i.e. > 97 %) could be attributed to Σ PFCAs + Σ PFASs. These locations were generally distant or upstream from major urban centers and may be more subject to diffuse inputs such as atmospheric deposition (Ahrens 2011). Cluster #02 was represented by a single site (St0516) that exhibited both high levels of Σ FTABs (8.4 ng.g⁻¹ dw), accounting for 62% of Σ PFAS, and 6:2 diPAP (1.5 ng.g⁻¹ dw, 11% of Σ PFAS). This site was located on a small river with a low water flow rate (mean < 1 m³ s⁻¹ over the 2009 – 2020 period) and < 10km from the Toulouse-Blagnac Airport wherein fire-fighting activities involving betaine-based AFFFs (Place and Field 2012) may occur on a regular basis. Clusters #03 and #04 differed from #01 mainly because of the relative contribution of individual pre-PFAAs to Σ pre-PFAAs_{targeted}. Locations associated with Cluster#03 showed Σ PFAS levels ranging from 1.0 up to 23 ng.g⁻¹ dw with a contribution of Σ pre-PFAAs_{targeted} to Σ PFAS mostly dominated by 6:2 FTAB and 8:2 FTAB. Most of the sites were near large urban centers and influenced by nearby airport activities. Finally, sites belonging to cluster #04 showed a different pre-PFAAs pattern, i.e. Σ pre-PFAAs_{targeted} was dominated by FSAs and PFOS precursors (e.g. N-MeFOSAA and N-EtFOSAA) ; they were mainly impacted by industrial activities and close to medium size cities (< 150 000 habitants). Although FSAs and PFOS precursors were proposed as degradation intermediates from fluorotelomers-based products such as FTABs (D’Agostino and Mabury 2017b), peculiar molecular patterns characterized by a large relative contribution of 6:2 FTSA are consistent with locations under industrial pressure (Munoz et al. 2015; Chen et al. 2020).

Given the size and the variety in anthropic pressure on the different locations, the hierarchical ascendant classification and GIS proved useful to highlight specific molecular patterns and identify probable PFAS sources.

3.3. Correlations

C₈–C₁₄ PFCAs were correlated with each other (**Table S9**) as well as with L-PFOS, Br-PFOS, FOSA, 10:2 FTSA, FTABs and 5:3 FTCA, which strongly suggests similar sources or fate. N-MeFOSAA was not correlated with FTABs nor 5:3 FTCA, which could be linked to the fact that N-MeFOSAA was not identified as a degradation product of FTABs (Shaw et al. 2019), but rather as a PFOS precursor (Buck et al. 2011). Since 5:3 FTCA was found to be a product of FTABs and FTSA's degradation (Zhang et al. 2016; Shaw et al. 2019), the correlation between 5:3 FTCA levels and \sum FTSAs + \sum FTABs levels was tested. This correlation was highly significant (slope = 26.4, Kendall's $\tau = 0.48$, $p < 0.001$), suggesting that, along with FTSA's and FTABs, other PFAS not targeted in this work may also contribute to the 5:3 FTCA burden in sediments.

Sediment characteristics such as TOC or silt content were found to be relevant controlling factor of PFAS accumulation in sediments, with TOC content being more influential (Munoz et al. 2015). Here, such correlations (*i.e.* PFAS vs TOC) were tested for both legacy PFAAs (considered here as benchmark compounds) and for the emerging PFAS frequently detected (> 20 % of samples) (*i.e.* 10:2 FTSA, 6:2 FTAB, 8:2 FTAB, and 5:3 FTCA). Significant correlation were found for both legacy and emerging PFAS, except N-MeFOSAA, although Kendall's τ remained low (**Table S10**) This might be related to the fact that the interaction with organic carbon is not the only mechanism that plays a role in PFAS sorption (Barzen-Hanson et al. 2017a; Xiao et al. 2019).

Table 1. PFAS detection frequency, concentration range and median observed in sediments (n = 43). Median values were computed with the Regression on Order Statistics (robust ROS) approach. NC: not calculated.

	Detection limit (ng.g ⁻¹ dw)	Detection frequency (%)	Range (ng.g ⁻¹ dw)	Median (ng.g ⁻¹ dw)
PFBA	0.43	8.9	<0.43–0.74	NC
PFPeA	0.45	-	-	NC
PFHxA	0.24	4.4	<0.24–1.2	NC
PFHpA	0.04	15.6	<0.04–0.13	NC
PFOA	0.05	71.1	<0.05–0.58	0.07
PFNA	0.03	42.2	<0.03–0.14	<0.03
PFDA	0.06	33.3	<0.06–0.46	<0.06
PFUnDA	0.07	35.6	<0.07–0.44	0.07
PFDoDA	0.05	71.1	<0.05–0.77	0.13
PFTTrDA	0.06	28.9	<0.06–1.1	<0.06
PFTeDA	0.06	46.7	<0.06–0.60	<0.06
PFBS	0.03	-	-	NC
PFHxS	0.02	6.7	<0.02–0.16	NC
PFHpS	0.05	-	-	NC
Br-PFOS	0.10	42.2	<0.10–0.87	0.10
L-PFOS	0.08	75.6	<0.08–5.1	0.44
PFDS	0.04	2.2	<0.04–0.26	NC
FOSAA	0.04	13.3	<0.04–0.17	NC
N-MeFOSAA	0.03	28.9	<0.03–2.5	<0.03
N-EtFOSAA	0.03	42.2	<0.03–0.85	0.03
FOSA	0.02	44.4	<0.02–0.11	0.02
N-MeFOSA	0.02	15.6	<0.02–0.26	NC
N-EtFOSA	0.01	11.1	<0.01–0.15	NC
4:2 FTSA	0.02	-	-	NC
6:2 FTSA	0.12	8.9	<0.12–2.1	NC
8:2 FTSA	0.09	15.6	<0.09–1.1	NC
10:2 FTSA	0.10	37.8	<0.10–0.84	<0.10
6:2 diPAP	0.78	2.2	<0.78–1.5	NC
8:2 diPAP	0.71	-	-	NC
6:2 FTAB	0.36	37.8	<0.36–2.2	<0.36
8:2 FTAB	0.50	24.4	<0.50–6.8	<0.50
HFPO-DA	0.05	-	-	NC
ADONA	0.006	-	-	NC
6:2 Cl-PFESA	0.03	-	-	NC
8:2 Cl-PFESA	0.04	-	-	NC
PFECHS	0.04	2.2	<0.04–0.04	NC
5:3 FTCA	0.08	35.6	<0.08–1.8	<0.08
ΣPFAS	-	86.7	<LOD–23	1.3

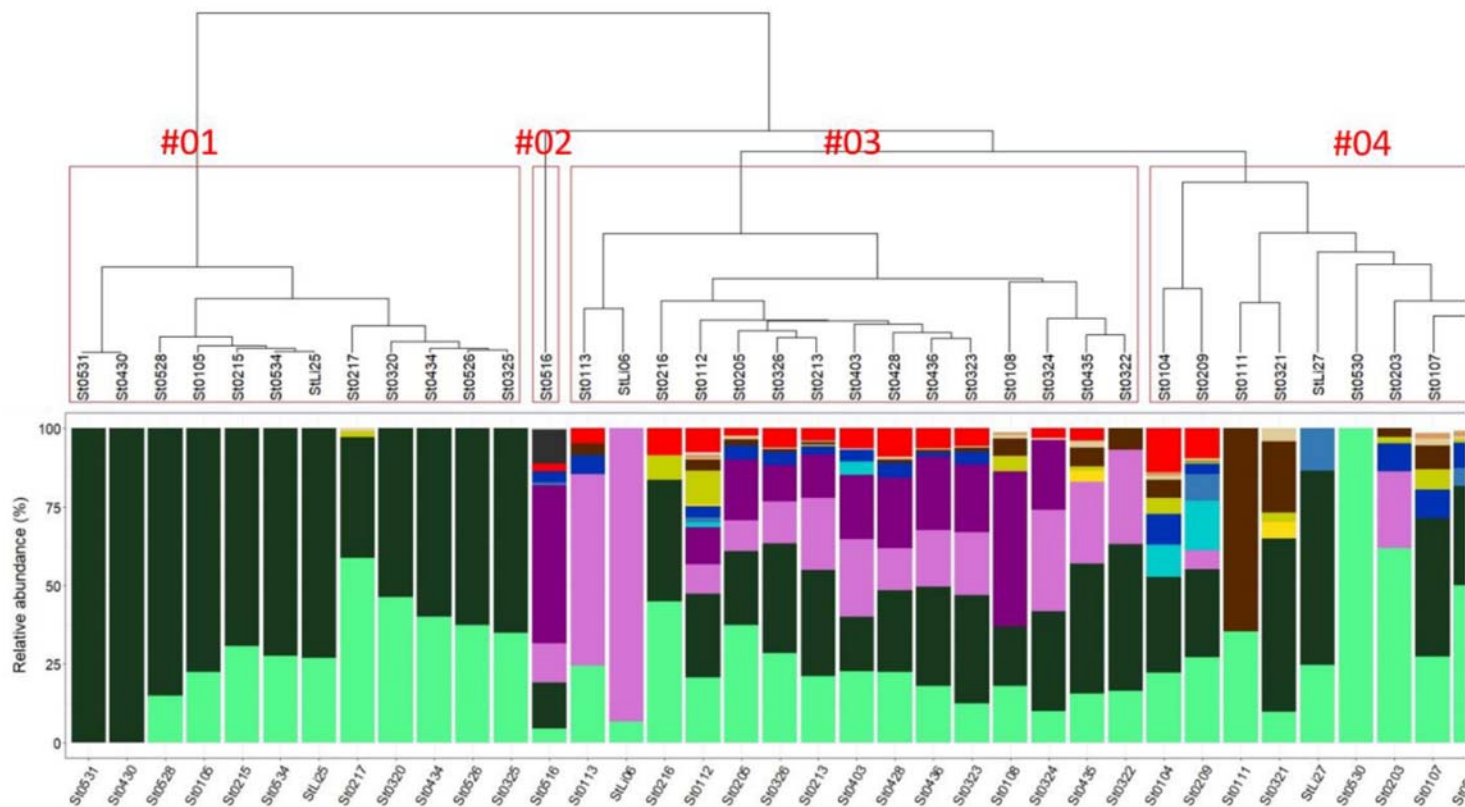


Figure 2. PFAS molecular patterns in sediment arranged through HAC.

3.4. PFAAs precursors as estimated by oxidation

3.4.1. Contribution of unattributed precursors

Data from the TOP assay revealed the presence of unattributed pre-PFAAs in most samples. Upon oxidation, significant Δ PFCAs values were measured (**Table S11**) in 37 out of 43 samples (i.e. 86 %). Five samples which displayed \sum PFAS < LOD using targeted analysis showed no significant Δ PFCAs after oxidative treatment. These samples were collected from locations with good ecological status or characterized by a dominance of agricultural activities; they showed little to no urban pressure, hence probably receiving much lower PFAS inputs. For samples exhibiting significant Δ PFCAs values, significant increase in C₄–C₁₄ PFCA molar concentration was observed (**Table S11**). The TOP assay method used in this work lead to the formation of a series of PFCAs of different chain length and favored the production of short-chain PFCAs in comparison to other methods (Houtz and Sedlak 2012; Simonnet-Laprade et al. 2019); thus, the chain length profiles of unattributed pre-PFAAs could not be directly inferred from the PFCA pattern upon oxidation. However, our results provide evidence that unattributed precursors bearing perfluoroalkyl chains with 14 or more fluorinated carbons were buried in the analyzed sediments, which is consistent with the stronger sorption affinity of long-chain PFAS for this matrix (Labadie and Chevreuil 2011a; Chen et al. 2020). Similar observations were previously made in an urban river, i.e. significant formation of C₄ – C₁₂ PFCAs upon oxidation in three sediment samples taken from a single river stretch (Simonnet-Laprade et al. 2019). The present study confirms such results and results suggest the widespread occurrence of long chain PFAAs in sediments.

After oxidation, the molar fraction of \sum pre-PFAAs_{unattributed} could be estimated based on the molar concentrations of \sum PFCAs, \sum PFASs and \sum pre-PFAAs_{targeted} determined through targeted analysis (Houtz et al. 2016; Simonnet-Laprade et al. 2019). The molar fraction of \sum pre-PFAAs_{unattributed} was highly variable across samples and accounted on average for 51 ± 30 % of \sum PFAS (**Figure S6**). A handful of studies have previously reported on the quantification of unattributed precursors with the TOP assay in sediments, albeit at limited spatial scale (Simonnet-Laprade et al. 2019; Meng et al. 2021). Here, we provided data on a nationwide scale that reveal showed the occurrence of a large but also variable fraction of unattributed pre-PFAAs. These values represented a low estimate of the extractable pre-PFAAs pool, as C₂–C₃ PFCAs may account for a large fraction of Δ PFCAs depending on unattributed precursor oxidation pattern (Meng et al. 2021). The oxidation of FTABs explained on average 4.3 ± 8.2 % of Δ PFCAs (up to 35 %), illustrating once again the necessity to broaden the scope of targeted PFAS using adequate sample preparation and analysis procedures.

3.4.2. *Spatial distribution of pre-PFAAs*

$\sum \text{pre-PFAAs}_{\text{unattributed}}$ were positively correlated with $\sum \text{PFAS}_{\text{targeted}}$ (**Figure 3**) (slope = 1.02, Kendall's τ = 0.49, $p < 0.001$), even when excluding site St0112 from cluster#03 that presented the highest values (i.e. slope = 0.84, $\tau = 0.46$, $p < 0.001$). Therefore, sampling locations with high levels of PFAS appeared more susceptible to present higher levels of unattributed precursors. These results are consistent with studies that investigated the spatial distribution of targeted and unattributed PFAS in water and sediments using high-resolution mass spectrometry, TOP assay or fluorine mass balance (Ye et al. 2014; D'Agostino and Mabury 2017a; Chen et al. 2020).

Clusters determined from the HAC (**Figure 2**) were reported on **Figure 3**. Significant differences of $\sum \text{pre-PFAAs}_{\text{unattributed}}$ between clusters were found ($p < 0.01$). Locations from Cluster#01 presented low levels of unattributed precursors, contributing for 33 ± 35 % on average to $\sum \text{PFAS}$ (**Table S12**), supporting the prevalence of diffuse PFAS inputs at these sites. The contribution of $\sum \text{pre-PFAAs}_{\text{unattributed}}$ to $\sum \text{PFAS}$ was the highest on average (64 ± 22 % of $\sum \text{PFAS}$) for cluster#04; for this group of sites, both unattributed pre-PFAAs and targeted PFAS showed elevated levels in sediments, probably associated with industrial point sources (Glüge et al. 2020). Cluster#02 (St0516) and Cluster#03 generally displayed similar or higher levels of $\sum \text{PFAS}$ than $\sum \text{pre-PFAAs}_{\text{unattributed}}$; the latter contributed for 48 ± 22 % on average to $\sum \text{PFAS}$ for these clusters. These locations presented the largest fraction of $\sum \text{pre-PFAAs}_{\text{targeted}}$ (22 ± 20 % on average) (**Table S13**), most of which could be attributed to FTABs (0 – 29 %). Hence, the ratio $\sum \text{FTABs} / \sum \text{PFAS}$ (**Table S13**) could be a good proxy to identify locations under the influence of point source emissions linked to airport activities (Xiao 2017).

In any case, we showed at large spatial scale that, when elevated $\sum \text{PFAS}$ levels were quantified, large fractions of unattributed pre-PFAAs could be expected, especially near urban and industrial areas.

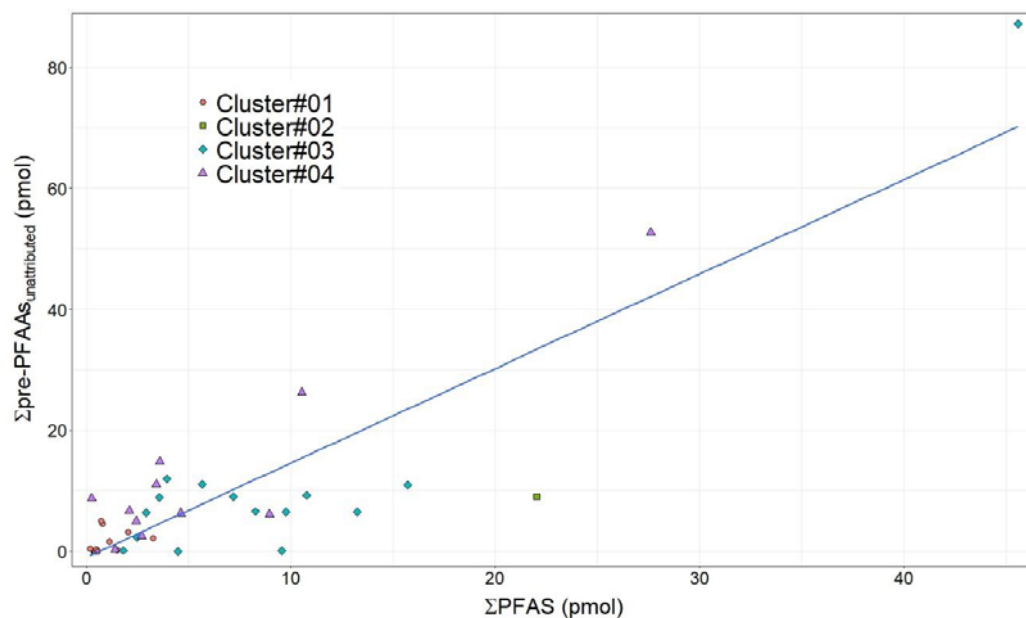


Figure 3. Correlation between $\Sigma\text{pre-PFAAs}_{\text{unattributed}}$ and ΣPFAS in sediments. Locations are color-coded to reflect their attribution to clusters #01–#04 as previously determined through HAC (based on targeted analysis).

4. Conclusion

This study intended to examine the occurrence and spatial distribution of targeted and unattributed PFAS in sediments at large spatial scale (i.e. French hydrographic network), through a combination of targeted analysis and TOP assay. Thanks to the improvement of the extraction procedure, the scope of these procedures was broadened to include anionic and zwitterionic PFAS. The developed TOP assay procedure provides an original approach for the estimation of extractable $\sum\text{pre-PFAAs}_{\text{unattributed}}$ in sediments. While L-PFOS remained the major PFAS, several emerging compounds such as 6:2 FTAB, 8:2 FTAB or transformation intermediates (e.g. 5:3 FTCA) were also widely detected. These compounds significantly contributed to $\sum\text{PFAS}$, thereby confirming the need to extend the range of routinely targeted PFAS. A HAC provided evidence for distinct molecular patterns that were further linked to land use. The TOP assay revealed the occurrence of substantial proportion of unattributed pre-PFAAs in sediments identified as impacted by PFAS point sources. Thus, these results advocate for the need to use complementary approaches when analyzing PFAS in the aquatic environment and to identify the structure of unattributed precursors (e.g. by suspect screening or non-target screening based on high-resolution mass spectrometry).

Acknowledgments

Sediment samples were provided by the 2018 national prospective campaign on emerging contaminants supervised by OFB (French Office of Biodiversity). This study has been carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the Investments for the Future Programme, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45). CPER A2E (Aquitaine region), E3A (Aquitaine region) and FEDER (“Europe is moving in Aquitaine with the European Regional Development Fund (FEDER)”) are also acknowledged for funding. PFAS analyses were performed using the technical facilities from the PLATINE mass spectrometry platform at UMR 5805 EPOC. We are grateful to A. Coynel (UMR 5805 EPOC) who supplied sediment characteristics data.

References

- Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* **13**, 20–31. <https://doi.org/10.1039/C0EM00373E>
- Ali, A.M., Sanden, M., Higgins, C.P., Hale, S.E., Alarif, W.M., Al-Lihaibi, S.S., Ræder, E.M., Langberg, H.A., Kallenborn, R., 2021. Legacy and emerging per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) in sediment and edible fish from the Eastern Red Sea. *Environmental Pollution* **280**, 116935. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116935>
- Barzen-Hanson, K.A., Davis, S.E., Kleber, M., Field, J.A., 2017. Sorption of Fluorotelomer Sulfonates, Fluorotelomer Sulfonamido Betaines, and a Fluorotelomer Sulfonamido Amine in National Foam Aqueous Film-Forming Foam to Soil. *Environmental Science & Technology* **51**, 12394–12404. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03452>
- Boiteux, V., Bach, C., Sagres, V., Hemard, J., Colin, A., Rosin, C., Munoz, J.-F., Dauchy, X., 2016. Analysis of 29 per- and polyfluorinated compounds in water, sediment, soil and sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **96**, 705–728. <https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1196683>
- Boiteux, V., Dauchy, X., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Sagres, V., Rosin, C., Munoz, J.-F., 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. *Science of The Total Environment* **583**, 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.079>
- Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* **7**, 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2014. Biotransformation pathways of fluorotelomer-based polyfluoroalkyl substances: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry* **33**, 243–267. <https://doi.org/10.1002/etc.2407>
- Casson, R., Chiang, S.-Y.D., 2018. Integrating total oxidizable precursor assay data to evaluate fate and transport of PFASs. *Remediation Journal* **28**, 71–87. <https://doi.org/10.1002/rem.21551>
- Chen, H., Munoz, G., Duy, S.V., Zhang, L., Yao, Y., Zhao, Z., Yi, L., Liu, M., Sun, H., Liu, J., Sauvé, S., 2020. Occurrence and Distribution of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Tianjin, China: The Contribution of Emerging and Unknown Analogues. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 14254–14264. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00934>

- Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Miller, M., Ng, C.A., Scheringer, M., Vierke, L., Wang, Z., 2020. Strategies for grouping per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to protect human and environmental health. *Environ. Sci.: Processes Impacts* **22**, 1444–1460. <https://doi.org/10.1039/D0EM00147C>
- D'Agostino, L.A., Mabury, S.A., 2017a. Certain Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances Associated with Aqueous Film Forming Foam Are Widespread in Canadian Surface Waters. *Environmental Science & Technology* **51**, 13603–13613. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03994>
- D'Agostino, L.A., Mabury, S.A., 2017b. Aerobic biodegradation of 2 fluorotelomer sulfonamide-based aqueous film-forming foam components produces perfluoroalkyl carboxylates: Biodegradation of 2 fluorotelomer sulfonamide surfactants. *Environ Toxicol Chem* **36**, 2012–2021. <https://doi.org/10.1002/etc.3750>
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Rosin, C., Munoz, J.-F., 2017. Per- and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam concentrates and water samples collected near sites impacted by the use of these foams. *Chemosphere* **183**, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.056>
- De Silva, A.O., Spencer, C., Scott, B.F., Backus, S., Muir, D.C.G., 2011. Detection of a Cyclic Perfluorinated Acid, Perfluoroethylcyclohexane Sulfonate, in the Great Lakes of North America. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 8060–8066. <https://doi.org/10.1021/es200135c>
- Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C.A., Trier, X., Wang, Z., 2020. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environ. Sci.: Processes Impacts* **22**, 2345–2373. <https://doi.org/10.1039/D0EM00291G>
- Göckener, B., Eichhorn, M., Lämmer, R., Kotthoff, M., Kowalczyk, J., Numata, J., Schafft, H., Lahrssen-Wiederholt, M., Bücking, M., 2020. Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 1: Analytical Results Including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay. *J. Agric. Food Chem.* **68**, 12527–12538. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c04456>
- Helsel, D.R., 2011. *Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab and R*. John Wiley & Sons.
- 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. *Science of The Total Environment* **470–471**, 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.074>
- 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. *Environmental Science & Technology* **45**, 7962–7973. <https://doi.org/10.1021/es104326w>

- Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A., Sedlak, D.L., 2013. Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil. *Environmental Science & Technology* **47**, 8187–8195. <https://doi.org/10.1021/es4018877>
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. *Environmental Science & Technology* **46**, 9342–9349. <https://doi.org/10.1021/es302274g>
- 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 Research* **95**, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.055>
- Janda, J., Nödler, K., Scheurer, M., Happel, O., Nürenberg, G., Zwiener, C., Lange, F.T., 2019. Closing the gap – inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 10.1039/C9EM00169G. <https://doi.org/10.1039/C9EM00169G>
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environmental Pollution* **159**, 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.039>
- Liu, J., Mejia Avendaño, S., 2013. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International* **61**, 98–114. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.022>
- Liu, Z., Bentel, M.J., Yu, Y., Ren, C., Gao, J., Pulikkal, V.F., Sun, M., Men, Y., Liu, J., 2021. Near-Quantitative Defluorination of Perfluorinated and Fluorotelomer Carboxylates and Sulfonates with Integrated Oxidation and Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 7052–7062. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00353>
- Martin, D., Munoz, G., Mejia-Avendaño, S., Duy, S.V., Yao, Y., Volchek, K., Brown, C.E., Liu, J., Sauv e, S., 2019. Zwitterionic, cationic, and anionic perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances integrated into total oxidizable precursor assay of contaminated groundwater. *Talanta* **195**, 533–542. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.093>
- Meng, Y., Yao, Y., Chen, H., Li, Q., Sun, H., 2021. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Dagang Oilfield: Multimedia distribution and contributions of unknown precursors. *Journal of Hazardous Materials* **412**, 125177. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125177>
- Munoz, G., Desrosiers, M., Duy, S.V., Labadie, P., Budzinski, H., Liu, J., Sauv e, S., 2017. Environmental Occurrence of Perfluoroalkyl Acids and Novel Fluorotelomer Surfactants in the Freshwater Fish *Catostomus commersonii* and Sediments Following Firefighting Foam Deployment at

the Lac-Mégantic Railway Accident. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 1231–1240. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05432>

Munoz, G., Duy, S.V., Labadie, P., Botta, F., Budzinski, H., Lestremau, F., Liu, J., Sauv e, 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. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.021>

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. *Science of The Total Environment* **517**, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.043>

Munoz, G., Liu, J., Vo Duy, S., Sauv e, S., 2019. Analysis of F-53B, Gen-X, ADONA, and emerging fluoroalkylether substances in environmental and biomonitoring samples: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* e00066. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00066>

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

Pan, Y., Zhang, H., Cui, Q., Sheng, N., Yeung, L.W.Y., Sun, Y., Guo, Y., Dai, J., 2018. Worldwide Distribution of Novel Perfluoroether Carboxylic and Sulfonic Acids in Surface Water. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 7621–7629. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00829>

Pignotti, E., Casas, G., Llorca, M., Tellb uscher, A., Almeida, D., Dinelli, E., Farré, M., Barceló, D., 2017. Seasonal variations in the occurrence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and fish samples from Ebro Delta (Catalonia, Spain). *Science of The Total Environment* **607–608**, 933–943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.025>

Place, B.J., Field, J.A., 2012. Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams Used by the US Military. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7120–7127. <https://doi.org/10.1021/es301465n>

Ruan, T., Jiang, G., 2017. Analytical methodology for identification of novel per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **95**, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.07.024>

Shaw, D.M.J., Munoz, G., Bottos, E.M., Duy, S.V., Sauv e, S., Liu, J., Van Hamme, J.D., 2019. Degradation and defluorination of 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine and 6:2 fluorotelomer sulfonate by *Gordonia* sp. strain NB4-1Y under sulfur-limiting conditions. *Science of The Total Environment* **647**, 690–698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.012>

- Simonnet-Laprade, C., Budzinski, H., Maciejewski, K., Le Menach, K., Santos, R., Alliot, F., Goutte, A., Labadie, P., 2019. Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 10.1039/C9EM00322C. <https://doi.org/10.1039/C9EM00322C>
- 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. *Environment International* **60**, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.021>
- Wang, Z., DeWitt, J.C., Higgins, C.P., Cousins, I.T., 2017. A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology* **51**, 2508–2518. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04806>
- Xiao, F., 2017. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. *Water Research* **124**, 482–495. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.024>
- Xiao, F., Jin, B., Golovko, S.A., Golovko, M.Y., Xing, B., 2019. Sorption and Desorption Mechanisms of Cationic and Zwitterionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Natural Soils: Thermodynamics and Hysteresis. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 11818–11827. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05379>
- 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 Research* **67**, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.014>
- Yeung, L.W.Y., De Silva, A.O., Loi, E.I.H., Marvin, C.H., Taniyasu, S., Yamashita, N., Mabury, S.A., Muir, D.C.G., Lam, P.K.S., 2013. Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario. *Environment International* **59**, 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.026>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.024>
- Zhang, S., Lu, X., Wang, N., Buck, R.C., 2016. Biotransformation potential of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment. *Chemosphere* **154**, 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.062>

Chapitre III-2 : Influence de la méthode de tamisage et de la fraction analysée sur les niveaux mesurés en PFAS

1. Contexte

Les ressources en eaux, notamment les fleuves français, font l'objet d'une attention particulière de la communauté scientifique au regard des conséquences du développement urbain et industriel. Les sédiments fins accumulés dans ou à proximité des cours d'eaux séquestrent une grande part des contaminants de la colonne d'eau. Dans certaines conditions (*e.g.* remobilisation) ces mêmes sédiments peuvent être une source de contamination.

Le suivi des substances prioritaires dans les sédiments n'est pas sujet à des limites de normes de qualité environnementales (NQE). Néanmoins dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) (2013/39/UE), le contrôle des sédiments doit être réalisé à une fréquence raisonnable suffisante pour fournir une analyse des tendances à long terme des teneurs en substances prioritaires. Il y a cependant un manque de connaissances sur cette matrice pour permettre l'harmonisation des pratiques liées à ces surveillances long terme. Un des questionnements concerne notamment des recommandations quant à la fraction granulométrique à analyser.

Le consortium INTERPOL formé en 2018 avait pour objectifs de développer et de mettre à disposition des méthodologies permettant d'établir l'inter-comparaison de l'état de contamination des grands bassins français. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail, avec pour objectif premier un aspect méthodologique sur l'influence de la préparation des sédiments (*i.e.* tamisage) de surface sur la qualité des mesures d'une liste étendue de PFAS (dont le PFOS qui est inscrit comme substance prioritaire dans le cadre de la DCE). Ce travail c'est aussi intéressé à déterminer la fraction granulométrique la plus intéressante pour l'analyse des PFAS dans la matrice sédimentaire.

2. Méthodologie

Les fleuves investigués dans ce travail sont la Seine et la Loire avec respectivement trois et quatre sites de prélèvement. Les échantillons ont été subdivisés en deux aliquotes, à savoir (i) une fraction pour tamisage par voie humide (**TH**) et (ii) une fraction pour tamisage par voie sèche (**TS**) (**Figure 19**). Dans le cas de la fraction TH, l'eau de tamisage a également été récoltée et analysée (n=12) pour permettre d'estimer son enrichissement en PFAS lors de la préparation. Un total de 7 sites avec 3 fractions granulométriques par mode de tamisage (TH et TS) ont été étudiés (excepté pour le site LOI 19-01 B pour lequel le tamisage par voie humide n'a pu être effectué) soit un total de n = 30 échantillons (18 paires TH / TS). La caractérisation des sédiments (granulométrie, minéralogie, TOC) a été effectuée sur la fraction < 2 mm.

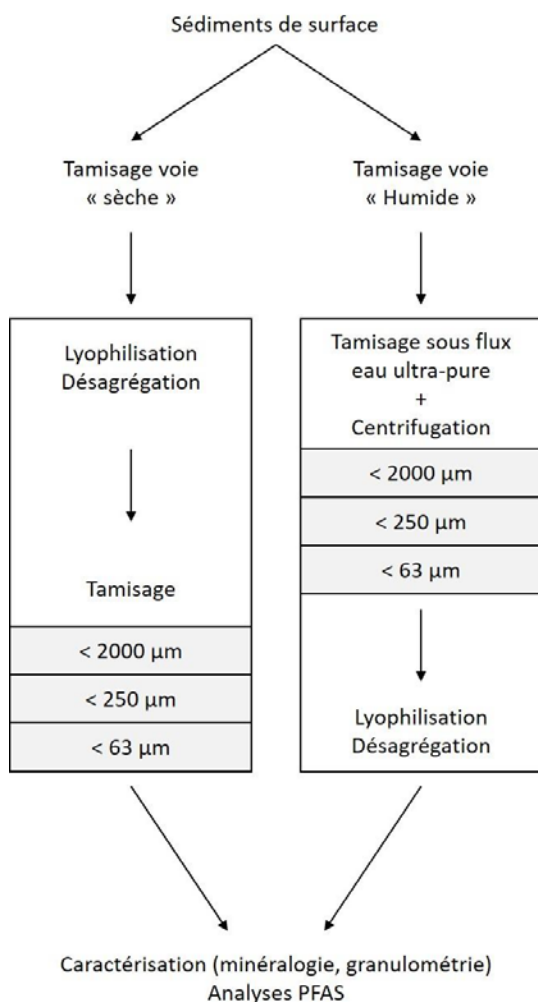


Figure 19. Protocole de fractionnement des sédiments (détaillé dans le Chapitre 2 section 4.2)

Tableau 13. Sites de prélèvement des sédiments de surface sur la Seine et la Loire

Nom	Fleuve	Latitude (WGS84)	Longitude (WGS84)	Type d'environnement de dépôt
LOI 19-01 A	Loire	3,46205	46,82577	Etang connecté au fleuve
LOI 19-01 B	Loire	3,45873	46,82652	Tronçon fluvial (environnement sous eau)
LOI 19-01 C1	Loire	3,46161	46,82171	Tronçon fluvial (dépôts sableux)
LOI 19-01 C2	Loire	3,46161	46,82171	Tronçon fluvial (dépôts sableux)
MAR 6-03 A	Seine	1,05248	49,2971	Etang connecté au fleuve
ORI 6-03 A	Seine	0,99585	49,30425	Tronçon fluvial (dépôt sableux)
ORI 6-03 B	Seine	0,99733	49,30319	Bras du fleuve

3. Impact du mode de tamisage

Tous sites et fractions confondus, les teneurs en Σ PFAS sont en moyenne 2,5 fois plus élevées dans les sédiments TS que TH (**Figure 20**). Ce rapport varie de 1,1 à 8,1 soit un écart-type relatif de 78%. Les PFAS présentés en **Figure 20** sont les PFAS les plus fréquemment détectés dans les différents échantillons (fréquence > 20%). Les valeurs < LOD ont été remplacées par 0.5 * LOD. Des teneurs de l'ordre du ng.g⁻¹ en 6:2 FTAB (médiane 1.7 ng.g⁻¹ PS), composé utilisé majoritairement dans la lutte contre les incendies (Place and Field 2012), ont été quantifiées dans la quasi-totalité des sédiments TS (n=17/18). Dans les échantillons TH, Le 6:2 FTAB n'a été quantifié que 7 fois ; la concentration médiane mesurée était 5 fois plus faible (0,35 ng.g⁻¹ PS). Le 8:2 FTAB présente une tendance similaire voire plus marquée avec l'absence complète de détection dans les échantillons TH alors que ce composé a été quantifié dans 8 échantillons TS (médiane 0,71 ng.g⁻¹ PS). Le test non paramétrique de Wilcoxon sur échantillon appariés confirme une différence significative entre les médianes des concentrations selon le mode de tamisage pour le 6:2 FTAB (p < 0,001), le 8:2 FTAB (p < 0,05) ainsi que sur la Σ PFAS (p < 0,001) ; les échantillons TH étant plus faiblement contaminés.

Les eaux de tamisage (n=12) des échantillons TH ont pu être analysées pour les fractions < 250 μ m et < 63 μ m. Les teneurs en PFAS sont présentées en **Figure 21**. Ces eaux sont majoritairement enrichies en C₄–C₈ PFCA ainsi qu'en PFOS (L-PFOS et Br-PFOS) et 6:2 FTAB. On observe donc un phénomène de lessivage de certains PFAS lors du tamisage par voie humide, probablement en partie lié à la récupération des eaux interstitielles du sédiment humide (Codling et al. 2018; Chen et al. 2019a) notamment pour les composés à chaîne courte qui sont moins susceptibles de se lier aux sédiments (Labadie and Chevreuil 2011a). Cependant, le K_D du 6:2 FTAB a été estimé similaire à celui du PFOS et supérieur à celui du PFOA (Chen et al. 2020). Ce composé, de même que le congénère 8:2 FTAB dont le K_D serait supérieur à celui du PFDoDA, est donc bien plus susceptible de se lier aux sédiments que d'être présent dans l'eau interstitielle. Lors du tamisage puis de la centrifugation permettant de

séparer l'eau du sédiment, il est probable que les PFAS liés aux colloïdes se retrouvent évacués dans ces eaux (Borthakur et al. 2021). Un phénomène de désorption des composés peut également contribuer aux différences observées (Zhang et al. 2019b)

Il semble donc conseillé, pour ne pas dénaturer l'échantillon, de procéder à un tamisage par voie sèche, le tamisage par voie humide ayant un impact significatif sur les niveaux quantifiés en PFAS tel que supposé par d'autres équipes de recherche (Casado-Martinez et al. 2021).

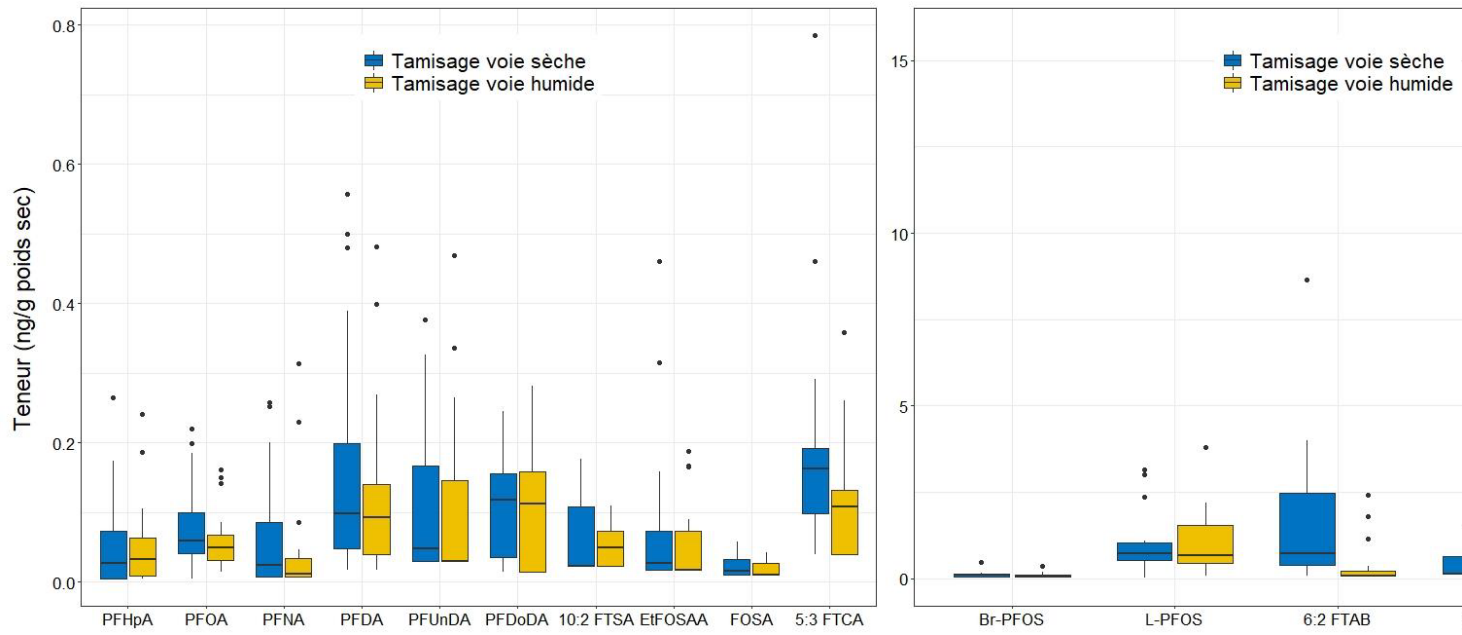


Figure 20. Teneurs (ng.g⁻¹ de poids sec (PS)) tous sites et fractions confondues en fonction du mode de tamisage (n=18 par mode)

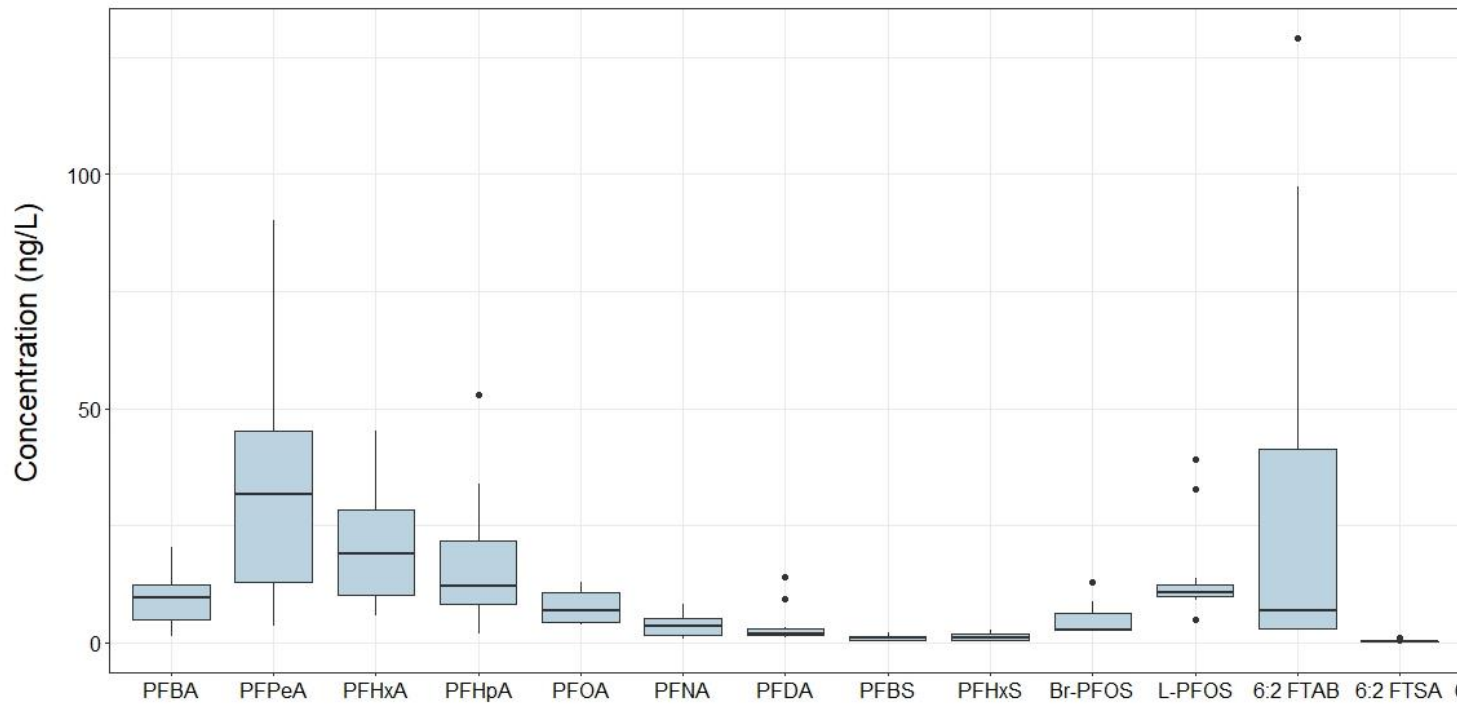


Figure 21. Concentrations en PFAS (ng/L) dans les eaux de tamisage (n=12). Le tamisage était effectué avec un flux d'eau ultra-pure en PFAS.

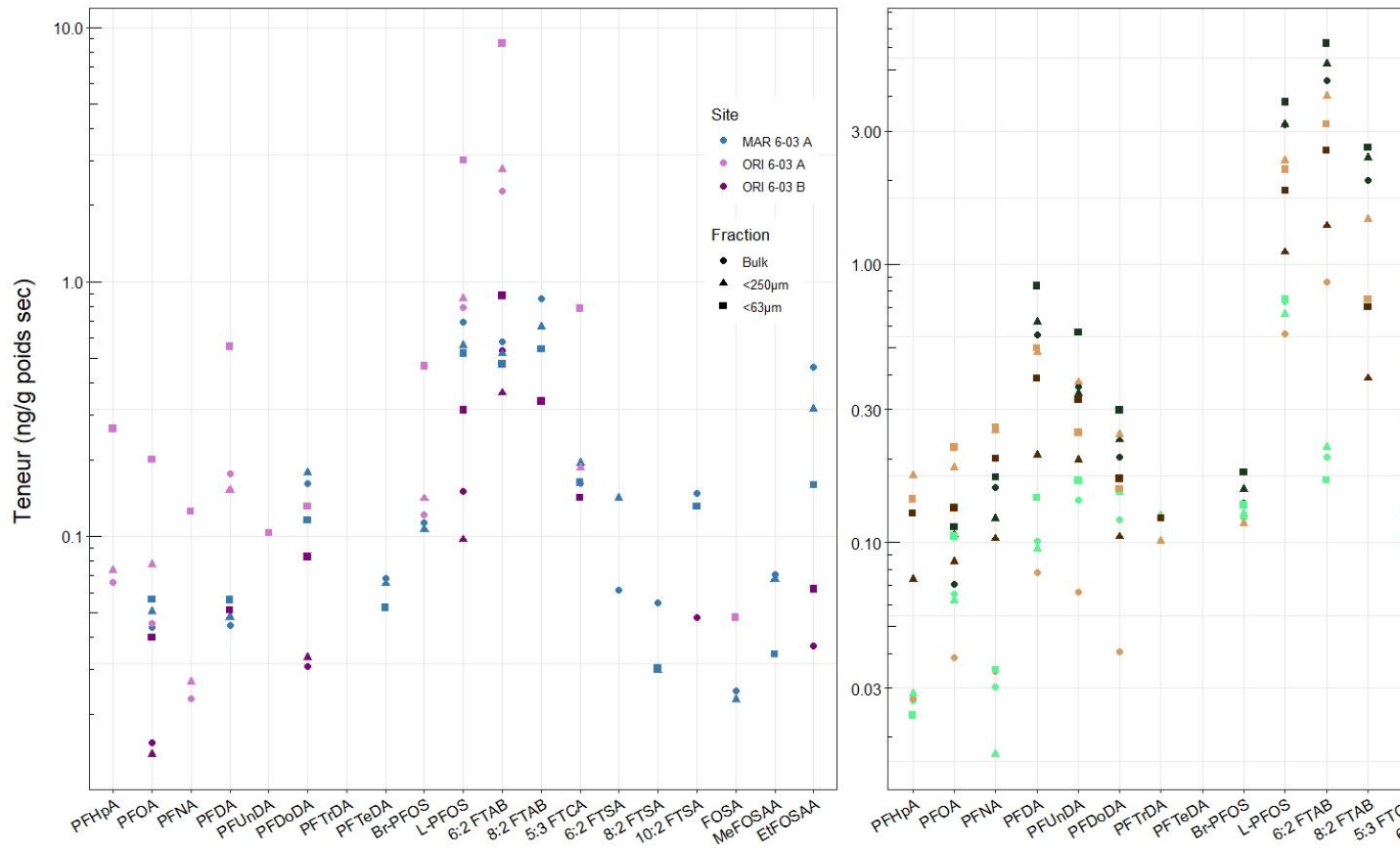


Figure 22. Teneurs en PFAS dans les échantillons TS selon les sites et les fractions.

4. Fractionnement granulométrique des PFAS

Le fractionnement granulométrique des PFAS a été étudié dans les échantillons TS. Parmi les 36 PFAS suivis, 19 ont été détectés dans les échantillons avec notamment du L-PFOS, des PFCAs (> C₇), le 6:2 FTAB et le 5:3 FTCA qui ont été détectés sur l'ensemble des sites investigués (**Figure 22**). Le 8:2 FTAB a quant à lui été quantifié dans les échantillons de 5 sites. Dans les fractions < 2 mm, les teneurs totales en PFAS varient entre <LOD–11,9 ng.g⁻¹ PS (médiane 2,1 ng.g⁻¹ PS) ; les teneurs en L-PFOS et en 6:2 FTAB variant de <0,06 – 3,2 ng.g⁻¹ PS et <0,16 – 4,6 ng.g⁻¹ PS respectivement. La présence de ces PFAS émergents dans les sédiments est en bon accord avec les résultats obtenus dans ces travaux sur la campagne nationale EMNAT présenté dans ces travaux (cf. **Publication n°1**).

Munoz et al (2015) ont rapporté l'influence du taux de carbone organique (COT) et de la fraction fine (particules < 63 µm) comme étant des facteurs de contrôle de l'adsorption sédimentaire de différents PFAS : PFDA, PUnDA, PTrDA, Br-PFOS, L-PFOS et FOSA. Casado-Martinez et al (2021) des teneurs en PFCAs et PFOS dans la fraction < 63 µm plus élevées que dans la fraction < 2 mm.

Les sédiments TS de cette étude présentaient des caractéristiques contrastées (**Tableau 14**) avec un pourcentage de particules < 63 µm compris entre 2 et 85% (écart-type relatif de 85%) et un COT compris entre 0,15 et 5,50% (écart-type relatif de 101%).

Tableau 14. Caractéristiques physicochimiques des sédiments déterminées sur la fraction < 2 mm.

	D10	D50	D90	< 250 µm (%)	< 63 µm (%)	COT (%)
MAR 6-03 A	9,13	57,33	349,53	85	52	5,50
ORI 6-03 A	12,76	237,91	540,64	53	21	0,50
ORI 6-03 B	27,26	139,83	297,77	84	15	0,65
LOI 19-01 A	5,76	21,27	87,97	98	85	4,90
LOI 19-01 B	8,53	43,39	339,97	85	59	3,73
LOI 19-01 C1	315,26	572,95	994,34	5	2	0,15
LOI 19-01 C2	34,69	653,34	1656,20	45	15	0,58

Les rapports entre les teneurs des fractions fines (*i.e.* < 250 et < 63 μm) et celles de la fraction < 2 mm ont été calculés pour chaque site (**Figure 23**) pour les PFAS détectés dans les trois fractions, excepté pour le site LOI 19-01 B dont les teneurs mesurées dans la fraction < 2 mm étaient <LOD.

Tous PFAS confondus, les sites ORI 6-03 A et B ainsi que le site LOI 19-01 C2 présentent des rapports > 1 et des rapports entre les fractions < 63 μm et < 2 mm supérieur à 2, tandis que les rapports oscillent entre 0,3 et 1,8 pour les autres sites. Les sites avec l'enrichissement le plus important de la fraction fine sont caractérisés par un COT faible (< 0,7%) ainsi qu'une fraction < 63 μm inférieure à 20%.

Une corrélation significative ($n = 7$, $p < 0,001$, $R^2 = 0.91$) entre le COT et la fraction < 63 μm a été observée sur ces données ; la corrélation peut cependant être fortement influencée par le faible nombre d'échantillons. Ce résultat attendu (Lacey et al. 2015) suggère que le COT est principalement distribué dans les fractions fines pour les sites considérés.

Les PFAS seraient donc principalement enrichis dans la fraction fine < 63 μm du fait de la plus grande proportion de COT, qui constitue un facteur de contrôle majeur dans l'adsorption sédimentaire des PFAS (Munoz et al. 2015; Li et al. 2018).

Peu de différences entre les teneurs de la fraction < 2 mm et celles de la fraction < 63 μm sont donc attendues pour les sédiments homogènes dans leur granulométrie. Une différence importante sera probablement observée pour les sédiments en provenance de systèmes dynamiques, qui présentent peu de dépôt de sédiments fins. Ainsi, pour la quantification des PFAS et la comparaison entre les cours d'eau, la fraction fine semble la plus propice à l'analyse.

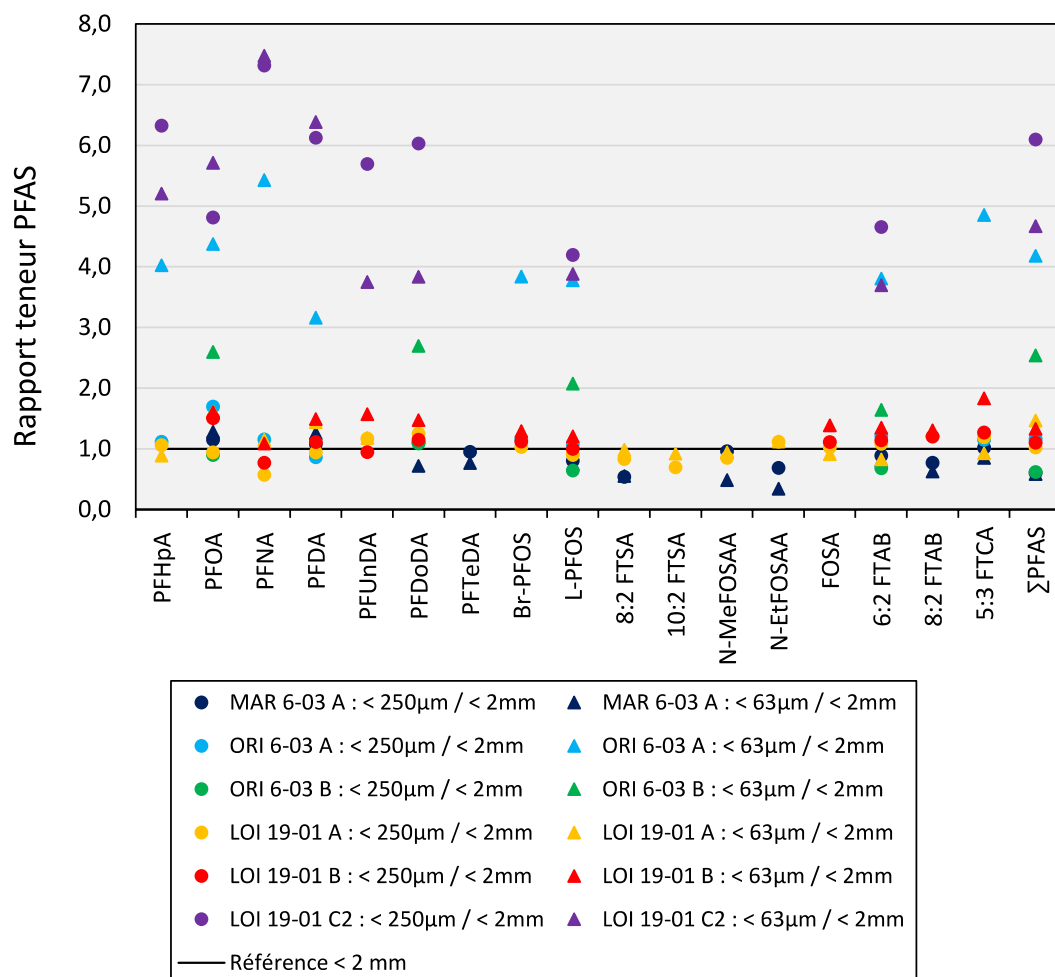


Figure 23. Rapport des teneurs en PFAS entre les fractions fines (< 250 et < 63 μm) et la fraction < 2 mm.

Dans les recommandations de la DCE, il est proposé pour l'analyse des substances chimiques dans les sédiments d'utiliser la fraction < 63 µm ou bien la fraction < 2 mm normalisée par la proportion de particules < 63 µm (European Commission 2010). Ce dernier cas permet de minimiser les manipulations supplémentaires des échantillons (*i.e.* tamisage) qui peuvent être sources de contamination ou bien d'artéfacts comme observé pour les PFAS avec le tamisage sous flux d'eau ultra-pure. Il ne serait réalisable que pour les sédiments présentant à minima 10% de fraction fine.

Pour vérifier l'application de la normalisation, on se propose de comparer les teneurs mesurées dans la fraction fine et celles normalisées selon la formule suivante :

$$Teneur_{normalisée} = \frac{Teneur_{< 2\text{ mm}}}{\%Fraction_{< 63\ \mu\text{m}}}$$

Avec $Teneur_{< 2\text{ mm}}$ les teneurs en PFAS quantifiées dans la fraction < 2 mm et $\%Fraction_{< 63\ \mu\text{m}}$ le pourcentage de particules < 63 µm dans l'échantillon.

Sur notre jeu de données, le sédiment LOI 19-01 C1 présente majoritairement (> 95%) des particules comprises entre < 2 mm et 250 µm et ne répond pas au critère de la DCE. De plus, les teneurs quantifiées dans la fraction < 2 mm sont inférieures aux limites de détection, ce qui ne permet réaliser une normalisation pour cet échantillon. Le jeu de données étant limité, les PFAS considérés pour cette analyse sont ceux quantifiés dans les deux fractions sur 80% des sites. Ces critères arbitraires sont respectés pour le PFOA, PFDA, PFDoDA, L-PFOS, Σ PFOS, 6:2 FTAB et enfin sur la Σ PFAS.

Aucune corrélation significative n'a été trouvée entre les teneurs quantifiées dans la fraction < 63 µm et les teneurs normalisées ; ces dernières étaient généralement supérieures en moyenne d'un facteur 4,0 – 8,7 (**Tableau 15**). Le rapport le plus faible a été obtenue pour le site LOI 19-01 A qui présentait la plus grande fraction de particules < 63 µm. Casado-Martinez et al (2021) trouvait une corrélation significative entre les teneurs quantifiées dans la fraction < 63 µm et les teneurs normalisées à partir de la distribution granulométrique pour Σ PFOS uniquement (n = 16 sites), ce qui suggère que la méthode conseillée par le guide de la DCE ne serait pas la plus performante pour l'analyse d'une liste étendue de PFAS. Il est cependant important de noter les faibles effectifs utilisés dans ces travaux ; une étude à plus large échelle pourrait permettre de renforcer cette affirmation mais nécessiterait une logistique conséquente.

Tableau 15. Corrélation et rapport entre les teneurs reconstituées et mesurées dans les fractions < 63 µm. (n : nombre site avec teneurs > LOD)

	n	p value	Rapport Teneurs _{normalisées} / Teneurs _{mesurées}	
			Gamme	Moyenne ± écart-type
PFOA	6	0,67	0,9 – 16,5	5,8 ± 5,8
PFDA	5	0,10	1,0 – 7,1	4,0 ± 2,9
PFDoDA	5	0,47	1,1 – 15,9	7,2 ± 6,4
L-PFOS	6	0,27	1,4 – 20,6	7,8 ± 7,2
∑PFOS	6	0,10	1,4 – 20,6	7,9 ± 7,2
6:2 FTAB	6	0,11	1,7 – 26,1	8,7 ± 9,3
∑PFAS	6	0,10	1,0 – 16,9	6,6 ± 5,9

L'estimation des teneurs dans la fraction < 2 mm avec les données granulométriques et les teneurs quantifiées dans la fraction fine ont été calculées selon la formule suivante :

$$Teneur_{< 2\text{ mm calculée}} = Teneur_{< 63\ \mu\text{m}} \times \%Fraction_{< 63\ \mu\text{m}}$$

Avec $Teneur_{< 63\ \mu\text{m}}$ les teneurs en PFAS quantifiées dans la fraction < 63 µm et $\%Fraction_{< 63\ \mu\text{m}}$ le pourcentage de particules < 63 µm dans l'échantillon. Les résultats obtenus ont été comparés (rapports) aux teneurs quantifiées directement dans la fraction < 2 mm.

Les teneurs calculées étaient généralement inférieures aux teneurs quantifiées pour l'ensemble des PFAS (**Figure 24**). L'estimation la plus proche a été obtenue pour LOI 19-01 A et LOI 19-01 B avec une fidélité de ∑PFAS de 124% et 94% respectivement. MAR 6-03A et LOI 19-01 C2 présentent les moins bonnes estimations. Aucune tendance particulière ne semble se dégager, tant sur le pourcentage de fraction fine que sur la teneur en COT.

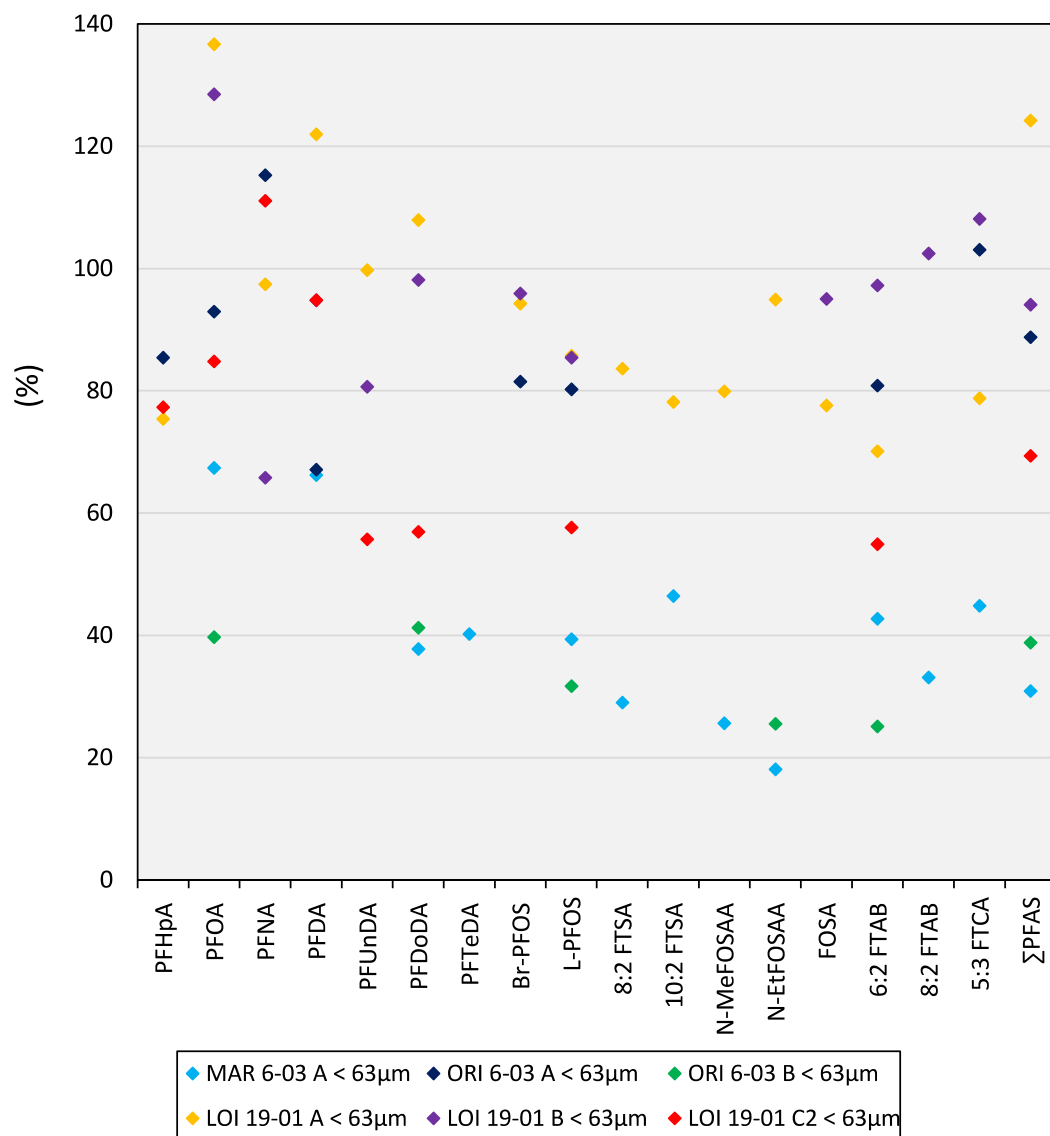


Figure 24. Rapport (%) entre les teneurs reconstituées de la fraction < 2 mm à partir des teneurs de la fraction < 63 µm et les teneurs mesurées directement dans la fraction < 2 mm.

5. Conclusion

Ces travaux mettent en avant l'enrichissement des PFAS dans la fraction fine du sédiment en comparaison du sédiment < 2 mm par quantification directe. L'absence de corrélation entre les teneurs normalisées par le pourcentage de fraction fine (telle que recommandé par la DCE) et les teneurs quantifiées directement dans cette fraction semble orienter vers l'incompatibilité de cette approche dans un objectif de comparaison entre campagnes de surveillance qui pourraient avoir travaillé sur différentes fractions. L'approche de normalisation par le COT semble plus appropriée.

Chapitre IV : Facteurs de contrôle de la bioaccumulation des PFAS

Publication n°2 : Facteurs de contrôle de la bioaccumulation des substances per- et polyfluoroalkyl chez une espèce de poissons de rivière urbaine

Annexe de la publication en p.203

Résumé :

Ce chapitre rapporte les résultats d'une étude de cas réalisée sur la Seine à Paris sur la contamination et les facteurs de contrôle de la bioaccumulation des composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS) chez le chevesne (*Squalius Cephalus*). Les sites investigués ont été sélectionnés le long d'un transect longitudinal amont-aval de Paris. Le compartiment sédimentaire, ainsi que 10–12 individus par site ont été collectés et analysés. Les profils moléculaires des sédiments étaient dominés par les fluorotélomères sulfonamido bétaïne (*i.e.* 6:2 FTAB et 8:2 FTAB, 46% de la Σ PFAS en moyenne), pointant vers l'importance non-négligeable des PFAS d'intérêt émergent dans ce compartiment. C₉–C₁₄ perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs), le perfluorooctane sulfonate (PFOS), le perfluorooctane sulfonamide (FOSA) and le 10:2 fluorotélomère sulfonate (10:2 FTSA) ont été détectés dans tous les chevesnes. La Σ PFAS dans les poissons était comprise entre 0.22–3.8 ng.g⁻¹ poids frais (PF) et 11–140 ng.g⁻¹ PF dans le muscle et dans le foie respectivement. Les individus collectés sur le site à l'amont de Paris étaient significativement moins contaminés que ceux des sites avaux, suggérant des apports urbains et industriels conséquents de Paris. L'utilisation de l'approche ANCOVA, avec le site comme variable qualitative, a mis en évidence l'importance de ce dernier ainsi que des sources de nourriture exploitées par le chevesne dans la variabilité des niveaux de PFAS quantifiés.

Controlling factors of per- and polyfluoroalkyl substance bioaccumulation in fish from an urban river

Nicolas Macorps¹, Karyn Le Menach¹, Patrick Pardon¹, Sabrina Guérin-Rechdaoui², Vincent Rocher²,
Hélène Budzinski¹, Pierre Labadie^{1*}

¹ CNRS/Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, Talence, France

² SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

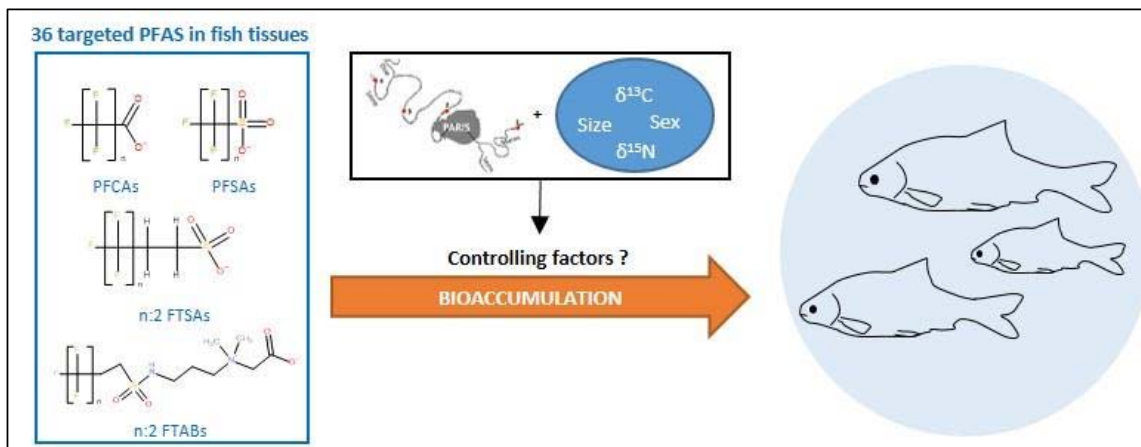
*Corresponding author. *E-mail address:* pierre.labadie@u-bordeaux.fr

Article submitted to:

Environmental Pollution

* Pour faciliter la lecture, les références bibliographiques sont intégrées à la fin de l'article.

Graphical Abstract



Highlights

- Emerging PFAS largely contributed to the molecular pattern observed in sediments
- PFAS levels along the were influenced by urban/industrial inputs
- Along with legacy PFAS, the fluorotelomer sulfonate 10:2 FTSA was ubiquitous in chub
- PFAS bioaccumulation was controlled by site contamination and fish diet

Abstract

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are ubiquitous in aquatic environments and a recent shift toward emerging PFAS is calling for new data on their occurrence and fate. In particular, understanding the determinants of their bioaccumulation is fundamental for risk assessment purposes. However, very few studies have addressed the combined influence of potential drivers of PFAS bioaccumulation in fish such as age, sex or trophic ecology. Thus, this work aimed to fill these knowledge gaps by performing a field study on the Seine River (France). Composite sediment and fish (European chub, *Squalius Cephalus*) samples were collected from four sites along a longitudinal transect to investigate the occurrence of 36 PFAS. Sediment molecular patterns were dominated by fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaines (i.e. 6:2 and 8:2 FTAB, 46% of Σ PFAS on average), highlighting the non-negligible contribution of PFAS of emerging concern. C₉–C₁₄ perfluoroalkyl carboxylic acids, perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorooctane sulfonamide (FOSA) and 10:2 fluorotelomer sulfonate (10:2 FTSA) were detected in all fish samples. Conversely, 8:2 FTAB was detected in a few fish from the furthest downstream station only, suggesting the low bioaccessibility or the biotransformation of FTABs. Σ PFAS in fish was in the range 0.22–3.8 ng.g⁻¹ wet weight (ww) and 11–140 ng.g⁻¹ ww for muscle and liver, respectively. Fish collected upstream of Paris were significantly less contaminated than those collected downstream, pointing to urban and industrial inputs. The influence of trophic ecology and biometry on the interindividual variability of PFAS burden in fish was examined through analyses of covariance (ANCOVAs), with sampling site considered as a qualitative variable. While the latter was highly significant, diet was also influential; carbon sources and trophic level (i.e. estimated using C and N stable isotope ratios, respectively) equally explained the variability of PFAS levels in fish.

Keywords

PFAS; emerging contaminants; fish; sediment; bioaccumulation

1. Introduction

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a group of persistent molecules that have been extensively monitored in the environment and human populations for over 20 years (Giesy and Kannan 2001; Hansen et al. 2001). Perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluoroalkyl sulfonates (PFASs) have been reported to be widely distributed in aquatic ecosystems, including biota (Ahrens 2011). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, as well as perfluorooctane carboxylate (PFOA), have been listed under Annexes B and A of the Stockholm Convention, respectively. This pushed towards the production of replacements of long-chain PFAS like perfluoroether sulfonic acid (PFESAs) and carboxylic acid (PFECAs) (Xiao 2017).

As a consequence, emerging PFAS were detected in surface water and sediments in recent years (De Silva et al. 2011; Pan et al. 2018; Joerss et al. 2019; Chen et al. 2020). These include PFESAs and PFECAs like F-53B, a chlorinated PFESA mainly used in the electroplating industry in China as PFOS alternative (Wang et al. 2013a), HFPO-DA (trade name GenX), ADONA, used as replacement for PFOA as processing aid in fluoropolymer manufacturing (Munoz et al. 2019) or PFECCHS, found in hydraulic fluids but phased out since 2002 (De Silva et al. 2011). PFECCHS presents a lower bioaccumulation factor (BAF) than PFOS in *Carassius carassius* (Wang et al. 2016) while the contrary is observed for F-53B in zebrafish (Tu et al. 2019). The latter was reported in Greenland marine mammals (Gebbinck et al. 2016), fish and marine organisms from China (Shi et al. 2015; Liu et al. 2017; Wang et al. 2021). GenX and ADONA have never been measured in aquatic biota and exhibit low bioaccumulation potential (Munoz et al. 2019). Other alternatives that may be transformed into perfluoroalkyl acids (PFAAs) (Zabaleta et al. 2017a; Simonnet-Laprade et al. 2019) are also of concern (Zabaleta et al., 2017, like fluorotelomer betaines (FTABs), used in aqueous film forming foam formulations (AFFFs) (Place and Field 2012), and fluorotelomer sulfonates (FTSAs), used as a PFOS replacement (Field and Seow 2017). FTABs were previously detected in river sediments at selected locations in France (Munoz et al., 2016). 8:2 FTAB was also found in sediment and fish from Lake Mégantic and Chaudière River (Canada) after a railway accident, with a gradual concentration decrease within a few years (Munoz et al. 2017b). Furthermore, 8:2 FTSA and 10:2 FTSA were also detected in the Chaudière River after this accident and the latter was also ubiquitous in biota from a small urban river in France (Simonnet-Laprade et al. 2019). Thus, the ever increasing number of identified and detected PFAS advocate for further studies, especially in urban rivers, based on extended lists of target compounds (Simonnet-Laprade et al. 2019).

In addition, the controlling factors of PFAS bioaccumulation in fish are still not fully understood, although some drivers have been identified. For instance, PFAS chain length and functional group influence this process (Labadie and Chevreuil 2011a; Lee et al. 2020) but other factors might be at play. At some locations, the burden of long-chain PFAS was correlated with fish length (*i.e.* proxy for age,

Mann, 1976) (Lam et al., 2014; Babut et al., 2017), while no association was observed at other sites (Åkerblom et al. 2017; Langberg et al. 2019). At some Nordic locations, Σ PFAS was negatively correlated with $\delta^{15}\text{N}$ (i.e. proxy for trophic position), suggesting the absence of biomagnification (Lescord et al. 2015; Åkerblom et al. 2017), while trophic magnification factors > 1 were reported elsewhere (Loi et al. 2011; Simonnet-Laprade et al. 2019). Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ (i.e. proxy for carbon sources) as indicators of trophic ecology, diet was identified as a relevant factor to explain the interspecific bioaccumulation pattern of long-chain PFAS in fish from the Rhone River (e.g. perfluorononanoic acid (PFNA), perfluoroundecanoic acid (PFUnDA), PFOS and perfluorooctane sulfonamide (FOSA) (Babut et al. 2017). Overall, studies combining a wide array of proxies to explain the interindividual (i.e. intraspecific) variability of PFAS contamination levels are relatively scarce. Understanding the relative influence of bioaccumulation determinants is, however, of primary importance for predicting PFAS burden and for risk assessment purposes (Lopes et al. 2011). The drivers of the intraspecific variability of PFAS burden have generally been studied independently; they are still poorly documented and clearly deserve deeper investigation. This is a major issue to get further insight into the dynamics of PFAS in trophic webs but also to implement biota monitoring strategies, e.g. in the context of the European Water Framework Directive (Flidner et al. 2018).

In this context, the present study focused on the heavily urbanized Seine River and on an omnivorous cyprinid, the European Chub *Squalius Cephalus*, frequently used in biomonitoring studies as it is widely distributed in European freshwaters (Labadie and Chevreuil, 2011; Nyeste et al. 2019). Previous studies have demonstrated the widespread occurrence of PFAS in this river (Labadie and Chevreuil 2011a; Munoz et al. 2018a), resulting from diffuse and point sources (i.e. fluorochemical plant and waste water treatment plants). To test the hypothesis of a contamination gradient induced by urban and industrial inputs into the Seine River, an extended list of legacy and infrequently reported emerging compounds was analyzed. We explored the PFAS spatial variability in sediment and fish along a longitudinal transect, i.e. upstream and downstream of the Greater Paris conurbation. Furthermore, tissue distribution was considered (i.e. dorsal muscle vs liver) and we aimed to investigate the potential drivers of PFAS bioaccumulation and its intraspecific variability in a model fish species, through multivariate analysis (i.e. considering biometry and indicators of trophic ecology).

2. Material and Methods

2.1. Chemicals.

The full list of reagents and chemicals is provided in the Supporting information (SI). Certified native PFAS ($n = 36$, chemical purity $>98\%$) and isotope-labeled internal standards (ISs) ($n = 20$) (isotopic purity $>94\%$) were acquired from Wellington Laboratories (BCP Instruments, Irigny, France), except

8:2 FTAB that was synthesized by Innovorga (Reims, France) (> 98 %). Native PFAS included PFCAs (C₅–C₁₄), PFSAs (C₄, C₆–C₈, C₁₀), one polyfluoroalkyl carboxylate (5:3 FTCA, also termed FPePA), FTSAAs (4:2 FTSA, 6:2 FTSA, 8:2 FTSA and 10:2 FTSA), FOSA and its *N*-alkylated derivative (N-MeFOSA), perfluorooctane sulfonamide acetic acids (FOSAA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA), FTABs (6:2 FTAB and 8:2 FTAB), fluorotelomer phosphate diesters (6:2 diPAP and 8:2 diPAP), chlorinated PFESA (6:2 Cl-PFESA and 8:2 Cl-PFESA, i.e. major and minor components of F-53B, respectively) and fluoroalkyl ethers (HFPO-DA and ADONA). L-PFOS herein refers to the linear isomer of PFOS and Br-PFOS to the sum of branched isomers. Analyte name, acronym and corresponding internal standard (IS) are provided in **Table S1**.

2.2. Study site

The Seine River flows through the Greater Paris with a relatively low mean daily discharge of 312 m³.s⁻¹ over the 1974–2021 period. This flow is lower in summer, i.e. 150 m³.s⁻¹ on average over the last 20 years, especially in 2019 (< 100 m³.s⁻¹) (BanqueHydro). The Seine River basin is under a strong urban influence, boasting a population of approximately 16 million inhabitants.

Based on the hypothesis of a longitudinal contamination gradient due to urban inputs, the sampling strategy relied on the historical monitoring of fish population in the Seine and Marne rivers conducted in the SIAAP MeSeine network (Azimi and Rocher 2016). Four sampling sites were investigated (**Figure S1**). Gournay-sur-Marne (48.51° N, 2.34° E), located on the Marne River 25 km upstream from its confluence with the Seine River, was used as a relative reference site not directly impacted by the Paris conurbation (Goutte et al., 2018). Levallois (48.54° N, 2.17° E) and Le Pecq (48.53° N, 2.06° E), are situated on the Seine River, 10–30 km downstream of Paris. The farthest downstream site, Triel-sur-Seine (48.98° N, 2.00° E), is located downstream of the Seine and Oise river confluence; it was selected to integrate inputs from the Paris conurbation as well as those from a fluorochemical plant located in the Oise River watershed (Boiteux et al. 2017).

2.3. Sampling

Composite surface sediment samples (0–2 cm, *n* = 1 per site) were collected in August 2019 at each location with a stainless steel spoon and kept in aluminum containers at 4°C. Upon arrival at the laboratory, samples were stored at -20°C until further analysis.

European Chub (*Squalius Cephalus*) were collected simultaneously, according to Azimi and Rocher (2016). This benthic-pelagic species is frequently used for biomonitoring studies as chubs are very abundant in European rivers (Caffrey et al. 2008). In addition, *S. cephalus* are long-lived omnivorous

fishes with large interindividual diet variations (Balestrieri et al. 2006). Fish were collected by electrofishing ($n = 10\text{--}12$ per site), anesthetized (MS222, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in river water) and euthanized. After sacrifice, sex was determined based on gonad morphology for each individual, then length and weight were recorded (**Table S6**). Individuals were dissected on site to collect liver ($n = 45$) and fillets (dorsal muscle) ($n = 46$). Tissues were stored in polypropylene tubes in a cooler (4°C) and then stored at -20°C upon arrival at the laboratory and until further analysis.

2.4. PFAS analysis

Sediment samples were freeze-dried, sieved at 2mm, ground with a ball mill and homogenized before analysis. Fish tissues were also freeze-dried, ground and homogenized. Fish samples were prepared using a procedure adapted from a previous study by our group (Simonnet-Laprade et al. 2019). Briefly, prior to microwave-assisted solvent extraction using 12 mL of MeOH + 100 mM NaOH (10 min, 70°C), ISs (2 ng each) were gravimetrically added to fish tissues (muscle: 200 mg dry weight (dw); liver: 50 mg dw). Extracts were sequentially cleaned-up on Strata X-AW and ENVI-Carb cartridges before concentration to 300 μL (N_2 , 45°C), transfer to polypropylene injection vials and storage at -20°C until analysis. Sediment samples (1g dw) were processed similarly but clean-up was performed on ENVI-Carb cartridges only. PFAS analyses were performed using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry on a 1290 LC system interfaced with a 6495 triple quadrupole mass spectrometer from Agilent Technologies (Massy, France). Further details on chromatographic conditions and mass spectrometry parameters are provided in the SI (**Table S2**).

Procedural blank consisted of extraction solvent supplemented with ISs. For analytes quantified in procedural blanks (**Table S3**), data were blank-corrected. Limits of detection (LoDs), based on either blanks or signal-to-noise ratios as described elsewhere (Munoz et al. 2015), were in the range 0.005–1.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ wet weight (ww), 0.02–1.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ww and 0.05–0.45 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw for fish muscle, liver and sediment respectively (**Table S4**). The limits of quantification (LoQs) were determined as $10/3*\text{LoD}$.

2.5. Quality assurance and quality control

Whole method recovery rates were assessed through the analysis of common sole (*Solea solea*) fillets from the Gironde estuary ($n = 9$, fortified at $5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ww) and sediment from the Orge River ($n = 3$, fortified at $5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw); recoveries ranged between 50 and 105% for all but two analytes in fish muscle, while they were in the range 48–91% for sediments, except for FTABs (**Table S5**). Accuracy was determined with common sole fillets ($n = 16$) and sediment ($n = 3$) spiked with ISs and analytes at the beginning of the procedure (5 ng g^{-1} each). It was in the range 80–120% in spiked sediment and 52–119% in fish tissues, with relative standard deviation (RSD) between 6 and 21%, except for 6:2 FTAB

and 8:2 FTAB (**Table S5**). The overall lower performances for the determination of FTABs in a complex matrices are not unexpected, considering the lack of appropriate ISs (i.e. isotopologues) and the structural differences with anionic PFAS. This led to a slight overestimation of their concentration in fish tissues and an underestimation in sediments.

2.6. Stable isotope analysis

The isotopic composition of fish fillets was evaluated on defatted tissues (Bodin et al. 2009; Simonnet-Laprade et al. 2019). Samples (0.2 ± 0.1 mg) were weighed in tin capsules and stable isotope ratios were determined using a ThermoFinnigan Delta V elemental analyzer (EA-IRMS) with a ConFlo IV interface. Carbon and nitrogen isotopic compositions were expressed as per mil (‰) in the δ notation relative to Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) and atmospheric N_2 , respectively. Trueness was assessed through replicate analyses (every 10–12 samples) of IAEA-N2 ($\delta^{15}N = 20.3\text{‰}$) and USG-24 ($\delta^{13}C = -16.05 \pm 0.1\text{‰}$) reference materials and averaged 20.25 ± 0.23 ($n = 10$) and -15.94 ± 0.35 ($n = 18$) for $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ respectively.

2.7. Statistics

The R statistical software (R version version 4.0.5 R core team 2021) was used to perform statistical analyses. Values $<LoD$ were replaced by $0.5 \times LoD$ and PFAS with detection frequency (DF) $< 50\%$ were not considered for statistics. Since data were not normally distributed (Shapiro-Wilk W-test), statistical differences between groups were performed with Mann-Whitney (paired comparison) or Kruskal-Wallis (comparison of several samples) test, followed by Dunn post-hoc procedure with Bonferroni correction for multiple comparison to specify which groups differed from the others. The Spearman's rank correlation coefficient was used to investigate correlation between individual PFAS and between liver and muscle PFAS concentrations. Analysis of covariance (ANCOVA) was performed to explore the influence of potential explanatory variables (i.e. length, weight, $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$) on contamination levels; sampling site was considered as a qualitative variable. Variables were centered and reduced to estimate their relative contribution to the regression models. For each model, significant variables were determined by type III sum of square analysis and the improvement of models resulting from the removal of non-significant variables was assessed by the partial F-test. For all analyses, the significance threshold was set at 0.05.

3. Results And Discussion

3.1. Fish biometry and trophic ecology.

To acquire a robust dataset, 46 individuals were collected (i.e. 10–12 *per* sampling site). Fish length ranged from 176 to 500 mm and from 170 to 354 mm for females and males respectively; weight ranged from 56 to 1572 g and from 47 to 419 g for females and males, respectively. Thus, individuals displayed contrasting features (**Table S6**) with a RSD of 28% and 103% for length (proxy for fish age) and weight, respectively. No significant difference in length or weight distribution was observed between sampling sites. Based on results acquired in the same biogeographical area, most sampled individuals were likely sexually immature (Mann 1976).

$\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values ranged from -24.26 to -27.82 ‰ (mean -26.70 ± 0.74 ‰) and 9.40 to 13.32 ‰ (mean 11.47 ± 0.90 ‰), respectively (**Figure 1**). The wide range of $\delta^{13}\text{C}$ values are in good agreement with the variety of carbon sources utilized by this omnivorous species (Marković et al. 2007). Nitrogen isotope ratios were significantly different between sites, with higher $\delta^{15}\text{N}$ values at Triel-sur-Seine than at Le Pecq and Gournay-sur-Marne. This $\delta^{15}\text{N}$ enrichment may be linked to inputs from a large wastewater treatment (WWTP) (Hicks et al., 2017; Munoz et al., 2018) located a few km upstream (Hicks et al. 2017; Munoz et al. 2018a). The lower variability of isotopic ratios at Triel-sur-Seine may also indicate a specialization in *S. cephalus* diet (Hette Tronquart et al. 2016). Overall, inter-individual differences are likely due to sampling site specificities and to the omnivorous diet of *S. cephalus*.

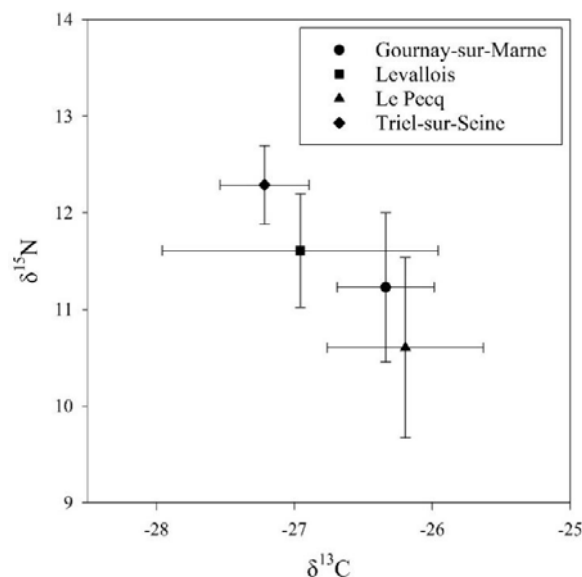


Figure 1. Mean stable isotope signature ($\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{13}\text{C}$) in European chub fillets collected in the Seine River basin (error bars represent standard deviations)

3.2. PFAS concentrations and patterns in sediments

Analysis of surface sediments provided a time-integrated estimation of PFAS contamination at the different sampling sites. Among the 36 analyzed PFAS, 17 were detected in this compartment (**Table S7**). L-PFOS, Br-PFOS, PFDoDA and 6:2 FTAB were systematically detected; 5:3 FTCA was detected at all sites except Le Pecq and 8:2 FTAB levels were > LOD at two sites (Levallois and Triel-sur-Seine). PFAS alternatives such as 6:2 and 8:2 Cl-PFESA or GenX were never detected but ADONA was quantified at two sites, albeit at low levels ($< 0.04 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$). The low detection frequency of these compounds compared to a recent report for the Bohai Bay, China (Chen et al. 2020), illustrates the weakness of their current emissions in the Seine River basin (i.e. few or no industrial sources). ΣPFAS was in the range $0.78\text{--}6.7 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$, with individual compounds generally below ng.g^{-1} level (**Table S7**) except 6:2 FTAB at Triel-sur-Seine ($1.70 \pm 0.07 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$). Concentrations were in the same order of magnitude than those previously observed in the Seine River (Munoz et al. 2018a) and in the nearby Orge River (mean $\Sigma\text{PFAS} = 2.28 \pm 2.31 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$) (Simonnet-Laprade et al. 2019). At all sites, molecular patterns were dominated by 6:2 FTAB that accounted for $46 \pm 19\%$ of ΣPFAS , followed by 5:3 FTCA and L-PFOS ($18 \pm 14\%$ and $14 \pm 4\%$, respectively); this clearly provided evidence for the non-negligible contribution of several PFAS of emerging concern (**Figure S2**). A peculiar PFAS pattern was observed at Triel-sur-Seine, i.e. the presence of 6:2 FTSA ($2.6 \pm 0.8\%$ of ΣPFAS). Additionally,

when PFAS levels were normalized to the total organic carbon content, sediments collected at Triel-sur-Seine appeared more contaminated than those from the further upstream locations. Conversely, Munoz et al. (2018) found no contamination gradient on this river stretch. The difference with our study may arise from specific hydrological conditions, i.e. the particularly low flow rate of the Seine River observed during summer 2019 may have reduced the dilution capacity and sediment transport at the most downstream site. The extended list of PFAS targeted herein (e.g. inclusion of FTABs) may also explain this discrepancy. For instance, 6:2 FTAB proved to be ubiquitous in French river sediments (Munoz et al. 2016) and predominant in sediments from the Oise River collected downstream of a fluorochemical manufacturing plant (Boiteux et al. 2017), thus likely contributing to the higher levels of this compound at Triel-sur-Seine. Inputs from this plant also possibly make for the increased 6:2 FTSA contribution, as observed in periphytic biofilm from the same site (Munoz et al. 2018a). The presence of FTSA in the Seine River could directly originate either from the use or production of these compounds or from the biotransformation of precursors such as fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaines found in AFFF formulations (Field and Scow 2017).

3.3. PFAS levels and patterns in fish

Across all sampling sites, C₁₀–C₁₄ PFCAs, L-PFOS, FOSA and 10:2 FTSA were detected in all fish (**Table 2**). MeFOSAA was also frequently detected in muscle (96%) while PFOA and PFDS were routinely detected in liver (91% and 98%, respectively). Conversely, most emerging PFAS were less frequently reported. For instance, 8:2 FTSA was more rarely detected than 10:2 FTSA (22 % and 58 % of muscle and liver samples, respectively), while PFECBS was found in 20% of liver samples only and 8:2 Cl-PFESA was detected in a single liver sample at Le Pecq. This further suggests that these PFAS are not widely emitted in the Seine River basin yet. Although FTABs were present in sediments, 6:2 FTAB was never detected in fish and 8:2 FTAB was detected in only 4 individuals from Triel-Sur-Seine, at low level (<LoQ).

Σ PFAS were in the range 0.22–3.8 ng.g⁻¹ ww and 11–140 ng.g⁻¹ ww in muscle and liver, respectively (**Table 2**); this resulted in an interindividual variability of 52% and 47%, respectively. Σ PFAS was comparable with levels reported elsewhere for freshwater ecosystems, e.g. in France (Babut et al. 2017; Simonnet-Laprade et al. 2019), Spain (Campo et al. 2016) or South Korea (Lee et al. 2020). As regards individual PFAS, the highest concentrations were observed for L-PFOS (0.63–13 ng.g⁻¹ ww and 5.8–94 ng.g⁻¹ ww in muscle and liver, respectively) and even-number long-chain PFCAs: PFDoDA (0.37–5.0 ng.g⁻¹ ww and 1.6–18 ng.g⁻¹ ww in muscle and liver, respectively) and PFTeDA (0.22–3.8 ng.g⁻¹ ww and 0.66–12 ng.g⁻¹ ww in muscle and liver, respectively). The median concentrations of other long-chain PFCAs were in the range <0.03–1.6 ng.g⁻¹ ww and 0.12–10 ng.g⁻¹ ww in muscle and liver, respectively (Erreur ! Source du renvoi introuvable.). The bioaccumulation of the fluorotelomer 10:2 FTSA has seldom been reported so far. Here, its median concentrations were 0.13 ng.g⁻¹ ww and 0.74 ng.g⁻¹ ww in muscle and liver, respectively. Noteworthy, such values are lower than those observed for PFCAs but much larger than those reported herein for other PFAA precursors. The concentration range of this often overlooked compound was similar to that reported for other cyprinids from the nearby Orge River (Simonnet-Laprade et al. 2019) but lower than those observed in the Chaudiere River following the massive use of AFFFs (Munoz et al., 2017b).

In fish tissues, Σ PFAS and several individual compounds exhibited significant spatial differences (**Table S9**). Fish from Gournay-sur-Marne displayed lower levels of Σ PFAS, Σ PFOS, 10:2 FTSA and FOSA compared to those observed at all downstream sites on the Seine River. Although, the highest median Σ PFAS was measured at Levallois, PFAS levels in fish did not differ between sites located downstream of Paris. A contamination gradient in the Seine River was previously observed for dissolved PFAS (Munoz et al. 2018a) and for other micropollutants in sediment and fish (Teil et al. 2014). Here, we found lower PFAS levels upstream of Paris, which further confirms the impact of dense urban areas on the Seine River contamination. Note that we did not investigate a strict longitudinal gradient since the upstream site was located on the Marne River; however, similar trends were reported for trace metals

and Gournay-Sur-Marne can be considered as a suitable reference site at regional scale (Elbaz-Poulichet et al. 2006; Grosbois et al. 2006).

As stated above, L-PFOS and long-chain carboxylates were the dominant compounds in chub; this is consistent with previous findings in freshwater fish (Labadie and Chevreuril, 2011; Ahrens et al., 2015; Simonnet-Laprade et al., 2019). The relative abundance of emerging PFAS was also examined. When detected, the contribution of 5:3 FTCA to \sum PFAS in muscle was in the range 5–9 % ($n = 3$) while PFECHS contribution in liver was in the range 0.5–1.8%.

The contribution of FTSA significantly increased at Triel-Sur-Seine. For instance, 10:2 FTSA accounted at this site for $2.3 \pm 0.5\%$ and $1.9 \pm 0.4\%$ of \sum PFAS in muscle and liver, respectively. At this site, 6:2 FTSA was found in liver and 8:2 FTSA in both liver and muscle, but their contribution to \sum PFAS was low (i.e. $< 1\%$) partly because of their lower bioaccumulation potential. This specific pattern is likely related to industrial inputs (Munoz et al. 2015). When detected, 8:2 FTAB contribution was similar to that of 10:2 FTSA in muscle. Very few data are available for FTSA and the existing studies mostly focused on 6:2 FTSA (Butt et al. 2014; Zhang et al. 2021b). Ahrens et al. (2015) found a higher contribution of 6:2 FTSA to \sum PFAS in gonads and lower relative contribution of this compound to \sum PFAS in liver and muscle tissues of *Perca fluviatilis* near Stockholm Arlanda Airport. Our results suggest that a similar relative abundance can be expected for 10:2 FTSA in muscle and liver (**Figure 2**).

Correlations among individual PFAS were examined separately for muscle and liver samples (**Figure S3**). Positive associations were observed between most compounds in both matrices, with a few exceptions. For instance, only 10:2 FTSA and PFTeDA were not correlated with each other in liver, suggesting a different behavior between these two compounds (i.e. a PFAA precursor and a potential biotransformation end product). In muscle, PFTTrDA and PFTeDA were correlated with neither 10:2 FTSA nor FOSA but showed significant associations with other PFAS. Since long-chain PFCA are not known to be manufactured in Europe (Valsecchi et al. 2020), potential sources for these compounds include the biotransformation of precursors (Ahrens 2011).

For each sampling location, biota-to-sediment accumulation factors (BSAFs) were calculated for selected emerging PFAS and for PFOS (i.e. considered as benchmark compound) (**Table S8**). It appeared that the BSAFs of these emerging PFAS were lower than those of L-PFOS (range: 0.3–6.0 vs 3.0–87). The low BSAF of 8:2 FTAB may result from its strong binding with sediment particles *via* electrostatic interactions with negatively charged organic matter (Barzen-Hanson et al. 2017a; Munoz et al. 2017b). In addition, 6:2 FTAB exhibited a lower biota-to-soil accumulation factor than PFOS (Munoz et al. 2020). This may also be related to efficient biotransformation, as observed in zebrafish (Shi et al. 2019). Likewise, other sulfonamide betaines also proved to be metabolized into PFAAs in earthworm (Jin et al. 2020). 5:3 FTCA may result from the biotransformation of fluorotelomer-based compounds (Liu et al. 2010; Chen et al. 2019b). Although frequently detected in sediments, 5:3 FTCA

was quantified in three fish muscle samples only, which illustrates its low bioaccumulation potential. Nevertheless, it seemingly displayed the highest BSAF of emerging PFAS; calculations were, however, performed on a limited number of samples (n=3) and results are therefore given as indicative values. Finally, 10:2 FTSA displayed intermediate BSAFs, somewhat lower than those previously reported for this compound (Munoz et al., 2017b).

Table 2. PFAS occurrence in European chub muscle and liver (all sites considered) (DF: detection frequency).

	Muscle (n = 46)			Liver (n = 46)		
	DF (%)	Range (ng.g ⁻¹ ww)	Median (ng.g ⁻¹ ww)	DF (%)	Range (ng.g ⁻¹ ww)	Median (ng.g ⁻¹ ww)
PFHxA	0	<0.02	<0.02	0	<0.02	<0.02
PFHpA	2	<0.005–0.02	<0.005	0	<0.005	<0.005
PFOA	2	<0.06–0.13	<0.06	33	<0.06–0.26	<0.06
PFNA	28	<0.03–0.11	<0.03	91	<0.03–0.78	0.12
PFDA	100	0.09–1.6	0.58	100	0.56–10	2.8
PFUnDA	100	0.06–1.2	0.35	96	<0.53–5.1	1.7
PFDoDA	100	0.37–5.0	1.6	100	1.6–18	7.0
PFTTrDA	100	0.07–1.6	0.39	100	0.25–3.3	1.0
PFTeDA	100	0.22–3.8	0.90	100	0.66–12	3.1
PFBS	0	<0.07	<0.07	0	<0.42	<0.42
PFHxS	11	<0.02–0.10	<0.02	42	<0.17–1.6	<0.17
PFHpS	2	<0.05–0.09	<0.05	44	<0.32–0.66	<0.32
Br-PFOS	93	<0.06–3.29	0.14	100	1.1–7.6	3.2
L-PFOS	100	0.63–13.3	2.6	100	5.8–94	28.7
PFDS	28	<0.06–0.27	<0.06	98	<0.10–1.5	0.27
4:2 FTSA	0	<0.004	<0.004	0	<0.02	<0.02
6:2 FTSA	0	<0.12	<0.12	18	<0.12–0.37	<0.12
8:2 FTSA	22	<0.01–0.03	<0.01	58	<0.02–0.42	0.08
10:2 FTSA	100	0.03–0.24	0.13	100	0.16–1.5	0.74
FOSAA	0	<0.008	<0.008	0	<0.05	<0.05
N-MeFOSAA	96	<0.05–0.09	0.07	58	<0.28–0.50	0.31
N-EtFOSAA	0	<0.15	<0.15	24	<0.002–0.02	<0.002
FOSA	100	0.01–0.14	0.05	100	0.04–0.70	0.20
N-MeFOSA	0	<0.01	<0.01	0	<0.06	<0.06
6:2 diPAP	4	<1.0–2.1	<1.0	7	<1.0–4.0	<1.0
8:2 diPAP	9	<0.08–0.27	<0.08	2	<0.21–1.2	<0.21
6:2 FTAB	0	<0.34	<0.34	0	<2.0	<2.0
8:2 FTAB	9	<0.13–0.20	<0.13	2	<0.47–0.77	<0.47
HFPO-DA	0	<0.30	<0.30	0	<0.35	
ADONA	0	<0.01	<0.01	0	<0.01	<0.01
6:2 Cl-PFESA	0	<0.01	<0.01	0	<0.06	<0.06
8:2 Cl-PFESA	0	<0.006	<0.006	2	<0.20–0.22	<0.20
PFECHS	0	<0.19	<0.19	20	<0.46–0.66	<0.46
5:3 FTCA	7	<0.09–0.75	<0.09	0	<0.36	<0.36
∑PFAS	100	0.22–3.8	7.4	100	11–140	54

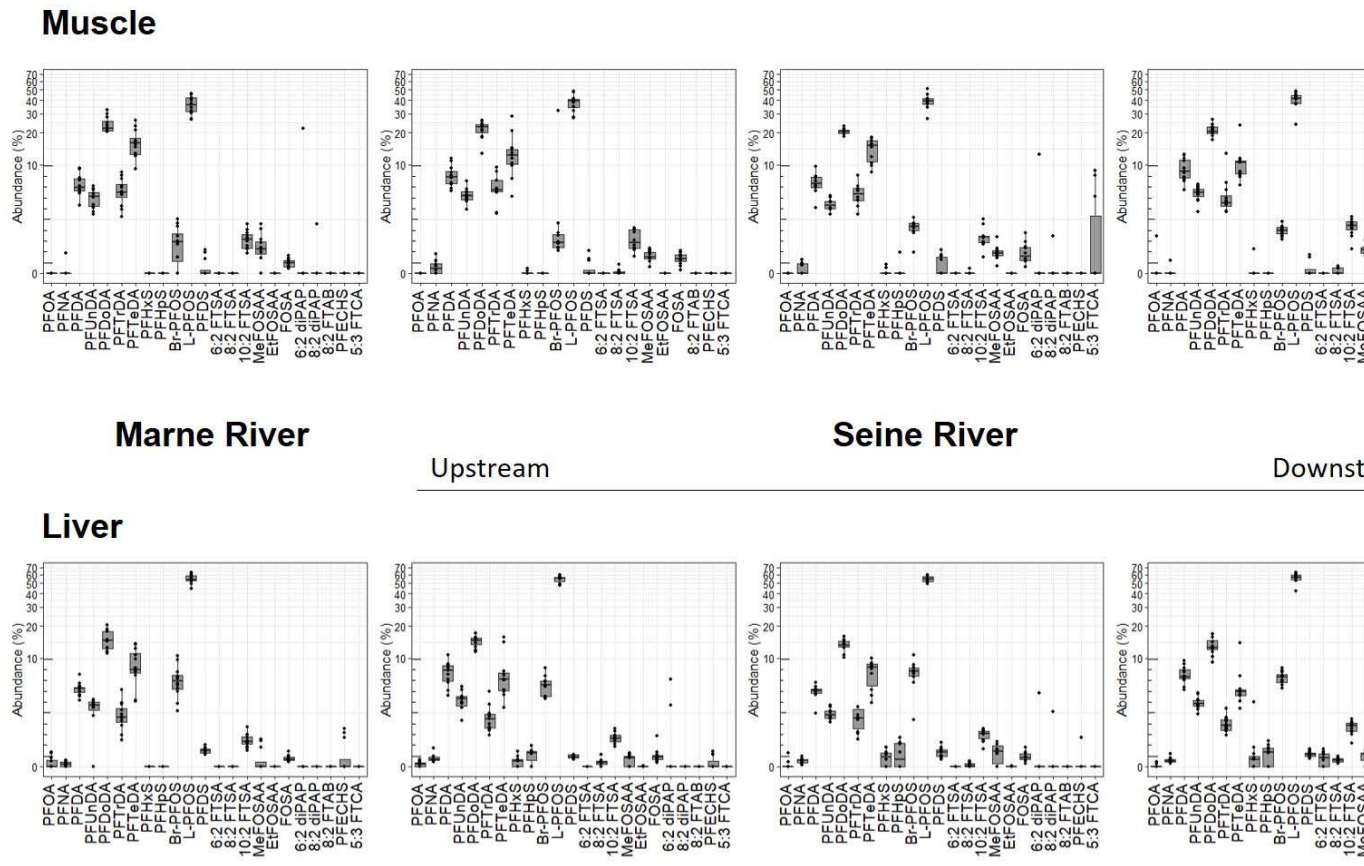


Figure 2. Relative contribution of individual PFAS to Σ PFAS in muscle (top) and liver (bottom).

1
2
3

3.4. Tissue distribution

As expected, PFAS concentrations were higher in liver than in muscle; liver-to-muscle ratios (LMRs) were systematically higher than 1 except for 5:3 FTCA (**Table S10**). LMRs for PFAAs and FOSA were consistent with previously published values for *Cyprinids* (Labadie and Chevreuil, 2011; Babut et al., 2017; Wu et al., 2019). These are, however, the first data for the emerging PFAS listed in Table S10, which tissue distribution is not documented. Large inter-individual variations LMRs were usually observed: the highest inter-individual variation was for FOSA and 8:2 FTSA (i.e. > 60%), while other PFAS displayed relative standard deviations in the range 33–51%. LMRs computed for 10:2 FTSA, the most recurring FTSA, were similar to those calculated for PFUnDA (5.9 ± 1.9 vs 5.1 ± 1.9), which exhibits a similar perfluoroalkyl chain length, but approximately twice lower than those of L-PFOS (10.7 ± 3.5) likely because of different binding affinity for muscle/liver proteins.

Correlations between PFAS levels in liver and muscle were also explored for analytes with DF > 90%. Significant associations were found for all tested compounds and R^2 ranged from 0.31 to 0.70 (**Figure S4**). This indicated that hepatic and muscular levels were related although the relation was sometimes weak, in good agreement with the variable LMRs presented above. The lowest correlation coefficient reported for FOSA was possibly due to inter-individual differences in hepatic biotransformation capacities (i.e. conversion of FOSA to PFOS (Letcher et al. 2014)).

3.5. Controlling factors of PFAS bioaccumulation

To investigate the controlling factors of PFAS bioaccumulation in European Chub, an ANCOVA was performed based on PFAS levels in fish muscle. Such analysis is equivalent to a multiple linear regression including quantitative and qualitative variables (Babut et al. 2017). As demonstrated above, sampling site was an important determinant of PFAS levels in fish due to the contamination gradient. Thus, it was included as a qualitative variable, along with sex (Peng et al. 2010). Explanatory quantitative variables were fish length and trophic ecology proxies (i.e. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$). Fish weight was not included as it was strongly correlated with fish length (**Figure S5**). The latter is often used as a proxy for fish age, thus being more relevant for bioaccumulation studies. PFAS with DF > 90% (i.e. C₁₀-C₁₄ PFCAs, PFOS, FOSA and 10:2 FTSA) were chosen as response variables. Significant variables and models coefficients are presented in **Table 3**.

1

Table 3. ANCOVA results for selected PFAS. CI: confidence interval.

	Variables	Adjusted R ² (<i>p</i> -value)	Variables <i>p</i> -value	Coeffici
PFDA	Length, δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site, Sex	0.46 (<i>p</i> < 0.0001)	Length (0.336); δ ¹⁵ N (0.163); δ ¹³ C (0.006) / Site (<0.0001); Sex (0.529)	
	δ ¹³ C / Site	0.47 (<i>p</i> < 0.0001)	δ ¹³ C (0.005) / Site (<0.0001)	δ ¹³ C: 0.3
PFUnDA	Length, δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site, Sex	0.47 (<i>p</i> < 0.0001)	Length (0.290); δ ¹⁵ N (0.014); δ ¹³ C (<0.001) / Site (<0.0001); Sex (0.869)	
	δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site	0.49 (<i>p</i> < 0.0001)	δ ¹³ C (<0.001); δ ¹⁵ N (0.016) / Site (<0.0001)	δ ¹³ C: 0.4 δ ¹⁵ N: 0.3
PFDoDA	Length, δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site, Sex	0.47 (<i>p</i> < 0.0001)	Length (0.873); δ ¹⁵ N (0.002); δ ¹³ C (0.004) / Site (<0.0001); Sex (0.777)	
	δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site	0.49 (<i>p</i> < 0.0001)	δ ¹³ C (0.003); δ ¹⁵ N (<0.001) / Site (<0.0001)	δ ¹³ C: 0.4 δ ¹⁵ N: 0.3
PFTrDA	Length, δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site, Sex	0.51 (<i>p</i> < 0.0001)	Length (0.550); δ ¹⁵ N (0.004); δ ¹³ C (0.005) / Site (<0.001); Sex (0.924)	
	δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site	0.50 (<i>p</i> < 0.0001)	δ ¹³ C (0.004); δ ¹⁵ N (<0.001) / Site (<0.001)	δ ¹³ C: 0.3 δ ¹⁵ N: 0.3
PFTeDA	Length, δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site, Sex	0.48 (<i>p</i> < 0.0001)	Length (0.311); δ ¹⁵ N (0.004); δ ¹³ C (0.006) / Site (0.005); Sex (0.807)	
	δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site	0.49 (<i>p</i> < 0.0001)	δ ¹³ C (0.006); δ ¹⁵ N (<0.001) / Site (<0.001)	δ ¹³ C: 0.3 δ ¹⁵ N: 0.3
PFOS	Length, δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site, Sex	0.51 (<i>p</i> < 0.0001)	Length (0.687); δ ¹⁵ N (0.031); δ ¹³ C (<0.001) / Site (<0.001); Sex (0.274)	
	δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site	0.51 (<i>p</i> < 0.0001)	δ ¹³ C (<0.001); δ ¹⁵ N (<0.001) / Site (<0.0001)	δ ¹³ C: 0.3 δ ¹⁵ N: 0.3
10:2 FTSA	Length, δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site, Sex	0.50 (<i>p</i> < 0.0001)	Length (0.721); δ ¹⁵ N (0.566); δ ¹³ C (0.734) / Site (<0.0001); Sex (0.854)	
	Site	0.54 (<i>p</i> < 0.0001)	Site (<0.0001)	
FOSA	Length, δ ¹³ C, δ ¹⁵ N / Site, Sex	0.49 (<i>p</i> < 0.0001)	Length (0.356); δ ¹⁵ N (0.432); δ ¹³ C (0.483) / Site (<0.0001); Sex (0.956)	
	Site	0.52 (<i>p</i> < 0.0001)	Site (<0.0001)	

2

For all tested compounds, regression models were significant when all variables were included. R^2 ranged between 0.47 and 0.54 (PFDA and 10:2 FTSA, respectively) with *sampling site* being highly significant for all compounds. When the latter was not taken into account, regression models were still significant for PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA and PFOS ($R^2 = 0.18, 0.23, 0.30$ and 0.25 , respectively; data not shown in **Table 3**).

Maternal transfer is a likely elimination pathway in fish (Peng et al. 2010), thereby potentially inducing sex-specific accumulation levels and patterns. Here, however, sex was not a significant variable. This indicates that PFAS bioaccumulation in European chub was not sex-dependent for the life stages considered in our study (i.e. mostly immature individuals), as observed elsewhere (Gewurtz et al. 2012; Pan et al. 2014; Arinaitwe et al. 2020; Schultes et al. 2020). Here, fish length influence was not significant, while it was an important driver of PFAS bioaccumulation in the cyprinid *Barbus barbus* from the Rhône River (Babut et al. 2017) or in the common sole *Solea solea* from the Gironde estuary (Munoz et al. 2017a). In these studies, higher levels were found in smaller individuals because of lower elimination rates and growth dilution. A plausible explanation for this discrepancy might come from the absence of very young juveniles in the present study (i.e. no individuals below 17 cm).

For FOSA and 10:2 FTSA, sampling site was the only significant variable, thus inter-individual differences mainly originated from the contamination gradient. Conversely, PFDA bioaccumulation was also dependent on $\delta^{13}\text{C}$ while PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA and PFOS bioaccumulation was significantly controlled by both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$. We therefore show that diet is a major controlling factor of PFAS bioaccumulation in an omnivorous river fish species such as European chub. The influence of $\delta^{15}\text{N}$ is consistent with the biomagnification of these PFAS, as observed in various aquatic environments (Simonnet-Laprade et al. 2019; Penland et al. 2020; Pan et al. 2021). Carbon sources in lotic systems are complex (Ishikawa et al. 2012) and more negative $\delta^{13}\text{C}$ are mostly linked to detrital organic matter in river, i.e. a carbon source linked with sediments (Finlay 2001). Since positive coefficients were found for $\delta^{13}\text{C}$ (**Table 3**), PFAS levels tended to increase with $\delta^{13}\text{C}$. This strongly suggests that chub that feed more on autochthonous carbon sources (e.g. periphytic biofilm or biofilm grazers) are more exposed to PFAS. Such a result is consistent with PFAS accumulation in biofilms, proven to exceed that observed in sediments (Munoz et al. 2018a).

In addition, data transformation allowed ranking model coefficients to determine their relative weight. We found that the 95% confidence intervals of model coefficients overlapped for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$. Thus, our findings indicate that both factors exhibited similar weights; carbon sources use is therefore equally important as trophic position to explain within-species variability of PFAS bioaccumulation in *S. cephalus*.

Overall, besides sampling site, dietary habits appeared to be a major parameter controlling the interindividual variability of PFAS levels in European chub from a river under urban influence, where

dissolved PFAS concentrations may rapidly vary depending on hydrological conditions (Munoz et al. 2018a). The relative influence of each parameters should be further investigated on different chub population and species to confirm these results, while other relevant variables such as exposition through respiration and protein/phospholipid content could also be considered (Armitage et al. 2013).

4. Conclusion

This study investigated an extended list of PFAS in sediment and fish along a longitudinal transect in the Seine River basin. The results suggest that the Greater Paris has a strong influence on PFAS inputs in the Seine River. We demonstrated the widespread occurrence in sediment and fish of PFAS of emerging concern such as FTABs and FTSA, usually linked to point sources related to firefighting or industrial activities. In particular, 6:2 FTAB was prevalent in most sediments, while 10:2 FTSA was ubiquitous in fish. Such findings highlight the need for suitable quantitative analytical methods to address a wide range of target compounds, which is mandatory to better understand PFAS occurrence and fate in hydrosystems. PFAS levels in fish were dependent on the sampling site, but trophic ecology significantly explained interindividual variations; trophic level and carbon sources displayed similar weights. However, while such drivers are influential, they are not sufficient to fully explain PFAS bioaccumulation in European chub at the individual level. Future research is therefore needed to get further insight into this issue.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This study was supported by the PIREN-Seine and MeSeine Innovation programs, along with the Investments for the Future Program (Cluster of Excellence COTE, ANR-10-LABX-45). CPER A2E (Aquitaine region), E3A (Aquitaine region) and FEDER (“Europe is moving in Aquitaine with the European Regional Development Fund”) are also acknowledged for funding. PFAS and stable isotope analyses were performed using the technical facilities from the PLATINE mass spectrometry platform at UMR 5805 EPOC. We are grateful to V. Lespannier (Aquascope) for his support on the sampling campaign and to A. Coynel (UMR 5805 EPOC) who supplied total organic carbon data.

References

- Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13, 20–31. <https://doi.org/10.1039/C0EM00373E>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.136>
- Åkerblom, S., Negm, N., Wu, P., Bishop, K., Ahrens, L., 2017. Variation and accumulation patterns of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in European perch (*Perca fluviatilis*) across a gradient of pristine Swedish lakes. *Science of The Total Environment* 599–600, 1685–1692. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.032>
- Arinaitwe, K., Koch, A., Taabu-Munyaho, A., Marien, K., Reemtsma, T., Berger, U., 2020. Spatial profiles of perfluoroalkyl substances and mercury in fish from northern Lake Victoria, East Africa. *Chemosphere* 260, 127536. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127536>
- Armitage, J.M., Arnot, J.A., Wania, F., Mackay, D., 2013. Development and evaluation of a mechanistic bioconcentration model for ionogenic organic chemicals in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32, 115–128. <https://doi.org/10.1002/etc.2020>
- Azimi, S., Rocher, V., 2016. Influence of the water quality improvement on fish population in the Seine River (Paris, France) over the 1990–2013 period. *Science of The Total Environment* 542, 955–964. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.094>
- Babut, M., Labadie, P., Simonnet-Laprade, C., Munoz, G., Roger, M.-C., 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. *Science of The Total Environment* 605–606, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.111>
- Balestrieri, A., Prigioni, C., Remonti, L., Sgrosso, S., Priore, G., 2006. Feeding ecology of *Leuciscus cephalus* and *Rutilus rubilio* in southern Italy. *Italian Journal of Zoology* 73, 129–135. <https://doi.org/10.1080/11250000600679561>
- Banque Hydro, <http://www.hydro.eaufrance.fr/> (accessed 30/10/2021)
- Barzen-Hanson, K.A., Davis, S.E., Kleber, M., Field, J.A., 2017. Sorption of Fluorotelomer Sulfonates, Fluorotelomer Sulfonamido Betaines, and a Fluorotelomer Sulfonamido Amine in National Foam Aqueous Film-Forming Foam to Soil. *Environmental Science & Technology* 51, 12394–12404. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03452>

- 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. *Analytica Chimica Acta* 643, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.03.048>
- Boiteux, V., Dauchy, X., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Sagres, V., Rosin, C., Munoz, J.-F., 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. *Science of The Total Environment* 583, 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.079>
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2014. Biotransformation pathways of fluorotelomer-based polyfluoroalkyl substances: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33, 243–267. <https://doi.org/10.1002/etc.2407>
- Caffrey, J.M., Acevedo, S., Gallagher, K., Britton, R., 2008. Chub (*Leuciscus cephalus*): a new potentially invasive fish species in Ireland. *Aquatic Invasions* 3, 201–209.
- Campo, J., Lorenzo, M., Pérez, F., Picó, Y., Farré, Marinel. la, Barceló, D., 2016. Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Jucar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics. *Environmental Research* 147, 503–512. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.03.010>
- Chen, H., Munoz, G., Duy, S.V., Zhang, L., Yao, Y., Zhao, Z., Yi, L., Liu, M., Sun, H., Liu, J., Sauvé, S., 2020. Occurrence and Distribution of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Tianjin, China: The Contribution of Emerging and Unknown Analogues. *Environ. Sci. Technol.* 54, 14254–14264. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00934>
- Chen, M., Guo, T., He, K., Zhu, L., Jin, H., Wang, Q., Liu, M., Yang, L., 2019. Biotransformation and bioconcentration of 6:2 and 8:2 polyfluoroalkyl phosphate diesters in common carp (*Cyprinus carpio*): Underestimated ecological risks. *Science of The Total Environment* 656, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.297>
- De Silva, A.O., Spencer, C., Scott, B.F., Backus, S., Muir, D.C.G., 2011. Detection of a Cyclic Perfluorinated Acid, Perfluoroethylcyclohexane Sulfonate, in the Great Lakes of North America. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8060–8066. <https://doi.org/10.1021/es200135c>
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Casiot, C., Tusseau-Vuillemin, M.-H., 2006. Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Science of The Total Environment* 367, 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.009>
- Field, J.A., Seow, J., 2017. Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47, 643–691. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1326276>

- Finlay, J.C., 2001. Stable-Carbon-Isotope Ratios of River Biota: implications for Energy Flow in Lotic Food Webs. *Ecology* 82, 1052–1064. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2001\)082\[1052:SCIROR\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2001)082[1052:SCIROR]2.0.CO;2)
- Fliedner, A., Rüdél, H., Lohmann, N., Buchmeier, G., Koschorreck, J., 2018. Biota monitoring under the Water Framework Directive: On tissue choice and fish species selection. *Environmental Pollution* 235, 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.052>
- Gebbink, W.A., Bossi, R., Rigét, F.F., Rosing-Asvid, A., Sonne, C., Dietz, R., 2016. Observation of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Greenland marine mammals. *Chemosphere* 144, 2384–2391. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.116>
- Gewurtz, S.B., De Silva, A.O., Backus, S.M., McGoldrick, D.J., Keir, M.J., Small, J., Melymuk, L., Muir, D.C.G., 2012. Perfluoroalkyl Contaminants in Lake Ontario Lake Trout: Detailed Examination of Current Status and Long-Term Trends. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5842–5850. <https://doi.org/10.1021/es3006095>
- Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environmental Science & Technology* 35, 1339–1342. <https://doi.org/10.1021/es001834k>
- Grosbois, C., Meybeck, M., Horowitz, A., Ficht, A., 2006. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994–2000). *Science of The Total Environment* 356, 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.049>
- Hansen, K.J., Clemen, L.A., Ellefson, M.E., Johnson, H.O., 2001. Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices. *Environmental Science & Technology* 35, 766–770. <https://doi.org/10.1021/es001489z>
- Hette Tronquart, N., Belliard, J., Tales, E., Oberdorff, T., 2016. Stable isotopes reveal food web modifications along the upstream-downstream gradient of a temperate stream. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* 78, 255–265. <https://doi.org/10.1007/s00027-015-0421-8>
- Hicks, K.A., Loomer, H.A., Fuzzen, M.L.M., Kleywegt, S., Tetreault, G.R., McMaster, M.E., Servos, M.R., 2017. $\delta^{15}\text{N}$ tracks changes in the assimilation of sewage-derived nutrients into a riverine food web before and after major process alterations at two municipal wastewater treatment plants. *Ecological Indicators* 72, 747–758. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.09.011>
- Ishikawa, N.F., Doi, H., Finlay, J.C., 2012. Global meta-analysis for controlling factors on carbon stable isotope ratios of lotic periphyton. *Oecologia* 170, 541–549. <https://doi.org/10.1007/s00442-012-2308-x>
- Jin, B., Mallula, S., Golovko, S.A., Golovko, M.Y., Xiao, F., 2020. In Vivo Generation of PFOA, PFOS, and Other Compounds from Cationic and Zwitterionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances in a Terrestrial Invertebrate (*Lumbricus terrestris*). *Environ. Sci. Technol.* 54, 7378–7387. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01644>

- Joerss, H., Apel, C., Ebinghaus, R., 2019. Emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and sediment of the North and Baltic Seas. *Science of The Total Environment* 686, 360–369. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.363>
- Goutte, A., Alliot, A. Azimi, S., Guérin, S., Molbert, N., Rocher, V., 2018. Influence du niveau trophique sur l'imprégnation des chevesnes par les micropolluants organiques en agglomération parisienne. PIREN-Seine annual report. https://www.piren-seine.fr/sites/default/files/PIREN_documents/phase_7/rapports_annuels/2018/a2b3_Goutte_PIREN_2018.pdf, accessed on 30/10/2021
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environmental Pollution* 159, 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.039>
- Langberg, H.A., Breedveld, G.D., Grønning, H.M., Kvennås, M., Jenssen, B.M., Hale, S.E., 2019. Bioaccumulation of Fluorotelomer Sulfonates and Perfluoroalkyl Acids in Marine Organisms Living in Aqueous Film-Forming Foam Impacted Waters. *Environ. Sci. Technol.* *acs.est.9b00927*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00927>
- Lee, Y.-M., Lee, J.-Y., Kim, M.-K., Yang, H., Lee, J.-E., Son, Y., Kho, Y., Choi, K., Zoh, K.-D., 2020. Concentration and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Asan Lake area of South Korea. *Journal of Hazardous Materials* 381, 120909. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120909>
- Lescord, G.L., Kidd, K.A., De Silva, A.O., 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. <https://doi.org/10.1021/es5048649>
- Letcher, R.J., Chu, S., McKinney, M.A., Tomy, G.T., Sonne, C., Dietz, R., 2014. Comparative hepatic in vitro depletion and metabolite formation of major perfluorooctane sulfonate precursors in arctic polar bear, beluga whale, and ringed seal. *Chemosphere* 112, 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.022>
- Liu, J., Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Panciroli, P.K., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Bellin, C.A., 2010. 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. *Chemosphere* 78, 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.044>
- Liu, Y., Ruan, T., Lin, Y., Liu, A., Yu, M., Liu, R., Meng, M., Wang, Y., Liu, J., Jiang, G., 2017. Chlorinated Polyfluoroalkyl Ether Sulfonic Acids in Marine Organisms from Bohai Sea, China: Occurrence, Temporal Variations, and Trophic Transfer Behavior. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4407–4414. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06593>

- 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. *Environmental Science & Technology* 45, 5506–5513. <https://doi.org/10.1021/es200432n>
- Lopes, C., Perga, M.-E., Peretti, A., Roger, M.-C., Persat, H., Babut, M., 2011. Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways? *Chemosphere* 85, 502–508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.011>
- Mann, R.H.K., 1976. Observations on the age, growth, reproduction and food of the chub *Squalius cephalus* (L.) in the River Stour, Dorset. *Journal of Fish Biology* 8, 265–288. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.1976.tb03950.x>
- Marković, G.S., Simić, V.M., Ostojić, A.M., Simić, S.B., 2007. Seasonal variation in nutrition of chub (*Leuciscus cephalus* L., Cyprinidae, Osteichthyes) in one reservoir of West Serbia. *Zbornik Matice srpske za prirodne nauke* 107–113.
- Munoz, G., Budzinski, H., Babut, M., Drouineau, H., Lauzent, M., Menach, K.L., Lobry, J., 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. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02399>
- Munoz, G., Desrosiers, M., Duy, S.V., Labadie, P., Budzinski, H., Liu, J., Sauvé, S., 2017b. Environmental Occurrence of Perfluoroalkyl Acids and Novel Fluorotelomer Surfactants in the Freshwater Fish *Catostomus commersonii* and Sediments Following Firefighting Foam Deployment at the Lac-Mégantic Railway Accident. *Environ. Sci. Technol.* 51, 1231–1240. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05432>
- Munoz, G., Desrosiers, M., Vetter, L., Vo Duy, S., Jarjour, J., Liu, J., Sauvé, S., 2020. Bioaccumulation of Zwitterionic Polyfluoroalkyl Substances in Earthworms Exposed to Aqueous Film-Forming Foam Impacted Soils. *Environ. Sci. Technol.* 54, 1687–1697. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05102>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.021>
- Munoz, G., Fechner, L.C., Geneste, E., Pardon, P., Budzinski, H., Labadie, P., 2018. Spatio-temporal dynamics of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and transfer to periphytic biofilm in an urban river: case-study on the River Seine. *Environ Sci Pollut Res* 25, 23574–23582. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8051-9>
- 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. *Science of The Total Environment* 517, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.043>
- Munoz, G., Liu, J., Vo Duy, S., Sauv e, S., 2019. Analysis of F-53B, Gen-X, ADONA, and emerging fluoroalkylether substances in environmental and biomonitoring samples: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* e00066. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00066>
- Nyeste, K., Dobrocsi, P., Czegl di, I., Cz dli, H., Harangi, S., Baranyai, E., Simon, E., Nagy, S.A., Antal, L., 2019. Age and diet-specific trace element accumulation patterns in different tissues of chub (*Squalius cephalus*): Juveniles are useful bioindicators of recent pollution. *Ecological Indicators* 101, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.001>
- Pan, C.-G., Xiao, S.-K., Yu, K.-F., Wu, Q., Wang, Y.-H., 2021. Legacy and alternative per- and polyfluoroalkyl substances in a subtropical marine food web from the Beibu Gulf, South China: Fate, trophic transfer and health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials* 403, 123618. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123618>
- 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. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 107, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.031>
- Pan, Y., Zhang, H., Cui, Q., Sheng, N., Yeung, L.W.Y., Sun, Y., Guo, Y., Dai, J., 2018. Worldwide Distribution of Novel Perfluoroether Carboxylic and Sulfonic Acids in Surface Water. *Environ. Sci. Technol.* 52, 7621–7629. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00829>
- 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. <https://doi.org/10.1021/es903248d>
- Penland, T.N., Cope, W.G., Kwak, T.J., Strynar, M.J., Grieshaber, C.A., Heise, R.J., Sessions, F.W., 2020. Trophodynamics of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Food Web of a Large Atlantic Slope River. *Environ. Sci. Technol.* 54, 6800–6811. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05007>
- Place, B.J., Field, J.A., 2012. Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams Used by the US Military. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7120–7127. <https://doi.org/10.1021/es301465n>
- Schultes, L., Sandblom, O., Broeg, K., Bignert, A., Benskin, J.P., 2020. Temporal Trends (1981–2013) of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Total Fluorine in Baltic cod (*Gadus morhua*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 39, 300–309. <https://doi.org/10.1002/etc.4615>
- Shi, G., Cui, Q., Zhang, H., Cui, R., Guo, Y., Dai, J., 2019. Accumulation, Biotransformation, and Endocrine Disruption Effects of Fluorotelomer Surfactant Mixtures on Zebrafish. *Chem. Res. Toxicol.* 32, 1432–1440. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.9b00127>

- Shi, Y., Vestergren, R., Zhou, Z., Song, X., Xu, L., Liang, Y., Cai, Y., 2015. Tissue Distribution and Whole Body Burden of the Chlorinated Polyfluoroalkyl Ether Sulfonic Acid F-53B in Crucian Carp (*Carassius carassius*): Evidence for a Highly Bioaccumulative Contaminant of Emerging Concern. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14156–14165. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04299>
- Simonnet-Laprade, C., Budzinski, H., Maciejewski, K., Le Menach, K., Santos, R., Alliot, F., Goutte, A., Labadie, P., 2019. Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 10.1039/C9EM00322C. <https://doi.org/10.1039/C9EM00322C>
- Teil, M.-J., Tlili, K., Blanchard, M., Labadie, P., Alliot, F., Chevreuil, M., 2014. Polychlorinated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Phthalates in Roach from the Seine River Basin (France): Impact of Densely Urbanized Areas. *Arch Environ Contam Toxicol* 66, 41–57. <https://doi.org/10.1007/s00244-013-9955-8>
- Tu, W., Martínez, R., Navarro-Martin, L., Kostyniuk, D.J., Hum, C., Huang, J., Deng, M., Jin, Y., Chan, H.M., Mennigen, J.A., 2019. Bioconcentration and Metabolic Effects of Emerging PFOS Alternatives in Developing Zebrafish. *Environ. Sci. Technol.* [acs.est.9b03820](https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03820). <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03820>
- Valsecchi, S., Babut, M., Mazzoni, M., Pascariello, S., Ferrario, C., Felice, B.D., Bettinetti, R., Veyrand, B., Marchand, P., Polesello, S., 2020. Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in Fish from European Lakes: Current Contamination Status, Sources, and Perspectives for Monitoring. *Environmental Toxicology and Chemistry* n/a. <https://doi.org/10.1002/etc.4815>
- Wang, Q., Ruan, Y., Jin, L., Zhang, X., Li, J., He, Y., Wei, S., Lam, J.C.W., Lam, P.K.S., 2021. Target, Nontarget, and Suspect Screening and Temporal Trends of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Marine Mammals from the South China Sea. *Environ. Sci. Technol.* 55, 1045–1056. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06685>
- Wang, S., Huang, J., Yang, Y., Hui, Y., Ge, Y., Larssen, T., Yu, G., Deng, S., Wang, B., Harman, C., 2013. First Report of a Chinese PFOS Alternative Overlooked for 30 Years: Its Toxicity, Persistence, and Presence in the Environment. *Environmental Science & Technology* 47, 10163–10170. <https://doi.org/10.1021/es401525n>
- Wang, Y., Vestergren, R., Shi, Y., Cao, D., Xu, L., Cai, Y., Zhao, X., Wu, F., 2016. Identification, Tissue Distribution, and Bioaccumulation Potential of Cyclic Perfluorinated Sulfonic Acids Isomers in an Airport Impacted Ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10923–10932. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01980>

Wu, J.-Y., Liu, W.-X., He, W., Xu, F.-L., 2019. Comparisons of tissue distributions and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in two fish species with different trophic levels from Lake Chaohu, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 185, 109666. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109666>

Xiao, F., 2017. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. *Water Research* 124, 482–495. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.024>

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*). *Science of The Total Environment* 609, 1085–1092. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.241>

Zhang, W., Pang, S., Lin, Z., Mishra, S., Bhatt, P., Chen, S., 2021. Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems: advances and perspectives. *Environmental Pollution* 272, 115908. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115908>

Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'intègrent dans une démarche continue de l'évaluation de la qualité des environnements aquatiques. Les pressions industrielles, agricoles et urbaines sont sources d'émission de substances chimiques au potentiel de bioaccumulation et de toxicité, présentant parfois des risques écotoxicologiques. Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) font parties de ces composés catégorisés à risque. Produites depuis le milieu du XX^{ème} siècle, ce n'est qu'au début des années 2000 que les études environnementales sur ces substances mettent en avant leur caractère ubiquiste et ceux même dans les régions les plus reculées (Giesy and Kannan 2001; Butt et al. 2010; Ahrens 2011). Bien que le perfluorooctane sulfonate (PFOS) et le perfluorooctane carboxylate (PFOA) aient fait leur entrée dans la liste des polluants organiques persistants de la convention de Stockholm, et que le PFHxS soit en cours d'inclusion (<http://chm.pops.int>), peu d'information existent quant à l'émergence et l'écodynamique de nouvelles classes de PFAS nouvellement identifiées tels que les FTABs ou encore les polyfluoroéther sulfoniques et carboxyliques (Xiao 2017; Cousins et al. 2020). Ces travaux de thèse avaient donc pour objectifs d'apporter de nouveaux éléments relatifs à la contamination des milieux aquatiques par les classes de PFAS historiques et émergentes, ainsi que d'estimer par une méthode indirecte la contribution des PFAS non ciblés. La question des facteurs de contrôle de la bioaccumulation chez une espèce de poisson dulçaquicole a aussi été étudiée.

L'inclusion d'une nouvelle classe de molécules zwitterioniques, les fluorotélomère sulfonamido bétaines (FTABs), dans la liste des composés suivis a nécessité en début de thèse un travail d'optimisation des conditions d'extraction pour les matrices solides (*i.e.* sédimentaires et tissus biologiques). La transition vers un solvant d'extraction composé de méthanol supplémenté d'acétate d'ammonium ou bien d'hydroxyde de sodium a permis d'améliorer les rendements d'extractions et la fidélité sur ces composés tout en maintenant de bonnes performances analytiques pour les autres classes de PFAS, portant le nombre de molécules suivies à 36. La méthode d'oxydation au persulfate (TOP) développée par Houtz et Sedlak (2012) permettant l'estimation de la présence des précurseurs d'acides perfluorés (pré-PFAAs) ciblés et non-identifiés dans les échantillons de sédiments a été adaptée en conséquence, et réalisée dans des conditions réalistes (*i.e.* condition d'extraction / purification de matrices solides). L'ensemble des études de la littérature avaient estimé les taux de conversion des précurseurs ciblés en milieu aqueux.

Ce travail démontre pour la première fois l'importance des conditions opératoires sur la conversion des précurseurs par la méthode TOP, avec une déviation des profils de conversion vers la formation d'acides carboxyliques perfluorés de chaîne courte.

L'analyse des sédiments du réseau hydrographique à l'échelle du territoire national dans le cadre de la campagne EMNAT a révélé la présence de 28 PFAS, incluant les C₄-C₁₄ PFAAs, le FOSA, le FOSAA

Conclusion et perspectives

et leurs dérivés N-alkylés, les 6:2, 8:2 et 10:2 FTSA, le 5:3 FTCA ainsi que les 6:2 et 8:2 FTAB. Ces derniers ainsi que le L-PFOS apparaissaient ubiquistes et étaient quantifiés à des niveaux de l'ordre ng.g⁻¹. Les composés émergents étaient majoritaires sur certains sites à proximité de centres urbains et d'activités aéroportuaires. Il convient de souligner l'importance de ces résultats compte tenu du manque de données sur l'occurrence de ces composés d'intérêts émergents (Xiao 2017).

Les pré-PFAAs ciblés dans cette étude contribuaient en moyenne pour un tiers de la Σ PFAS. Les profils particuliers observés en FTABs ont été attribués à la présence d'activités aéroportuaires où des activités de lutttes contre les incendies ont régulièrement lieu, tandis que la contribution de FTSA était généralement liée à la présence d'activités industrielles. L'application du TOP à large échelle spatiale a révélé une part non négligeable de pré-PFAAs non attribuée à l'oxydation des précurseurs ciblés. La proportion molaire moyenne par rapport à la Σ PFAS était de $51 \pm 30\%$ atteignant 97% pour certains sites. Les proportions les plus élevées étaient retrouvées pour les sites sous influence industrielle qui présentaient des teneurs élevées en Σ PFAS déterminées par analyse ciblée.

Dans l'objectif de proposer un mode opératoire commun pour l'analyse des contaminants dans les stocks sédimentaires des grands bassins français, les travaux du programme INTERPOL ont porté sur l'impact de la préparation et de la fraction analysée sur la quantification des PFAS. Les aliquotes préparés selon un tamisage par voie humide se sont avérées appauvries en PFAS en comparaison des échantillons tamisés par voie sèche, notamment pour les 6:2 et 8:2 FTAB. Ce premier a par ailleurs été quantifié dans les eaux de tamisage. Ces résultats suggèrent l'action de phénomène de désorption ou encore une mobilité via les colloïdes des PFAS lors du tamisage sous flux eau ultra-pure. En se basant sur les teneurs mesurées dans les fractions granulométriques < 2 mm, < 250 μ m et < 63 μ m des échantillons traités par la voie sèche, il est apparu que la fraction la plus fine était généralement plus enrichie en PFAS que la fraction < 2 mm. Cet enrichissement attendu a été attribué à la teneur en carbone organique totale (COT) des échantillons, facteur de contrôle bien établi pour l'adsorption des PFAS dans les sédiments (Munoz et al. 2015; Li et al. 2018), ainsi qu'à la surface spécifique plus importante des particules fines qui favorise l'adsorption. Ces travaux suggèrent l'utilisation d'une normalisation des teneurs en PFAS par le COT à des fins de comparaisons entre bassins, et ce pour une large gamme de composés. De plus, la fraction < 63 μ m semble la fraction à privilégier pour l'analyse des PFAS.

Une seconde étude, adossée au programme PIREN-Seine avait pour objectif premier d'étudier les facteurs de contrôle de la bioaccumulation des PFAS chez le chevesne dans la Seine, et sur des sites présentant des niveaux de contamination a priori contrastés selon sur un transect amont-aval de la Seine en Ile-de-France. Dans les sédiments composites récoltés sur les quatre sites étudiés, les profils moléculaires étaient dominés par le 6:2 FTAB, suivis du 5:3 FTCA et du L-PFOS, en bonne concordance avec les résultats de la campagne EMNAT à l'échelle nationale. Les C₁₀-C₁₄ PFCAs, le L-PFOS, le FOSA et le 10:2 FTSA ont été quantifiés dans l'ensemble des muscles et foies de chevesnes. La présence du 10:2 FTSA avait déjà été observée sur un nombre restreint d'organismes issus de l'Orge, un affluent

Conclusion et perspectives

de la Seine (Simonnet-Laprade et al. 2019). Cette étude confirme l'ubiquité de ce composé d'intérêt émergent chez le chevesne dans le bassin versant de la Seine. L'influence de la métropole du Grand Paris sur les apports en PFAS a été confirmée par la quantification de niveaux en PFAS significativement plus faibles chez les individus pêchés à Gournay-Sur-Marne (20 km à l'amont) que ceux des différents sites situés à l'aval (2–80 km de Paris). Les facteurs de contrôle de la bioaccumulation ont été déterminés par une analyse ANCOVA. Le facteur position (*i.e.* site de prélèvement) ainsi que les rapports des isotopes stables du carbone et de l'azote, proxys de l'écologie trophique sont apparus déterminants dans la bioaccumulation du L-PFOS et des C₁₀–C₁₄ PFCAs. C'est donc principalement via les sources alimentaires que la bioaccumulation de ces composés est contrôlée chez cette espèce omnivore. Les teneurs en PFAS plus importantes ont été liées aux valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus négatives, pointant vers une accumulation *via* les sources de carbone autochtones, *i.e.* le biofilm péryphytique, en bon accord avec l'accumulation des PFAS dans ce compartiment (Munoz et al. 2018a). Les résultats ont également mis en évidence des effets équivalents des sources de carbone et de la position trophique dans l'explication des variabilités observées dans la bioaccumulation des PFAS chez le chevesne. A contrario, seul le site de prélèvement expliquait les différences de bioaccumulation du 10:2 FTSA et du FOSA observées entre individus.

En perspective de ces travaux de recherche, il convient de souligner les différences significatives observées selon la démarche TOP employée, supportant le besoin de standardisation des pratiques afin d'être suffisamment robuste et comparable entre études (Cousins et al. 2020). Une méthode standardisée pourrait in fine être appliquée à des fins de régulation, pour tenir compte d'une part non-ciblée ne nécessitant pas un appareillage de pointe, souvent coûteux. Cette méthode devrait tenir compte des conditions réalistes de la préparation des échantillons et définir les conditions dans lesquelles les taux de conversion doivent être déterminés. Des taux références pourraient être établis. Les bilans de masse de l'oxydation des précurseurs ciblés devraient être complétés par le dosage des C₁–C₃ PFCAs avec l'utilisation de méthodes dédiées telles que la chromatographie ionique (Janda et al. 2019).

La mise en évidence de la part importante des FTABs mais surtout des pré-PFAAs non identifiés dans les sédiments conforte le besoin d'analyser une large gamme de composés et d'aller plus en profondeur quant à la nature des précurseurs non identifiés. Il pourrait donc être intéressant de coupler le TOP avec des techniques de haute résolution qui permettrait d'identifier les classes de PFAS qui contribuent à ce pool de précurseurs non identifiés. Un fractionnement des PFAS neutres, anioniques et zwitterioniques pourrait être réalisé en amont pour mieux cibler les classes de précurseurs (D'Agostino and Mabury 2014). Les résultats obtenus seraient un moteur pour l'extension des listes des composés ciblés d'intérêt. On peut d'ores et déjà envisager d'ajouter d'autres composés zwitterioniques disponibles en solutions standards commerciales.

Conclusion et perspectives

Au-delà de l'enjeu associé à l'identification des précurseurs qui peuvent être source sur le long terme d'acides perfluoroalkylés persistants, il sera important d'étudier la dégradation de ces substances dans les conditions biotiques et abiotiques (Liu and Mejia Avendaño 2013). En effet, le 6:2 FTAB fréquemment détecté sur le territoire français est susceptible de former des C₅-C₆ PFCAs en présence de certaines bactéries (Shaw et al. 2019). Il serait donc important de caractériser la dégradation de ces nouveaux PFAS dans des conditions environnementales (*e.g.* microcosme sédimentaire, boues activées, etc.). Ces données sur les cinétiques de dégradation et les produits formés au sein de différents compartiments permettra de mieux appréhender la qualité globale des milieux par la prise en compte des potentiels de dégradation.

Les processus par lesquels les espèces aquatiques sont exposées aux contaminants sont variés. Bien que l'alimentation semble être un facteur déterminant pour la bioaccumulation de certains composés, ces résultats doivent être complétés à la fois chez d'autres espèces, mais également avec une prise en compte d'autres facteurs complémentaires intrinsèques (*e.g.* teneurs en phospholipides et en protéines, etc.) ainsi que la contamination de la colonne d'eau et du sédiment. Ces études pourraient être complétées par des données relatives à la métabolisation des PFAS d'intérêt émergents sur des espèces modèles, de plus en plus détectés dans les compartiments abiotiques des hydrosystèmes.

Annexes

Publication n°1: Electronic Supporting Information 180

Publication n°2: Electronic Supporting Information 205

Publication n°1: Electronic Supporting Information

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface sediments: occurrence, patterns, spatial distribution and contribution of unattributed precursors in French aquatic environments

Nicolas Macorps¹, Pierre Labadie^{1*}, François Lestremau², Azziz Assoumani², Hélène Budzinski¹

¹ CNRS/Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, Talence, France

² INERIS, Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

*contact pierre.labadie@u-bordeaux.fr

1. Chemicals and standards

Methanol (MeOH) and acetonitrile (ACN) were from J.T. Baker (Atlantic Labo, Bruges, France). Supelclean ENVI-Carb cartridges (200 mg/6 mL), ammonium hydroxide (NH₄OH) (28.0–30.0 % NH₃ basis) and ammonium acetate (CH₃COONH₄) (Fluka) for HPLC (≥ 99.0 %) were obtained from Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Ultrapure water was obtained using a Millipore Elix 10 system fitted with an EDS Pak polisher.

Table S1. Acronyms, names, molecular formulas and associated internal standards of targeted PFASs

Acronym	Compound name	Molecular formula	Associated internal standard
PFBA	perfluoro-n-butanoic acid	C ₃ F ₇ COOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFBA
PFPeA	perfluoro-n-pentanoic acid	C ₄ F ₉ COOH	[3,4,5- ¹³ C ₃] PFPeA
PFHxA	perfluoro-n-hexanoic acid	C ₅ F ₁₁ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFHxA
PFHpA	perfluoro-n-heptanoic acid	C ₆ F ₁₃ COOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHpA
PFOA	perfluoro-n-octanoic acid	C ₈ F ₁₅ COOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFOA
PFNA	perfluoro-n-nonanoic acid	C ₉ F ₁₇ COOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFNA
PFDA	perfluoro-n-decanoic acid	C ₁₀ F ₁₉ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFDA
PFUnDA	perfluoro-n-undecanoic acid	C ₁₁ F ₂₁ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFUnDA
PFDoDA	perfluoro-n-dodecanoic acid	C ₁₂ F ₂₃ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFDoDA
PFTTrDA	perfluoro-n-tridecanoic acid	C ₁₃ F ₂₅ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFTTrDA
PFTeDA	perfluoro-n-tetradecanoic acid	C ₁₄ F ₂₇ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFTeDA
PFBS	perfluoro-1-butanefulfonic acid	C ₄ F ₉ SO ₃ H	[1,2,3- ¹³ C ₃] PFBS
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonic acid	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHxS
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonic acid	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHpS
PFOS	n-perfluoro-1-octanesulfonic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFOS
PFDS	perfluoro-1-decanesulfonic acid	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFDS
4:2 FTSA	4:2 fluorotelomer sulfonate	C ₄ F ₉ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻	[1,2- ¹³ C ₂] 6:2 FTSA
6:2 FTSA	6:2 fluorotelomer sulfonate	C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻	[1,2- ¹³ C ₂] 6:2 FTSA
8:2 FTSA	8:2 fluorotelomer sulfonate	C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻	[1,2- ¹³ C ₂] 8:2 FTSA
10:2 FTSA	10:2 fluorotelomer sulfonate	C ₁₀ F ₁₉ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻	[1,2- ¹³ C ₂] 8:2 FTSA
FOSA	Perfluorooctane sulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂	[¹³ C ₈]FOSA
MeFOSA	N-methyl perfluorooctane sulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₃)H	D ₃ -MeFOSA
EtFOSA	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)H	D ₃ -MeFOSA
FOSAA	Perfluorooctane sulfonamido acetic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NCH ₂ COOH	D ₃ -MeFOSAA
MeFOSAA	2-(N-methyl perfluorooctane sulfonamido) acetic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ COOH	D ₃ -MeFOSAA
EtFOSAA	2-(N-ethyl perfluorooctane sulfonamido) acetic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)CH ₂ COOH	D ₃ -MeFOSAA
6:2 diPAP	6:2 polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters	bis[CF ₃ (CF ₂) ₅ CH ₂ CH ₂]PO ₄ ⁻	[1,2- ¹³ C ₂] ₂ 6:2 diPAP
8:2 diPAP	8:2 polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters	bis[CF ₃ (CF ₂) ₇ CH ₂ CH ₂]PO ₄ ⁻	[1,2- ¹³ C ₂] ₂ 8:2 diPAP
HFPO-DA	2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propanoic acid (GenX)	C ₆ HF ₁₁ O ₃	[1,2- ¹³ C ₂] PFHxA
ADONA	dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate	C ₆ F ₁₂ O ₂ HCOO ⁻	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHxA
6:2 Cl-PFESA	6:2 polyfluorinated ether sulfonic acid (F-53B major component)	C ₈ F ₁₆ ClSO ₄ ⁻	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHxA
8:2 Cl-PFESA	8:2 polyfluorinated ether sulfonic acid (F-53B minor component)	C ₁₀ F ₂₀ ClSO ₄ ⁻	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHxA
PFECBS	perfluoroethylcyclohexanesulfonate	C ₈ F ₁₅ SO ₃ ⁻	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHxA
5:3 FTCA*	3-perfluoropentyl propanoic acid	C ₇ H ₄ F ₁₁ COOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHxA
6:2 FTAB	6:2 fluorotelomer sulfonamide betaine	C ₁₅ F ₁₃ H ₂₀ N ₂ SO ₄ ⁺	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHxA
8:2 FTAB	8:2 fluorotelomer sulfonamide betaine	C ₁₇ F ₁₇ H ₂₀ N ₂ SO ₄ ⁺	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHxA

2. List of sampling locations.

Table S2. Code, name, type and GPS coordinate of sampling sites

Code	River name	Coordinate (x Lambert 93)	Coordinate y (Lambert 93)
St0527	La Dourbie	739362	6330830
St0530	L'Isle	483210	6440500
St0526	L'Isle	448702	6442620
St0531	Luy de France	433923	6261650
St0528	La Bagas	626386	6281960
St0532	La Gimone	528987	6284550
St0533	La Touyre	609929	6210610
St0534	La Touyre	612912	6216290
St0516	L'Aussonnelle	567642	6289980
St0103	Les Evoissons	629546	6961690
St0105	Escaut	717731	7000717
St0106	Escaut	719635	7013172
St0107	Escaut	734319	7024596
St0108	Escaut	732129	7044905
St0104	Escaut	741352	7036644
St0110	Le Canche	657302	7019596
St0111	L'Ancre	673130	6985773
St0112	Canal de Roubaix	704688	7064292
St0113	La Somme	642559	6981474
St0403	La Loire	799179	6496722
St0430	La Loire	408885	6706272
St0433	L'Horn	183548	6856758
St0434	La Flume	344948	6797470
St0435	La Vilaine	346728	6787776
St0428	La Vilaine	344193	6777681
St0436	La Vilaine	337720	6755372
St0321	L'Eure	573650	6817853
St0322	L'Eure	592820	6824536
St0323	L'Eure	581152	6861582
St0324	L'Eure	580955	6854184
St0325	L'Eure	569726	6911224
St0320	L'Odon	451597	6901444
St0326	L'Armançon	800086	6712290
St0212	La Moselle	939514	6832728
St0213	La Moselle	923313	6876980
St0215	La Meuse	886362	6866358
St0216	La Meuse	828014	6961379
St0217	La Meuse	830518	7009394
St0203	La Souffel	1048030	6848205
St0205	La Meurthe	932758	6854240

Table S2 (suite). Code, name, type and GPS coordinate of sampling sites

Code	River name	Coordinate (x Lambert 93)	Coordinate y (Lambert 93)
St0209	La Thur	1018958	6756008
StLi24	Arcachon Bay	373422	6407695
StLi25	Somme Bay	599677	7011914
StLi06	Seine Estuary	490481	6926665
StLi27	Rade de Toulon	945816	6224700

3. LC-MS/MS conditions

Liquid chromatography was performed by an Agilent 1200 Infinity HPLC series, an Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 column (2.1 x 100 mm; dp = 1.8 μm) being the chromatographic column with the column inlet set at 35°C. A Zorbax SB C18 column (2.1 x 30 mm; dp = 3.5 μm) was used as a trap to remove potential PFASs from the aqueous mobile phase, and was positioned immediately after the point at which the gradient mix is achieved. The aqueous phase (A) consisted of Milli-Q water amended with 2 mM ammonium acetate and the organic phase (B) consisted of a 95:5 (v/v) ACN/Milli-Q water solvent with 2mM ammonium acetate. Flow rate was set at 0.5 mL.min⁻¹ and the injection volume was 5 μL . A 90/10 ACN/Milli-Q water mixture was used to rinse the injection needle prior to injection. The elution gradient consisted of an initial 0 – 1 min step at a 80:20 A:B ratio, followed by a gradual increase of B channel from 20 to 72.5% (1 – 8.4 min), and then from 72.5 to 100% (8.4 – 9.9 min). The 0:100 A:B ratio was held for 2 minutes (9.9 – 11.9 min), then returned to the 80:20 initial set up (11.9 – 12.2 min) which was kept constant for 3.5 minutes to allow the system to equilibrate.

Table S3. Mass spectrometry acquisition parameters

Analyte	Ionization	Analyte quantitation (Q) transition	Collision energy (Q)	Analyte confirmation transition	(C)	Fragmentor	Retention time
		m/z	(V)	m/z	(V)	(V)	(min)
PFBA	Negative	213.0 → 168.9	4	-		380	1.0
PFPeA	Negative	263.0 → 218.9	2	-		380	2.5
PFHxA	Negative	313.0 → 268.9	2	313.0 → 118.9		380	4.5
PFHpA	Negative	363.0 → 318.9	2	363.0 → 168.9		380	5.4
PFOA	Negative	413.0 → 368.9	4	413.0 → 168.9		380	6.1
PFNA	Negative	463.0 → 418.9	4	463.0 → 218.9		380	6.7
PFDA	Negative	513.0 → 468.9	4	513.0 → 268.9		380	7.2
PFUnDA	Negative	563.0 → 518.9	4	563.0 → 268.9		380	7.7
PFDoDA	Negative	613.0 → 568.9	4	613.0 → 168.9		380	8.3
PFTTrDA	Negative	663.0 → 618.9	4	663.0 → 369.0		380	8.8
PFTeDA	Negative	712.9 → 668.8	8	712.9 → 419		380	9.3
PFBS	Negative	298.9 → 98.9	28	298.9 → 79.9		380	4.5
PFHxS	Negative	389.9 → 98.9	40	398.9 → 79.9		380	6.3
PFHpS	Negative	448.9 → 98.9	44	448.9 → 79.9		380	7
PFOS	Negative	498.9 → 98.9	44	498.9 → 79.9		380	7.5
PFDS	Negative	598.9 → 98.9	56	598.9 → 79.9		380	8.6
FOSA	Negative	497.9 → 219.0	25	497.9 → 77.9		380	9.5
N-MeFOSA	Negative	512.0 → 218.9	24	512.0 → 168.9		380	10.7
N-EtFOSA	Negative	526.0 → 218.9	24	526.0 → 168.9		380	11
FOSAA	Negative	556.0 → 497.9	25	556.0 → 418.9		380	7.1
N-MeFOSAA	Negative	570.0 → 511.8	16	570.8 → 418.8		380	7.4
N-EtFOSAA	Negative	584.0 → 525.8	16	584.0 → 418.8		380	7.6
4:2 FTSA	Negative	327.0 → 306.9	20	327.0 → 80.5		380	4.2
6:2 FTSA	Negative	427.0 → 406.8	20	427.0 → 79.9		380	5.8
8:2 FTSA	Negative	527.0 → 506.9	28	527.0 → 80.9		380	7
10:2 FTSA	Negative	627.0 → 606.9	36	627.0 → 81.0		380	8
6:2 diPAP	Negative	789.0 → 442.9	12	789.0 → 97.0		380	8.8
8:2 diPAP	Negative	989.0 → 542.9	20	989.0 → 97.0		380	10.6
6:2 FTAB	Positive*	571.1 → 104.1	28	571.1 → 58.1		380	6.7
8:2 FTAB	Positive*	671.1 → 104.0	36	671.1 → 58.1		380	8
ADONA	Negative	377.0 → 251.0	4	377.0 → 85.0		380	5.7
HFPO-DA	Negative	285.0 → 185.0	12	285.0 → 169.0		380	4.9
6:2 Cl-PFESA	Negative	530.9 → 351.0	24	530.9 → 83.0		380	7.9
8:2 Cl-PFESA	Negative	630.9 → 450.9	28	630.9 → 83.0		380	9
PFECHS	Negative	461.0 → 381.0	28	-		380	6.9
5:3 FTCA	Negative	341.0 → 237.0	8	341.0 → 217.0		380	5.5

*Polarity switching from negative electrospray ionization to positive electrospray ionization

Table S4. Internal standard names and corresponding MRM transitions

Internal standard	Transition m/z
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFBA	217.0 → 172.0
[3,4,5- ¹³ C ₃] PFPeA	266.0 → 222.0
[1,2- ¹³ C ₂] PFHxA	314.9 → 269.9
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFHpA	367.0 → 322.0
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFOA	416.9 → 371.9
[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅] PFNA	468.0 → 423.0
[1,2- ¹³ C ₂] PFDA	514.9 → 469.9
[1,2- ¹³ C ₂] PFUnDA	565.0 → 520.0
[1,2- ¹³ C ₂] PFDoDA	615.0 → 570.0
[1,2- ¹³ C ₂] PFTeDA	715.0 → 670.0
[2,3,4- ¹³ C ₃] PFBS	301.9 → 98.9
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFHxS	402.0 → 79.9
[1,2,3,4- ¹³ C ₂] PFOS	502.9 → 79.9
[1,2- ¹³ C ₂] 6:2 FTSA	429.0 → 409.0
[1,2- ¹³ C ₂] 8:2 FTSA	529.0 → 509.0
[¹³ C ₈] FOSA	505.8 → 77.9
D ₃ -N-MeFOSA	514.9 → 168.9
D ₃ -N-MeFOSAA	573.0 → 418.8
bis[1,2- ¹³ C ₂] 6:2 diPAP	793.0 → 97.0
bis[1,2- ¹³ C ₂] 8:2 diPAP	993.0 → 545.0

4. TOP assay

4.1. Oxidation tests performed on ultra-pure water and spiked solvent

The TOP assay was initially experimented using standard solutions of N-MeFOSAA spiked at 50 ng.L⁻¹ in ultra-pure water and in extraction solvent (10mL of MeOH + 250 mM CH₃COONH₄ reduced to 100 μL). Incomplete oxidation was observed in spiked solvent samples when the concentration of reagents was 60 mM for persulfate and 150 mM for NaOH. Oxidant concentration were therefore increased to 200 mM persulfate and 500 mM NaOH for spiked solvent samples, which resulted in the complete oxidation of N-MeFOSAA. Conversion yields (mol, %) were determined as the ratio between the molar concentrations of produced PFCAs and the initial molar concentration of precursors. The oxidation of N-MeFOSAA (**Figure S1**) produced mainly PFOA for spiked water samples while a series of C₄–C₈ PFCAs was produced for spiked solvent.

Then, the conversion yields of a selection of pre-PFAAs were determined individually in spiked solvent (**Table S5**). Complete oxidation was observed for all pre-PFAAs except 8:2 FTSA and 10:2 FTSA for which a small fraction remained unoxidized (< 10%). Note that incomplete mass balance was achieved for all compounds under these conditions (**Table S5**); this is likely attributed to the formation of very short-chain PFCAs that could not be analyzed in this work since specific methods are required (Janda et al. 2019). The ΔPFCAs values provided by our approach must therefore be viewed as lower estimates. It should be emphasized, however, that previous work on TOP assay did not use realistic conditions to assess conversion rates (i.e. spiked water instead of spike solvent). As a matter of fact, previously reported mass balance analysis results may have been biased.

On a routine basis, the TOP assay efficiency was assessed for each sample batch. A solvent reference sample (i.e. 10 mL of MeOH + 250 mM CH₃COONH₄) was spiked with a mixture of four selected pre-PFAAs at about 50 ng.L⁻¹: FOSA, N-EtFOSAA, 10:2 FTSA, 6:2 FTAB. Then, samples were subject to graphite clean-up before their volume was reduced to 50–100 μL, transferred in 125 mL HDPE bottles and evaporated to dryness. Dried extract were reconstituted in 100 mL of ultra-pure water supplemented with 200 mM potassium persulfate and 500 mM NaOH, and sonicated for 20min. Extracts were incubated at 85°C for 6h, then cooled down and neutralized with HCl (3M). To prevent their oxidation, ISs (4 ng each) were added at this stage. Samples were subsequently extracted on Strata X-AW cartridges and analyzed with LC-ESI-MS/MS. The complete oxidation of all precursors was systematically observed except for 10:2 FTSA (i.e. average unoxidized fraction: 4%, n = 5).

A similar procedure was performed for the 16 targeted PFAAs to determine their stability during the TOP assay (n = 14). A significant decrease of C₁₁–C₁₄ PFCAs and PFDS concentration upon oxidation was observed (**Figure S2**), likely because of sorption onto the container walls. Thus, a correction factor based on the mean apparent recoveries was applied to these analytes.

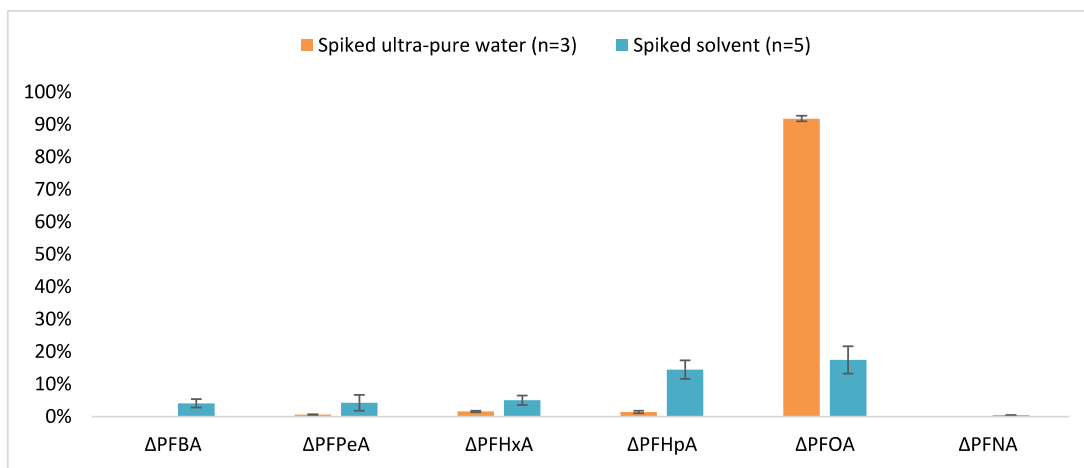


Figure S1. Oxidation conversion profile of N-MeFOSAA into PFCAs in spiked ultra-pure water and in spiked solvent.

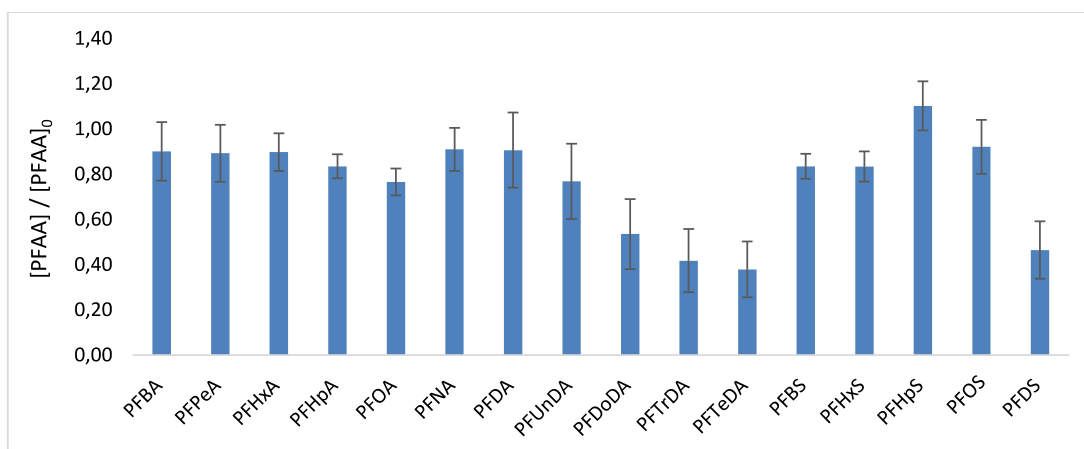


Figure S2. Ratio of PFCAs and PFSA concentration (n = 14). [PFAA]₀ corresponds to the initial concentration, i.e. before oxidation.

Table S5. Molar conversion yields (% , mean \pm SD) of selected pre-PFAAs into PFCAs in spiked solvent upon oxidation

	n	Δ PFBA/ [precursor] ₀	Δ PFPeA/ [precursor] ₀	Δ PFHxA/ [precursor] ₀	Δ PFHpA/ [precursor] ₀	Δ PFOA/ [precursor] ₀	Δ PFNA/ [precursor] ₀	Δ PFDA/ [precursor] ₀	Ma Ba
6:2 FTSA	5	16 \pm 2	26 \pm 3	4 \pm 1	0.4 \pm 0.1				47
8:2 FTSA	5	9 \pm 2	12 \pm 2	13 \pm 1	19 \pm 1	5.0 \pm 0.3	0.5 \pm 0.1		58
10:2 FTSA	5	3 \pm 3	3 \pm 3	5 \pm 2	8 \pm 2	9 \pm 2	21 \pm 5	8 \pm 2	59
FOSAA	5	1 \pm 1	3 \pm 2	3 \pm 2	10 \pm 1	28 \pm 3	0.4 \pm 0.1		45
N-MeFOSAA	5	4 \pm 1	4 \pm 2	5 \pm 1	14 \pm 3	17 \pm 4	0.4 \pm 0.1		46
N-EtFOSAA	5	4 \pm 1	4 \pm 3	6 \pm 1	16 \pm 1	24 \pm 5	0.4 \pm 0.1		55
FOSA	5	4 \pm 3	5 \pm 4	5 \pm 2	11 \pm 2	42 \pm 4	0.4 \pm 0.1		67
6:2 FTAB	5	7 \pm 1	9 \pm 2	1 \pm 1	0.1 \pm 0.1				18
8:2 FTAB	4	10 \pm 3	13 \pm 5	10 \pm 2	11 \pm 1	3 \pm 1	0.2 \pm 0.2		47

4.2. Oxidation tests performed on sediments extracts

Application of the TOP assay for sediment samples was first tested in triplicates on two sediments with contrasting total organic carbon content (low content: 0.9 % vs high content: 6.4%). The presence of PFAAs and some of their precursors (*e.g.* FTSA, FTABs) in these samples had previously been characterized with targeted analysis. About 200 mg of sediments (dry weight) were extracted with MeOH + 250 mM CH₃COONH₄. Extracts were cleaned-up with ENVI-carb cartridges, evaporated under a nitrogen stream to 50–100 µL, and then transferred in 125 mL HDPE bottles before evaporation to dryness. Oxidation was performed as described in section 4.1.

For both sediments, regardless of the TOC content, results showed the complete conversion of pre-PFAAs, except for FTSA (unoxidized fraction < 7%).

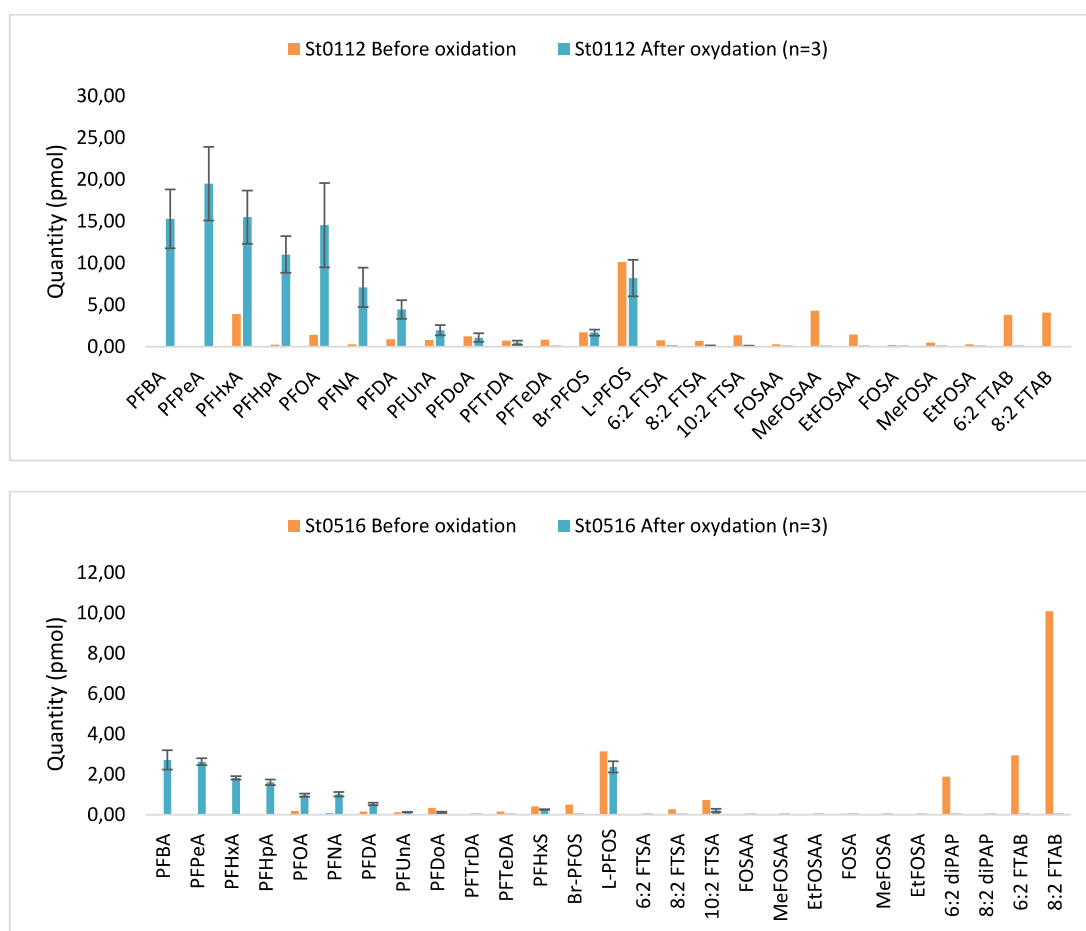


Figure S3. PFAS quantity in sediment St0112 (TOC% = 0.9%) and St0516 (TOC% = 6.4%) before and after oxidation. Error bars indicate the standard deviation.

4.3. Estimation of the contribution of TOP assay fractions

First, concentrations of Σ PFCAs, Σ PFSAAs and Σ pre-PFAAs_{targeted} resulting from the targeted analysis were expressed on a molar basis. Amounts of Σ PFCAs determined before oxidation were subtracted from amounts of Σ PFCAs determined after oxidation, to estimate the formation of PFCAs (Δ PFCAs). Then, the concentrations of pre-PFAAs_{targeted} were converted into PFCAs equivalent using conversion yields (**Table S5**). This amount was subtracted to Δ PFCAs to estimate the increase of PFCAs actually resulting from the oxidation of unattributed precursors.

Finally, we assumed that one mole of each unattributed precursor produced one mole of PFCAs from similar chain length, as (i) conversion yield of unattributed precursor were unknown and (ii) the proportion of unattributed precursor with multiple perfluoroalkyl chain such as diPAPs were unknown (Simonnet-Laprade et al. 2019).

5. QA/QC

Table S6. Detection frequency (DF) and amount of PFAS (ng) detected in procedural blanks.

	Targeted analysis procedural blanks (n=18)		TOP assay procedural blanks (n=24)	
	DF (%)	Mean \pm SD	DF (%)	Mean \pm SD
PFBA	44	0.03 \pm 0.04	92	0.12 \pm 0.05
PFPeA	39	0.001 \pm 0.002	100	0.20 \pm 0.08
PFHxA	0	-	96	0.08 \pm 0.04
PFHpA	33	0.001 \pm 0.002	100	0.02 \pm 0.01
PFOA	0	-	100	0.04 \pm 0.01
PFNA	6	0.001 \pm 0.003	96	0.009 \pm 0.003
PFDA	100	0.04 \pm 0.01	8	0.001 \pm 0.002
PFUnDA	44	0.002 \pm 0.003	0	-
PFDoDA	22	0.002 \pm 0.005	29	0.001 \pm 0.001
6:2 diPAP	33	0.08 \pm 0.13	100	0.41 \pm 0.14
8:2 diPAP	17	0.04 \pm 0.10	0	-

Table S7. Recovery (%) and accuracy (%), as determined for sediments spiked at 5 ng.g⁻¹ dry weight (dw) and 1 ng.g⁻¹ dw, respectively.

	Recovery n=8	Accuracy n=10
PFBA	103 ± 10	93 ± 17
PFPeA	101 ± 11	108 ± 10
PFHxA	94 ± 4	109 ± 10
PFHpA	93 ± 10	105 ± 9
PFOA	93 ± 9	119 ± 19
PFNA	95 ± 16	119 ± 19
PFDA	93 ± 15	105 ± 14
PFUnDA	80 ± 9	106 ± 12
PFDoDA	88 ± 14	106 ± 12
PFTTrDA	88 ± 18	103 ± 17
PFTeDA	90 ± 12	108 ± 18
PFBS	110 ± 8	122 ± 18
PFHxS	90 ± 7	113 ± 13
PFHpS	95 ± 13	107 ± 13
Br-PFOS	102 ± 15	112 ± 9
L-PFOS	101 ± 17	111 ± 10
PFDS	99 ± 13	98 ± 9
4:2 FTS	89 ± 21	94 ± 18
6:2 FTSA	97 ± 20	111 ± 14
8:2 FTSA	97 ± 26	114 ± 15
10:2 FTSA	93 ± 19	108 ± 14
FOSAA	104 ± 14	85 ± 9
N-MeFOSAA	100 ± 14	97 ± 7
N-EtFOSAA	105 ± 9	95 ± 8
FOSA	103 ± 13	110 ± 13
N-MeFOSA	82 ± 9	106 ± 12
N-EtFOSA	85 ± 9	103 ± 10
6:2 diPAP	95 ± 12	112 ± 27
8:2 diPAP	102 ± 18	122 ± 23
6:2 FTAB	67 ± 9	60 ± 17
8:2 FTAB	62 ± 9	58 ± 18
HFPO-DA	86 ± 13	101 ± 14
NaDONA	96 ± 11	107 ± 10
6:2 Cl-PFESA	96 ± 9	110 ± 10
8:2 Cl-PFESA	95 ± 13	94 ± 10
PFECHS	91 ± 10	101 ± 5
5:3 FTCA	95 ± 9	105 ± 11

6. Supplementary results.

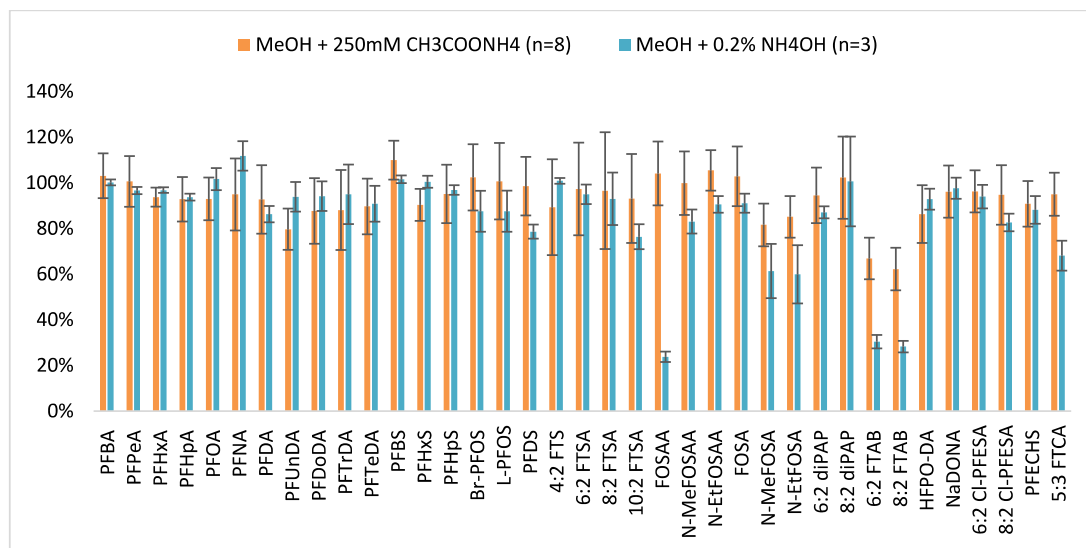


Figure S4. Whole method recovery (mean %) of PFAS analysis in spiked sediment (5 ng.g⁻¹ dw) with two extraction solvent: MeOH +250mM CH₃COONH₄ and MeOH + 0.2% NH₄OH

Table S8. PFAS molecular pattern (%) in sediment with at least one PFAS detected (n=39/43).

	Relative abundance to Σ PFAS Mean \pm SD
PFBA	3.3 \pm 14.7
PFPeA	-
PFHxA	0.2 \pm 0.9
PFHpA	0.3 \pm 0.8
PFOA	6.5 \pm 8.6
PFNA	1.3 \pm 2.6
PFDA	1.4 \pm 2.4
PFUnDA	1.4 \pm 2.1
PFDoDA	9.8 \pm 9.5
PFTTrDA	1.2 \pm 2.1
PFTeDA	2.5 \pm 3.4
PFBS	-
PFHxS	0.2 \pm 1.0
PFHpS	-
Br-PFOS	2.3 \pm 2.8
L-PFOS	38.5 \pm 26.9
PFDS	0.03 \pm 0.18
4:2 FTSA	-
6:2 FTSA	0.8 \pm 3.0
8:2 FTSA	1.0 \pm 2.8
10:2 FTSA	2.3 \pm 3.0
FOSAA	0.4 \pm 1.1
N-MeFOSAA	1.3 \pm 2.5
N-EtFOSAA	3.9 \pm 10.9
FOSA	0.6 \pm 0.8
N-MeFOSA	0.2 \pm 0.5
N-EtFOSA	0.1 \pm 0.4
6:2 diPAP	0.3 \pm 1.8
8:2 diPAP	-
6:2 FTAB	11.1 \pm 19.0
8:2 FTAB	6.8 \pm 13.0
HFPO-DA	-
ADONA	-
6:2 Cl-PFESA	-
8:2 Cl-PFESA	-
PFECHS	0.01 \pm 0.05
5:3 FTCA	2.5 \pm 3.6

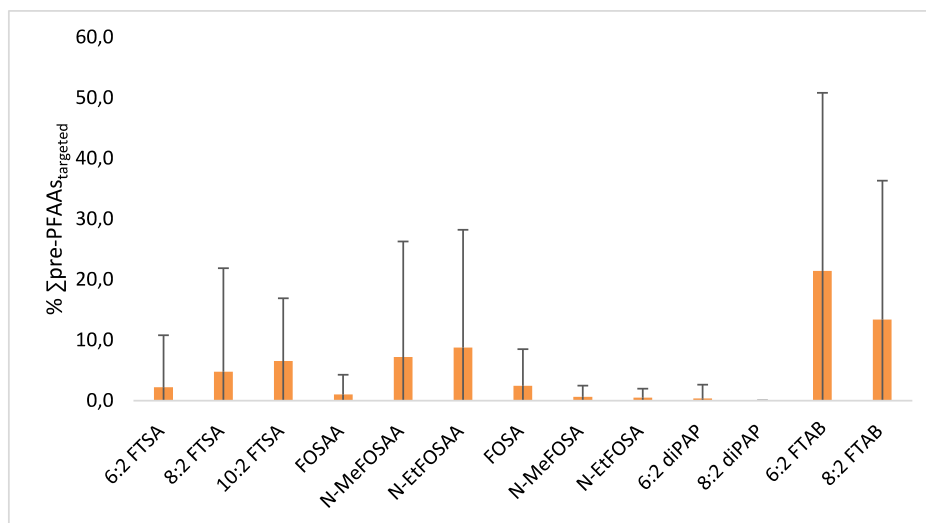


Figure S5. Relative contribution (%) of individual pre-PFAAs to Σ pre-PFAAs_{targeted}.

Table S9. Correlation matrix between PFAS congeners in sediments (n=43), presenting the nonparametric correlation coefficient**Crosses (X) indicate non-significant correlations (p > 0.05).**

	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDODA	PFTrDA	PFTeDA	Br-PFOS	L-PFOS	10:2 FTSA	N-MeFOSAA	N-EtFOSAA	FOSA	6:2 FTAB
PFOA	-													
PFNA	0.44	-												
PFDA	0.37	0.39	-											
PFUnDA	0.35	0.36	0.40	-										
PFDODA	0.44	0.36	0.42	0.43	-									
PFTrDA	0.37	0.32	0.35	0.37	0.40	-								
PFTeDA	0.34	0.31	0.32	0.38	0.59	0.34	-							
Br-PFOS	0.31	0.27	0.28	0.29	0.43	0.32	0.38	-						
L-PFOS	0.49	0.43	0.40	0.34	0.58	0.34	0.43	0.52	-					
10:2 FTSA	0.39	0.32	0.31	0.38	0.47	0.38	0.47	0.43	0.40	-				
N-MeFOSAA	0.28	X	0.15	X	0.23	0.18	0.18	0.17	0.19	0.18	-			
N-EtFOSAA	0.20	X	X	0.15	0.29	0.19	0.28	0.24	0.24	0.24	0.25	-		
FOSA	0.34	0.28	0.30	0.32	0.41	0.35	0.37	0.42	0.46	0.34	0.23	0.36	-	
6:2 FTAB	0.28	0.23	0.23	0.28	0.40	0.25	0.40	0.35	0.37	0.35	X	0.20	0.28	-
8:2 FTAB	0.20	0.20	0.26	0.22	0.31	0.18	0.31	0.28	0.33	0.26	X	0.15	0.26	0.3
5:3 FTCA	0.31	0.25	0.32	0.30	0.49	0.30	0.46	0.40	0.44	0.40	X	0.18	0.32	0.4

Table S10. Correlations between levels in the sediment and TOC content (n=43); tests were performed with a cenken regression.

	Model significance?	Kendall's τ	Slope	Intercept
PFOA	p < 0.05	0.22	0.009	0.041
PFNA	p < 0.05	0.20	0.003	0.203
PFDA	p < 0.05	0.20	0.027	-0.029
PFUnDA	p < 0.001	0.28	0.033	-0.046
PFDoDA	p < 0.001	0.47	0.063	-0.022
PFTrDA	p < 0.05	0.25	0.054	-0.108
PFTeDA	p < 0.001	0.38	0.034	-0.007
Br-PFOS	p < 0.01	0.27	0.032	-0.013
L-PFOS	p < 0.01	0.31	0.177	-0.004
10:2 FTSA	p < 0.001	0.31	0.046	-0.054
N-MeFOSAA	p > 0.05			
N-EtFOSAA	p < 0.01	0.29	0.043	-0.088
FOSA	p < 0.05	0.30	0.008	-0.002
6:2 FTAB	p < 0.05	0.26	0.182	-0.210
8:2 FTAB	p < 0.05	0.17	0.284	-0.446
5:3 FTCA	p < 0.001	0.37	0.145	-0.387

Table S11. Increase of PFCA concentrations (Δ PCFAs) after oxidation, expressed in ng g^{-1} dw (absolute increase) and in % (relat**Not available.**

	Δ PFBA		Δ PFPeA		Δ PFHxA		Δ PFHpA		Δ PFOA		Δ PFNA		Δ PFDA		Δ PFUnDA		Δ PFDoDA		Δ PFTTrDA	
	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%
St0527	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0530	14.9	351	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0526	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0531	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0528	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0532	3.7	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0533	1.0	1589	0	NA	2.2	3471	1.2	1829	1.8	2795	0.4	579	0.1	108	0	NA	0.4	676	0.1	165
St0534	0	NA	0	NA	0	NA	0.2	NA	0.1	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0516	4.2	77	3.2	58	2.6	47	2.3	42	1.3	24	1.2	22	0.2	3	0	NA	0.1	2	0	NA
St0103	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0.0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0105	2.2	214	0	NA	0	NA	0.5	45	0.4	36	0.2	16	0	NA	0	NA	0.1	9	0	NA
St0106	1.5	NA	8.8	NA	5.3	NA	4.3	NA	4.4	NA	1.8	NA	1.3	NA	0.4	NA	0.4	NA	0.2	NA
St0107	3.6	773	0	NA	1.1	227	0.9	198	0.9	186	0.4	90	0	NA	0	NA	0.1	16	0	NA
St0108	4.4	108	3.9	95	1.6	40	1.3	31	1.2	30	0.5	11	0.1	2	0	NA	0.1	1	0	NA
St0104	3.8	681	2.8	502	1.5	280	1.4	245	1.5	268	0.5	89	0.2	38	0	NA	0.3	47	0	NA
St0110	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0.0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0111	3.5	551	2.7	421	1.3	198	0.6	97	0.5	85	0.2	38	0	NA	0	NA	0.1	13	0	NA
St0112	17.0	NA	21.9	NA	13.4	NA	13.0	NA	17.6	NA	7.5	NA	4.0	NA	1.8	NA	0.8	NA	0.4	NA
St0113	2.9	3244	2.6	2941	1.2	1308	1.1	1206	0.9	1054	0.6	697	0.2	222	0	NA	0.2	181	0	NA
St0403	3.0	29	3.2	31	1.6	15	0.9	9	0.7	6	0.6	6	0.3	3	0	NA	0.1	1	0	NA
St0430	0	NA	0	NA	0	NA	0.2	18	0.2	29	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0433	0	NA	0	NA	0.9	23	0.1	4	0.0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0434	2.6	167	0	NA	1.2	75	0.2	13	0.5	33	0.1	6	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0435	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0.0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0428	2.6	NA	2.3	NA	2.0	NA	1.4	NA	1.1	NA	0.9	NA	0.5	NA	0.3	NA	0.2	NA	0.1	NA
St0436	4.3	1509	0	NA	0	NA	1.2	435	1.2	436	0.4	138	0.3	118	0	NA	0.01	3	0	NA
St0321	0	NA	2.6	426	1.3	214	0.6	98	0.7	116	0.1	21	0	NA	0	NA	0.1	15	0	NA
St0322	0	NA	0	NA	0	NA	0.7	32	0.8	35	0.6	25	0.3	16	0	NA	0.3	14	0	NA
St0323	2.7	123	3.5	156	2.1	95	1.1	51	1.0	44	0.8	36	0.6	27	0.2	7	0.7	29	0.3	12
St0324	0	NA	0	NA	0	NA	0.5	12	0.6	15	0.3	9	0.2	6	0	NA	0.1	2	0	NA

Table S11. (Continued)

	ΔPFBA		ΔPFPeA		ΔPFHxA		ΔPFHpA		ΔPFOA		ΔPFNA		ΔPFDA		ΔPFUnDA		ΔPFDoDA		ΔPFTrDA	
	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C	%
St0325	0	NA	0	NA	0	NA	0.3	104	0.0	NA	0.2	80	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0320	0	NA	2.6	646	1.4	353	0.4	97	0.5	121	0.1	25	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
St0326	0	NA	3.5	656	1.8	344	0.7	125	0.5	89	0.3	50	0.4	78	0.1	17	0.4	71	0.2	3
St0212	0	NA	2.9	916	1.6	512	0.8	241	1.3	396	0.2	59	0.0	6	0	NA	0.2	65	0.2	5
St0213	2.6	240	4.2	381	2.2	199	1.1	99	1.1	102	0.6	51	0.9	85	0.2	20	0.7	65	0.2	1
St0215	0	NA	0	NA	0	NA	0.2	58	0.0	NA	0.1	16	0.0	NA	0	NA	0.0	NA	0	NA
St0216	0	NA	2.9	132	2.4	108	0.6	28	0.4	19	0.2	8	0.1	3	0	NA	0.1	5	0.1	
St0217	0	NA	0	NA	1.0	67	0.4	26	0.2	14	0.2	13	0.4	28	0	NA	0.1	4	0.2	1
St0203	0	NA	0	NA	1.2	38	0.5	16	0.5	14	0.4	11	0.1	3	0	NA	0.3	8	0.1	
St0205	0.2	40	2.7	560	1.3	281	1.3	264	1.1	223	0.5	114	0.5	108	0.1	15	0.5	95	0.1	2
St0209	15.6	1253	18.7	1496	8.9	711	5.0	399	5.0	403	2.4	191	1.6	131	0.9	68	0.5	42	0.2	1
StLi24	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
StLi25	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
StLi06	0	NA	0	NA	0	NA	0.1	9	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA	0	NA
StLi27	0	NA	0	NA	0	NA	0.3	6	0	NA	0.1	2	0	NA	0	NA	0.2	4	0	NA

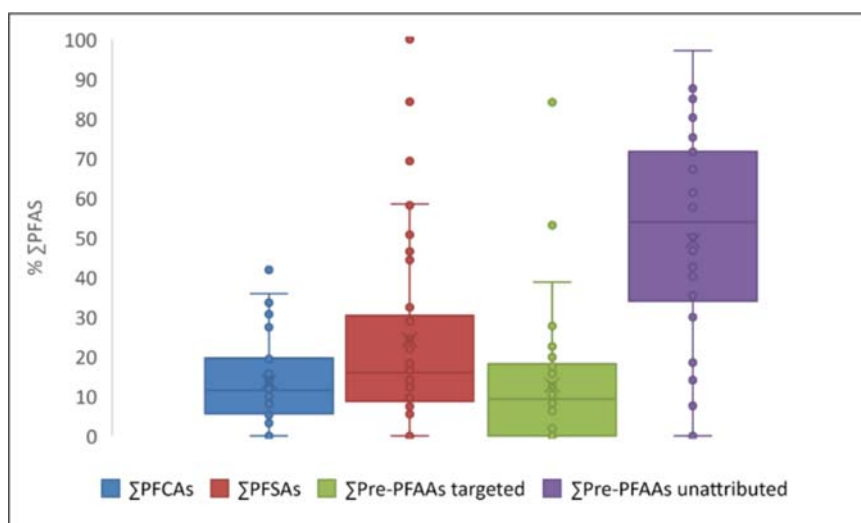


Figure S6. Relative contribution (%) of Σ pre-PFAAs_{unattributed}, Σ pre-PFAAs_{targeted}, Σ PFASs and Σ PFCAs to Σ PFAS (expressed on a molar basis).

Table S12. Relative contribution (%) of Σ PFAS_{targeted} and Σ pre-PFAAs_{unattributed} to Σ PFAS (expressed on a molar basis). Sample site are grouped as previously determined through hierarchical ascendant clustering (based on targeted analysis).

	Cluster	Σ PFAS _{targeted}	Σ pre-PFAAs _{unattributed}
St0526	Cluster#01	100	0
St0531	Cluster#01	100	0
St0528	Cluster#01	100	0
StLi25	Cluster#01	100	0
St0325	Cluster#01	90	10
St0215	Cluster#01	86	14
St0534	Cluster#01	65	35
St0217	Cluster#01	60	40
St0105	Cluster#01	39	61
St0430	Cluster#01	32	68
St0434	Cluster#01	15	85
St0320	Cluster#01	12	88
St0516	Cluster#02	71	29
St0435	Cluster#03	100	0
StLi06	Cluster#03	92	8
St0436	Cluster#03	67	33
St0324	Cluster#03	62	37
St0205	Cluster#03	60	40
St0213	Cluster#03	59	41
St0326	Cluster#03	56	44
St0428	Cluster#03	54	46
St0322	Cluster#03	52	48
St0323	Cluster#03	46	54
St0403	Cluster#03	44	56
St0112	Cluster#03	34	66
St0216	Cluster#03	31	69
St0113	Cluster#03	29	71
St0108	Cluster#03	25	75
StLi27	Cluster#04	81	19
St0533	Cluster#04	59	41
St0203	Cluster#04	52	48
St0212	Cluster#04	42	58
St0209	Cluster#04	34	66
St0321	Cluster#04	33	67
St0106	Cluster#04	29	71
St0107	Cluster#04	24	76
St0104	Cluster#04	24	76
St0530	Cluster#04	19	81
St0111	Cluster#04	3	97

Table S13. Relative contribution (%) of Σ PFCAs, Σ PFSAs, Σ pre-PFAAs_{targeted}, Σ pre-PFAAs_{unattributed} and Σ FTABs to Σ PFAS (expressed on a molar basis). Sample sites are grouped as previously determined through hierarchical ascendant clustering (based on targeted analysis)

		Σ PFCAs	Σ PFSAs	Σ pre-PFAAs _{targeted}	Σ pre-PFAAs _{unattributed}	Σ FTABs
St0526	Cluster#01	42	58	0	0	0
St0531	Cluster#01	0	100	0	0	0
St0528	Cluster#01	16	84	0	0	0
StLi25	Cluster#01	31	69	0	0	0
St0325	Cluster#01	13	41	45	1	0
St0215	Cluster#01	27	58	0	14	0
St0534	Cluster#01	20	44	0	35	0
St0217	Cluster#01	34	24	2	40	0
St0105	Cluster#01	9	30	0	61	0
St0430	Cluster#01	0	32	0	68	0
St0434	Cluster#01	5	10	0	85	0
St0320	Cluster#01	6	7	0	88	0
St0516	Cluster#02	3	13	53	30	35
St0435	Cluster#03	15	46	39	0	0
StLi06	Cluster#03	8	0	84	8	0
St0436	Cluster#03	12	25	28	35	21
St0324	Cluster#03	12	29	0	59	29
St0205	Cluster#03	28	14	18	41	9
St0213	Cluster#03	13	22	23	43	10
St0326	Cluster#03	16	22	16	47	7
St0428	Cluster#03	12	16	21	50	10
St0322	Cluster#03	9	26	18	48	4
St0323	Cluster#03	3	12	17	67	5
St0403	Cluster#03	10	9	23	58	8
St0112	Cluster#03	8	10	14	68	3
St0216	Cluster#03	14	12	2	72	0
St0113	Cluster#03	7	0	20	73	4
St0108	Cluster#03	5	5	14	75	6
StLi27	Cluster#04	20	51	11	19	0
St0533	Cluster#04	36	15	8	41	0
St0203	Cluster#04	32	0	20	48	4
St0212	Cluster#04	14	18	10	58	0
St0209	Cluster#04	9	10	13	69	0.4
St0321	Cluster#04	3	19	11	67	0
St0106	Cluster#04	11	9	8	72	1
St0107	Cluster#04	6	11	6	76	0
St0104	Cluster#04	5	7	8	80	0
St0530	Cluster#04	19	0	0	81	0
St0111	Cluster#04	1	0	2	97	0

Publication n°2: Electronic Supporting Information

Controlling factors of per- and polyfluoroalkyl substance bioaccumulation in fish from an urban river

Nicolas Macorps¹, Karyn Le Menach¹, Patrick Pardon¹, Sabrina Guérin- Rechdaoui², Vincent Rocher²,
Hélène Budzinski¹, Pierre Labadie^{1*}

¹ CNRS/Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, Talence, France

² SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

*Corresponding author. Contact: pierre.labadie@u-bordeaux.fr

Table of content

Chemicals and solvents	208
LC-MS/MS conditions	210
Quality control.....	212
Supplementary results	215

Table of illustrations**Tables**

Table S1. Acronyms, names, molecular formulas and associated internal standards of targeted PFASs	209
Table S2. Mass spectrometry acquisition parameters	211
Table S3. Amounts (ng) of PFAS detected in procedural blanks (DF = detection frequency)	212
Table S4. Limits of detection (LoDs) and limits of quantification (LoQs). For analytes detected in blanks, 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.	213
Table S5. Whole method recovery and accuracy (mean \pm relative standard deviation (RSD %)) of PFAS in sediments and Gironde estuary common sole (<i>Solea solea</i>) fortified at 5 ng.g ⁻¹ dry weight (dw) and 5 ng.g ⁻¹ wet weight (ww), respectively. To assess recoveries, internal standards were added at the end of the extraction procedure. To assess accuracy, internal standards were added at the beginning of the procedure along with analytes. (nd = not detected)	214
Table S6. Details on fish samples: sex, number of samples (n), length and weight (mean \pm standard deviation and min – max in brackets).	215
Table S7. Descriptive statistics for PFAS detected in sediments (ng.g ⁻¹ dw) from the Seine River basin (mean \pm standard deviation (SD), n=3). TOC: total organic carbon.	216

Table S8. Biota to sediment accumulation factors (BSAFs). Values were estimated as the ratio of the concentration in fish muscle (ng.g⁻¹ ww) to that in the sediment (ng.g⁻¹ dw). (SD: standard deviation)..... 217

Table S9. Kruskal-Wallis and Dunn post hoc procedure with Bonferroni correction results for spatial differences. Asterisks represent p-value significance (*: p<0.05; **: p<0.01; *: p<0.001). NC: not calculated. 218**

Table S10. Liver to muscle ratios (LMRs) of PFAS detected in European chub from the Seine River basin. 220

Figures

Figure S1. Location of the sampling sites. (1) Gournay-Sur-Marne (upstream site), (2) Levallois, (3) Le Pecq, (4) Triel-Sur-Seine (downstream site)..... 215

Figure S2. Mean relative abundance (%) of individual PFAS detected in sediments (n=3). A Gournay-sur-Marne, B Levallois, C Le Pecq, D Triel-sur-Seine..... 217

Figure S3. Spearman correlation matrices of individual PFAS in muscle (A) and liver (B). The absence of values indicate non-significant correlations 219

Figure S4. Spearman correlation between muscle and liver concentrations of individual PFAS in chub. Red lines represent the linear regressions. For FOSA, one individual from Levallois was identified as an outlier and not included in the regression. 221

Figure S5. Weight–length relationship in European chub (Marne/Seine Rivers). Data was fitted with the following equation: $Weight = 7.10^{-6} \times Length^{3.08}$ 222

Chemicals and solvents

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), while Supelclean ENVI-Carb cartridges (200 mg/6 mL), ammonium hydroxide (NH₄OH) (28.0–30.0 % NH₃ basis) and ammonium acetate (CH₃COONH₄) (Fluka) for HPLC (≥ 99.0 %) were obtained from Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Sodium hydroxide (ACS ISO, purity ≥ 99.0 %, Scharlau) was purchased from Atlantic Labo (Bruges, France). Ultrapure water was obtained using a Millipore Elix 10 system fitted with an EDS Pak polisher.

Table S1. Acronyms, names, molecular formulas and associated internal standards of targeted PFASs

Acronym	Compound name	Molecular formula	Associated internal standard
PFPeA	perfluoro-n-pentanoic acid	C ₄ F ₉ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFPeA
PFHxA	perfluoro-n-hexanoic acid	C ₅ F ₁₁ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFHxA
PFHpA	perfluoro-n-heptanoic acid	C ₆ F ₁₃ COOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHpA
PFOA	perfluoro-n-octanoic acid	C ₈ F ₁₅ COOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFOA
PFNA	perfluoro-n-nonanoic acid	C ₉ F ₁₇ COOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFNA
PFDA	perfluoro-n-decanoic acid	C ₁₀ F ₁₉ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFDA
PFUnDA	perfluoro-n-undecanoic acid	C ₁₁ F ₂₁ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFUnDA
PFDoDA	perfluoro-n-dodecanoic acid	C ₁₂ F ₂₃ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFDoDA
PFTTrDA	perfluoro-n-tridecanoic acid	C ₁₃ F ₂₅ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFTTrDA
PFTeDA	perfluoro-n-tetradecanoic acid	C ₁₄ F ₂₇ COOH	[1,2- ¹³ C ₂] PFTeDA
PFBS	perfluoro-1-butanefulfonic acid	C ₄ F ₉ SO ₃ H	[1,2,3- ¹³ C ₃] PFBS
PFHxS	perfluoro-1-hexanesulfonic acid	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHxS
PFHpS	perfluoro-1-heptanesulfonic acid	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFHpS
PFOS	n-perfluoro-1-octanesulfonic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFOS
PFDS	perfluoro-1-decanesulfonic acid	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFDS
4:2 FTSA	4:2 fluorotelomer sulfonic acid	C ₄ F ₉ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	[1,2- ¹³ C ₂] 4:2 FTSA
6:2 FTSA	6:2 fluorotelomer sulfonic acid	C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	[1,2- ¹³ C ₂] 6:2 FTSA
8:2 FTSA	8:2 fluorotelomer sulfonic acid	C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	[1,2- ¹³ C ₂] 8:2 FTSA
10:2 FTSA	10:2 fluorotelomer sulfonic acid	C ₁₀ F ₁₉ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	[1,2- ¹³ C ₂] 10:2 FTSA
FOSA	perfluorooctanesulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂	[¹³ C ₈]FOSA
MeFOSA	N-methyl perfluorooctanesulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₃)H	D ₃ -MeFOSA
FOSAA	perfluorooctanesulfonamido acetic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NCH ₂ COOH	D ₃ -MeFOSAA
MeFOSAA	2-(N-methylperfluorooctanesulfonamido) acetic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ COOH	D ₃ -MeFOSAA
EtFOSAA	2-(N-ethylperfluorooctanesulfonamido) acetic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)CH ₂ COOH	D ₃ -MeFOSAA
6:2 diPAP	6:2 polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters	bis[CF ₃ (CF ₂) ₅ CH ₂ CH ₂]HPO ₄	[1,2- ¹³ C ₂] ₂ 6:2 diPAP
8:2 diPAP	8:2 polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters	bis[CF ₃ (CF ₂) ₇ CH ₂ CH ₂]HPO ₄	[1,2- ¹³ C ₂] ₂ 8:2 diPAP
HFPO-DA	2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propanoic acid (GenX)	C ₆ HF ₁₁ O ₃ H	[1,2- ¹³ C ₂] HFPO-DA
ADONA	dodecafluoro-3H-4,8-dioxananoate	C ₆ F ₁₂ O ₂ HCOOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] ADONA
6:2 Cl-PFESA	6:2 polyfluorinated ether sulfonic acid (F-53B major component)	C ₈ F ₁₆ ClSO ₄ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] 6:2 Cl-PFESA
8:2 Cl-PFESA	8:2 polyfluorinated ether sulfonic acid (F-53B minor component)	C ₁₀ F ₂₀ ClSO ₄ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] 8:2 Cl-PFESA
PFECHS	perfluoroethylcyclohexanesulfonate	C ₈ F ₁₅ SO ₃ H	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] PFECHS
5:3 FTCA*	3-perfluoropentyl propanoic acid	C ₇ H ₄ F ₁₁ COOH	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] FTCA*
6:2 FTAB	6:2 fluorotelomer sulfonamide betaine	C ₁₅ F ₁₃ H ₂₀ N ₂ SO ₄ ⁺	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] 6:2 FTAB
8:2 FTAB	8:2 fluorotelomer sulfonamide betaine	C ₁₇ F ₁₇ H ₂₀ N ₂ SO ₄ ⁺	[1,2,3,4- ¹³ C ₄] 8:2 FTAB

*also known as FPePA

LC-MS/MS conditions

Liquid chromatography was performed by an Agilent 1200 Infinity HPLC series, an Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 column (2.1 x 100 mm; dp = 1.8 μm) being the chromatographic column with the column inlet set at 35°C. A Zorbax SB C18 column (2.1 x 30 mm; dp = 3.5 μm) was used as a trap to remove potential PFASs from the aqueous mobile phase, and was positioned immediately after the the point at which the gradient mix is achieved. Aqueous phase (A) consisted of Milli-Q water amended with 2 mM ammonium acetate and organic phase (B) consisted of a 95:5 (v/v) ACN/Milli-Q water solvent with 2mM ammonium acetate. Flow rate was set at 0.5 mL.min⁻¹ and the injection volume was 5 μL . A 90/10 ACN/Milli-Q water mixture was used to rinse the injection needle prior to injection. Gradient elution consisted of an initial 0 – 1 min step at a 80:20 A:B ratio, followed by a gradual increase of B channel from 20 to 72.5% (1 – 8.4 min), and then from 72.5 to 100% (8.4 – 9.9 min). The 0:100 A:B ratio was held for 2 minutes (9.9 – 11.9 min), then returned to the 80:20 initial set up (11.9 – 12.2 min) which was kept constant for 3.5 min to allow the system to equilibrate.

Table S2. Mass spectrometry acquisition parameters

Analyte	Ionization	Analyte quantitation (Q) transition	Collision energy (Q)	Analyte confirmation (C) transition	Fragmentor	Retention time
		m/z	(V)	m/z	(V)	(min)
PFPeA	Negative	263.0 → 218.9	2	-	380	2.5
PFHxA	Negative	313.0 → 268.9	2	313.0 → 118.9	380	4.5
PFHpA	Negative	363.0 → 318.9	2	363.0 → 168.9	380	5.4
PFOA	Negative	413.0 → 368.9	4	413.0 → 168.9	380	6.1
PFNA	Negative	463.0 → 418.9	4	463.0 → 218.9	380	6.7
PFDA	Negative	513.0 → 468.9	4	513.0 → 268.9	380	7.2
PFUnDA	Negative	563.0 → 518.9	4	563.0 → 268.9	380	7.7
PFDoDA	Negative	613.0 → 568.9	4	613.0 → 168.9	380	8.3
PFTTrDA	Negative	663.0 → 618.9	4	663.0 → 369.0	380	8.8
PFTeDA	Negative	712.9 → 668.8	8	712.9 → 419	380	9.3
PFBS	Negative	298.9 → 98.9	28	298.9 → 79.9	380	4.5
PFHxS	Negative	389.9 → 98.9	40	398.9 → 79.9	380	6.3
PFHpS	Negative	448.9 → 98.9	44	448.9 → 79.9	380	7
PFOS	Negative	498.9 → 98.9	44	498.9 → 79.9	380	7.5
PFDS	Negative	598.9 → 98.9	56	598.9 → 79.9	380	8.6
FOSA	Negative	497.9 → 219.0	25	497.9 → 77.9	380	9.5
N-MeFOSA	Negative	512.0 → 218.9	24	512.0 → 168.9	380	10.7
N-EtFOSA	Negative	526.0 → 218.9	24	526.0 → 168.9	380	11
FOSAA	Negative	556.0 → 497.9	25	556.0 → 418.9	380	7.1
N-MeFOSAA	Negative	570.0 → 511.8	16	570.8 → 418.8	380	7.4
N-EtFOSAA	Negative	584.0 → 525.8	16	584.0 → 418.8	380	7.6
4:2 FTSA	Negative	327.0 → 306.9	20	327.0 → 80.5	380	4.2
6:2 FTSA	Negative	427.0 → 406.8	20	427.0 → 79.9	380	5.8
8:2 FTSA	Negative	527.0 → 506.9	28	527.0 → 80.9	380	7
10:2 FTSA	Negative	627.0 → 606.9	36	627.0 → 81.0	380	8
6:2 diPAP	Negative	789.0 → 442.9	12	789.0 → 97.0	380	8.8
8:2 diPAP	Negative	989.0 → 542.9	20	989.0 → 97.0	380	10.6
6:2 FTAB	Positive*	571.1 → 104.1	28	571.1 → 58.1	380	6.7
8:2 FTAB	Positive*	671.1 → 104.0	36	671.1 → 58.1	380	8
ADONA	Negative	377.0 → 251.0	4	377.0 → 85.0	380	5.7
HFPO-DA	Negative	285.0 → 185.0	12	285.0 → 169.0	380	4.9
6:2 Cl-PFESA	Negative	530.9 → 351.0	24	530.9 → 83.0	380	7.9
8:2 Cl-PFESA	Negative	630.9 → 450.9	28	630.9 → 83.0	380	9
PFECHS	Negative	461.0 → 381.0	28	-	380	6.9
5:3 FTCA	Negative	341.0 → 237.0	8	341.0 → 217.0	380	5.5

*Polarity switching from negative electrospray ionization to positive electrospray ionization

Quality control

Table S3. Amounts (ng) of PFAS detected in procedural blanks (DF = detection frequency)

	Blank extraction solvent (n=16)	
	DF (%)	Mean \pm SD
PFHxA	87.5	0.01 \pm 0.01
PFHpA	100	0.002 \pm 0.001
PFOA	100	0.11 \pm 0.02
PFNA	87.5	0.01 \pm 0.01
PFDA	100	0.04 \pm 0.01
PFTeDA	62.5	0.01 \pm 0.01
PFHxS	12.5	0.001 \pm 0.003
Br-PFOS	18.8	0.0002 \pm 0.0004
6:2 FTSA	12.5	0.0004 \pm 0.001
FOSA	37.5	0.0003 \pm 0.001
6:2 diPAP	100	0.95 \pm 0.35
ADONA	100	0.06 \pm 0.004
PFECHS	25	0.02 \pm 0.04

Table S4. Limits of detection (LoDs) and limits of quantification (LoQs). For analytes detected in blanks, 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.

	Sediments (ng.g ⁻¹ dw)		Muscle (ng.g ⁻¹ ww)		Liver (ng.g ⁻¹ ww)	
	LoD	LoQ	LoD	LoQ	LoD	LoQ
PFPeA	0.05	0.16	-	-	-	-
PFHxA	0.01	0.05	0.02	0.08	0.02	0.08
PFHpA	0.01	0.03	0.005	0.02	0.005	0.02
PFOA	0.01	0.04	0.06	0.21	0.06	0.21
PFNA	0.01	0.03	0.03	0.10	0.03	0.10
PFDA	0.02	0.07	0.08	0.25	0.08	0.25
PFUnDA	0.01	0.04	0.02	0.08	0.53	1.77
PFDoDA	0.02	0.07	0.01	0.04	0.06	0.21
PFTTrDA	0.03	0.09	0.02	0.08	0.07	0.25
PFTeDA	0.03	0.10	0.07	0.24	0.18	0.62
PFBS	0.01	0.02	0.07	0.24	0.42	1.40
PFHxS	0.02	0.06	0.02	0.06	0.17	0.56
PFHpS	0.01	0.05	0.05	0.15	0.32	1.08
Br-PFOS	0.02	0.05	0.06	0.22	0.32	1.06
L-PFOS	0.02	0.06	0.05	0.17	0.14	0.48
PFDS	0.17	0.56	0.06	0.20	0.10	0.35
4:2 FTS	0.01	0.04	0.004	0.01	0.02	0.07
6:2 FTSA	0.02	0.06	0.12	0.41	0.12	0.39
8:2 FTSA	0.02	0.06	0.01	0.04	0.02	0.07
10:2 FTSA	0.03	0.11	0.01	0.03	0.05	0.17
FOSAA	0.03	0.09	0.01	0.03	0.05	0.16
N-MeFOSAA	0.02	0.05	0.05	0.16	0.28	0.94
N-EtFOSAA	0.18	0.60	0.15	0.50	0.002	0.01
FOSA	0.01	0.04	0.01	0.02	0.02	0.06
N-MeFOSA	0.01	0.03	0.01	0.03	0.06	0.18
6:2 diPAP	0.45	1.48	1.04	3.45	1.04	3.45
8:2 diPAP	0.29	0.98	0.08	0.25	0.21	0.71
6:2 FTAB	0.03	0.10	0.34	1.12	2.0	6.80
8:2 FTAB	0.15	0.51	0.13	0.42	0.47	1.55
HFPO-DA	0.04	0.15	0.30	0.99	0.35	2.10
ADONA	0.01	0.02	0.01	0.04	0.01	0.04
6:2 Cl-PFESA	0.01	0.04	0.01	0.05	0.06	0.21
8:2 Cl-PFESA	0.02	0.08	0.01	0.02	0.20	0.67
PFECHS	0.01	0.03	0.19	0.64	0.46	1.52
5:3 FTCA	0.06	0.22	0.09	0.30	0.36	1.20

Table S5. Whole method recovery and accuracy (mean \pm relative standard deviation (RSD %)) of PFAS in sediments and Gironde estuary common sole (*Solea solea*) fortified at 5 ng.g⁻¹ dry weight (dw) and 5 ng.g⁻¹ wet weight (ww), respectively. To assess recoveries, internal standards were added at the end of the extraction procedure. To assess accuracy, internal standards were added at the beginning of the procedure along with analytes. (nd = not detected)

	Sediments		Common Sole	
	Recovery (n = 3)	Accuracy (n = 3)	Recovery (n = 9)	Accuracy (n = 16)
PFPeA	61 \pm 22	98 \pm 15	nd	nd
PFHxA	70 \pm 26	100 \pm 1	56 \pm 6	81 \pm 8
PFHpA	70 \pm 24	101 \pm 2	70 \pm 5	85 \pm 7
PFOA	66 \pm 19	98 \pm 4	67 \pm 6	78 \pm 9
PFNA	57 \pm 20	99 \pm 3	74 \pm 9	90 \pm 9
PFDA	68 \pm 23	98 \pm 1	65 \pm 0	80 \pm 10
PFUnDA	62 \pm 20	94 \pm 4	74 \pm 6	90 \pm 9
PFDoDA	66 \pm 13	97 \pm 3	68 \pm 6	87 \pm 12
PFTTrDA	55 \pm 13	81 \pm 1	96 \pm 11	119 \pm 21
PFTeDA	74 \pm 12	101 \pm 2	37 \pm 2	84 \pm 8
PFBS	90 \pm 9	99 \pm 2	33 \pm 6	87 \pm 8
PFHxS	83 \pm 7	103 \pm 2	63 \pm 5	74 \pm 7
PFHpS	81 \pm 15	100 \pm 23	71 \pm 5	91 \pm 12
L-PFOS	90 \pm 16	97 \pm 3	92 \pm 13	113 \pm 11
PFDS	78 \pm 17	94 \pm 1	64 \pm 5	80 \pm 16
4:2 FTS	48 \pm 20	54 \pm 3	52 \pm 3	62 \pm 8
6:2 FTSA	83 \pm 9	111 \pm 7	68 \pm 4	82 \pm 12
8:2 FTSA	69 \pm 10	111 \pm 3	69 \pm 4	84 \pm 12
10:2 FTSA	70 \pm 6	125 \pm 6	59 \pm 4	70 \pm 18
FOSAA	18 \pm 4	88 \pm 12	67 \pm 10	81 \pm 14
N-MeFOSAA	75 \pm 6	96 \pm 6	62 \pm 6	78 \pm 10
N-EtFOSAA	69 \pm 9	113 \pm 10	51 \pm 11	59 \pm 16
FOSA	79 \pm 13	99 \pm 1	66 \pm 6	86 \pm 6
N-MeFOSA	65 \pm 20	101 \pm 0	63 \pm 6	93 \pm 6
6:2 diPAP	65 \pm 8	104 \pm 2	45 \pm 10	76 \pm 15
8:2 diPAP	68 \pm 7	94 \pm 1	19 \pm 2	83 \pm 8
6:2 FTAB	35 \pm 6	30 \pm 1	104 \pm 16	140 \pm 19
8:2 FTAB	32 \pm 1	34 \pm 1	145 \pm 23	173 \pm 30
HFPO-DA	63 \pm 20	96 \pm 12	38 \pm 5	52 \pm 13
ADONA	69 \pm 7	145 \pm 8	64 \pm 4	79 \pm 10
6:2 Cl-PFESA	82 \pm 15	91 \pm 2	71 \pm 7	88 \pm 10
8:2 Cl-PFESA	78 \pm 15	93 \pm 3	68 \pm 6	84 \pm 12
PFECHS	91 \pm 15	90 \pm 3	70 \pm 7	92 \pm 14
5:3 FTCA	58 \pm 34	54 \pm 15	75 \pm 8	91 \pm 18

Supplementary results

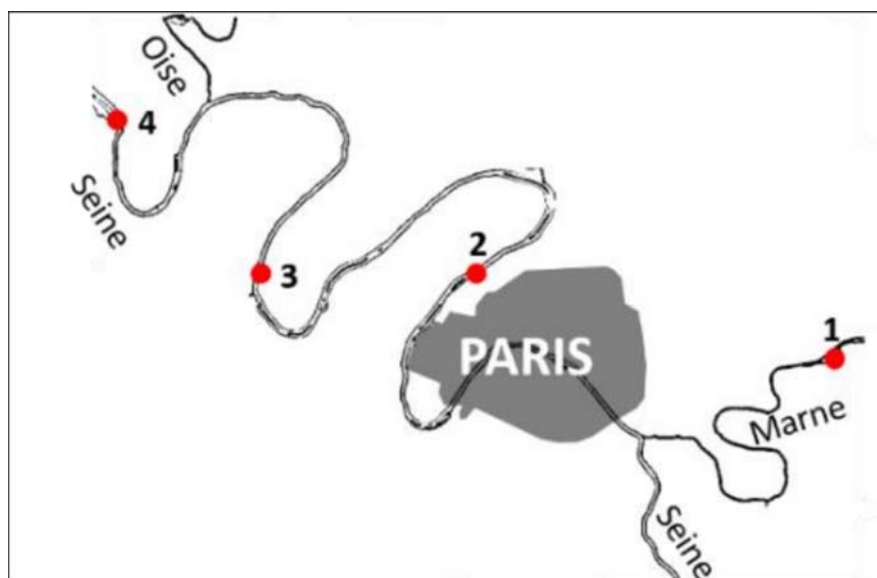


Figure S1. Location of the sampling sites. (1) Gournay-Sur-Marne (upstream site), (2) Levallois, (3) Le Pecq, (4) Triel-Sur-Seine (downstream site).

Table S6. Details on fish samples: sex, number of samples (n), length and weight (mean \pm standard deviation and min – max in brackets).

	Sex	n	Length (mm)	Weight (g)
Gournay-Sur-Marne	♂	7	237 \pm 52 (191–317)	152 \pm 99 (73–296)
	♀	5	331 \pm 110 (197–500)	495 \pm 474 (73–1295)
Levallois	♂	5	284 \pm 61 (204–354)	258 \pm 143 (86–419)
	♀	7	324 \pm 78 (260–487)	458 \pm 497 (177–1572)
Le Pecq	♂	6	237 \pm 63 (170–305)	172 \pm 127 (47–327)
	♀	4	326 \pm 115 (176–456)	463 \pm 350 (56–912)
Triel-Sur-Seine	♂	5	239 \pm 45 (182–295)	166 \pm 90 (67–284)
	♀	7	284 \pm 70 (206–431)	312 \pm 296 (96–973)
Across all sampling sites	♂	23	248 \pm 56 (170–354)	183 \pm 115 (47–419)
	♀	23	314 \pm 86 (176–500)	422 \pm 393 (56–1572)

Table S7. Descriptive statistics for PFAS detected in sediments (ng.g⁻¹ dw) from the Seine River basin (mean ± standard deviation (SD), n=3). TOC: total organic carbon.

	Gournay-sur-Marne TOC = 1.52%	Levallois TOC = 1.43%	Le Pecq TOC = 1.16%	Triel-sur-Seine TOC = 1.64%
	Mean ± SD (ng.g ⁻¹ dw)	Mean ± SD (ng.g ⁻¹ dw)	Mean ± SD (ng.g ⁻¹ dw)	Mean ± SD (ng.g ⁻¹ dw)
PFPeA	<0.05	<0.05	0.05 ± 0.04	<0.05
PFHxA	<0.01	<0.01	<0.01	0.05 ± 0.01
PFHpA	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
PFOA	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.02	<0.01	0.78 ± 1.00
PFNA	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009
PFDA	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
PFUnDA	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
PFDoDA	0.08 ± 0.005	0.08 ± 0.01	0.04 ± 0.004	0.15 ± 0.01
PFTTrDA	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
PFTeDA	0.03 ± 0.02	<0.03	<0.03	<0.03
PFBS	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
PFHxS	<0.02	<0.02	<0.02	0.07 ± 0.01
PFHpS	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Br-PFOS	0.03 ± 0.003	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.004	0.30 ± 0.08
L-PFOS	0.14 ± 0.01	0.18 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.70 ± 0.13
PFDS	<0.17	<0.17	<0.17	<0.17
4:2 FTSA	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
6:2 FTSA	<0.02	<0.02	<0.02	0.13 ± 0.02
8:2 FTSA	<0.02	0.02 ± 0.01	<0.02	0.03 ± 0.00
10:2 FTSA	<0.03	<0.03	<0.03	0.05 ± 0.01
FOSAA	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
N-MeFOSAA	0.03 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.05 ± 0.01
N-EtFOSAA	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
FOSA	<0.01	<0.01	<0.01	0.01 ± 0.00
N-MeFOSA	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009
6:2 diPAP	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45
8:2 diPAP	<0.29	<0.29	<0.29	<0.29
6:2 FTAB	0.16 ± 0.03	0.82 ± 0.14	0.45 ± 0.08	1.7 ± 0.07
8:2 FTAB	<0.15	0.29 ± 0.05	<0.15	0.40 ± 0.03
HFPO-DA	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
ADONA	<0.007	<0.007	0.04 ± 0.06	0.02 ± 0.03
6:2 Cl-PFESA	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
8:2 Cl-PFESA	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
PFECHS	<0.008	0.02 ± 0.02	<0.008	<0.008
5:3 FTCA	0.31 ± 0.03	0.29 ± 0.05	<0.06	0.62 ± 0.05
∑PFAS	1.0 ± 0.3	2.3 ± 0.4	0.87 ± 0.12	5.7 ± 0.9

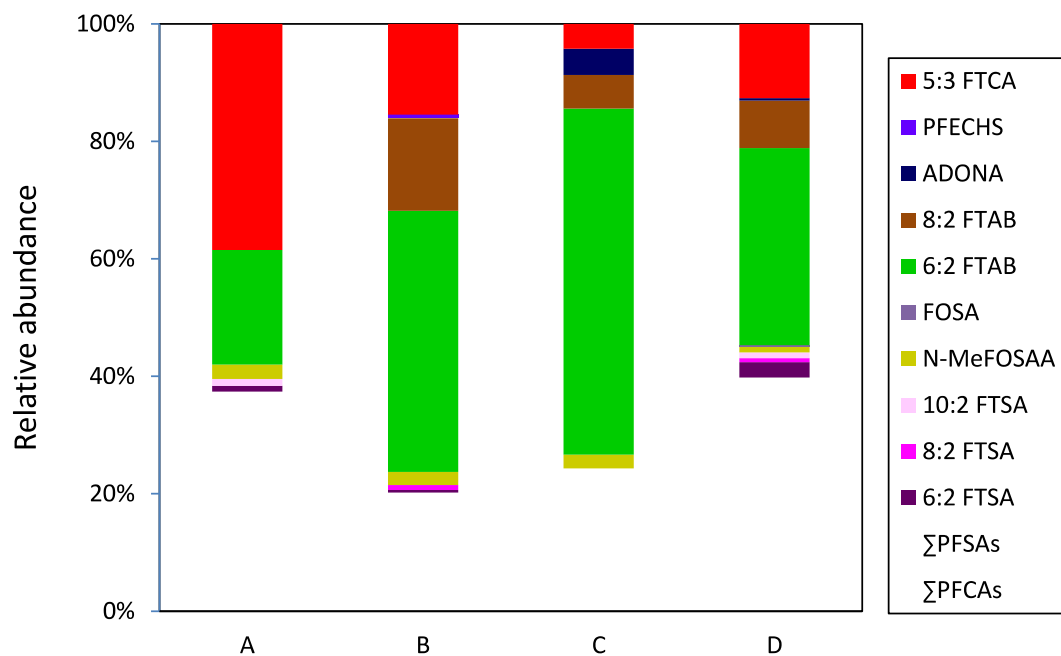


Figure S2. Mean relative abundance (%) of individual PFAS detected in sediments (n=3). A Gournay-sur-Marne, B Levallois, C Le Pecq, D Triel-sur-Seine.

Table S8. Biota to sediment accumulation factors (BSAFs). Values were estimated as the ratio of the concentration in fish muscle (ng.g⁻¹ ww) to that in the sediment (ng.g⁻¹ dw). (SD: standard deviation)

	n pairs	mean ± SD
L-PFOS	46	17.9 ± 16.6
8:2 FTSA	9	0.7 ± 0.3
10:2 FTSA	24	2.8 ± 1.0
8:2 FTAB	4	0.4 ± 0.1
5:3 FTCA	3	4.8 ± 2.0

Table S9. Kruskal-Wallis and Dunn post hoc procedure with Bonferroni correction results for spatial differences. Asterisks represent significance (*: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$; *: $p < 0.001$). NC: not calculated.**

	Muscle (n = 46)						Liver (n = 45)				
	Kruskal-Wallis		Dunn Post-Hoc				Kruskal-Wallis		Dunn Post-Hoc		
	n > LOD	p value	Gournay	Levallois	Le Pecq	Triel	n > LOD	p value	Gournay	Levallois	Le Pecq
PFNA	13	NC	NC	NC	NC	NC	41	2.2E-02	Levallois*** Le Pecq* Triel**	Gournay***	Gournay***
PFDA	46	3.3E-05	Levallois*** Le Pecq** Triel***	Gournay***	Gournay**	Gournay**	45	2.9E-06	Levallois*** Triel**	Gournay*** Le Pecq***	-
PFUnDA	46	1.1E-03	Levallois*** Triel**	Gournay***	-	Gournay**	45	1.6E-04	Levallois*** Triel*	Gournay*** Le Pecq**	Levallois***
PFDoDA	46	3.6E-02	Levallois*	Gournay*	-	-	45	1.7E-03	Levallois***	Gournay***	-
PFTTrDA	46	1.5E-02	Levallois*	Gournay*	-	-	45	1.5E-02	Levallois**	Gournay**	-
PFTeDA	46	8.8E-02	NC	NC	NC	NC	45	6.3E-02	NC	NC	NC
Br-PFOS	43	6.7E-05	Levallois* Le Pecq*** Triel*	Gournay*	Gournay***	Gournay*	45	1.0E-04	Levallois*** Le Pecq** Triel**	Gournay***	Gournay***
L-PFOS	46	2.5E-04	Levallois*** Le Pecq** Triel*	Gournay***	Gournay**	Gournay*	45	3.3E-04	Levallois*** Triel*	Gournay***	-
PFDS	13	NC	NC	NC	NC	NC	44	2.5E-01	NC	NC	NC
8:2 FTSA	10	NC	NC	NC	NC	NC	26	3.4E-05	Levallois** Triel***	Gournay**	-
10:2 FTSA	46	7.8E-06	Levallois** Le Pecq** Triel***	Gournay**	Gournay**	Gournay***	45	4.4E-06	Levallois*** Le Pecq* Triel***	Gournay***	Gournay***
N-MeFOSAA	44	8.1E-04	Le Pecq* Triel**	-	Gournay*	Gournay**	26	3.3E-01	NC	NC	NC
FOSA	46	4.7E-06	Levallois** Le Pecq*** Triel***	Gournay**	Gournay***	Gournay***	45	5.1E-05	Levallois*** Triel***	Gournay***	-
ΣPFAS	46	1.2E-03	Levallois** Le Pecq*	Gournay**	Gournay*	Gournay*	45	9.4E-05	Levallois*** Triel*	Gournay***	-

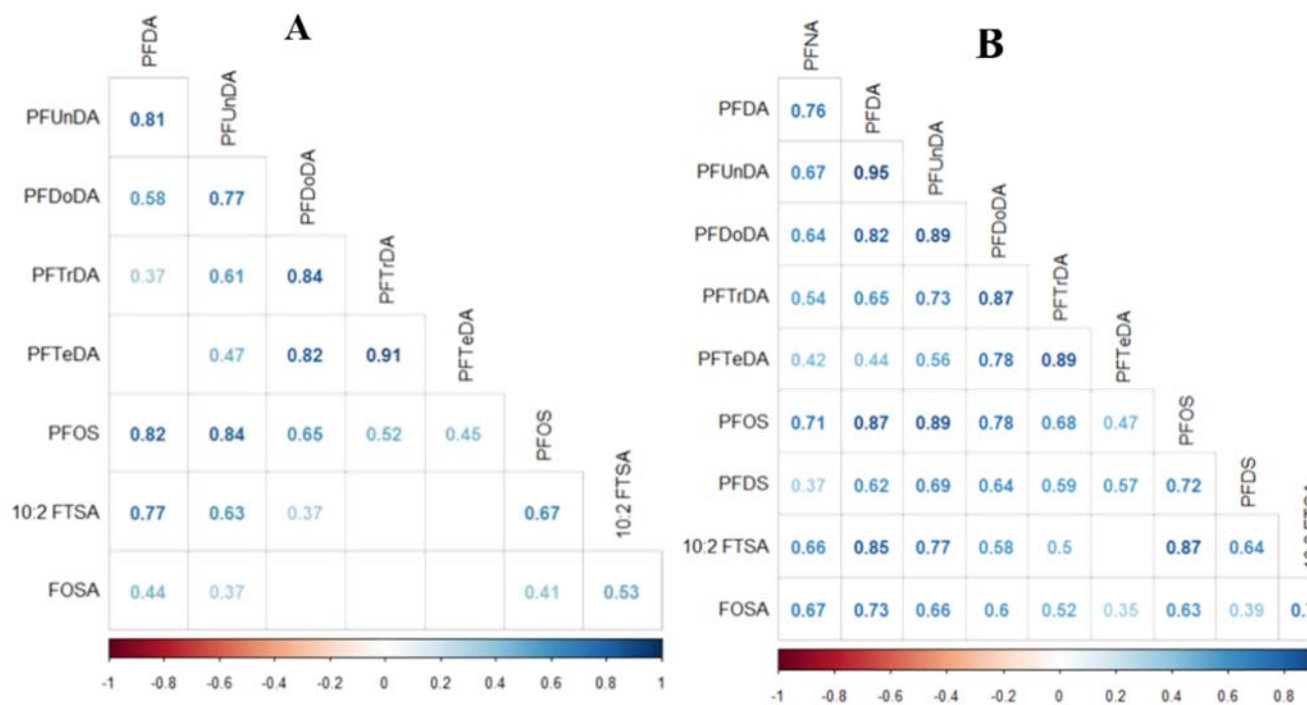


Figure S3. Spearman correlation matrices of individual PFAS in muscle (A) and liver (B). The absence of values indicate non-significant correlations.

Table S10. Liver to muscle ratios (LMRs) of PFAS detected in European chub from the Seine River basin.

	n pairs liver/muscle	Range	Mean \pm SD
PFDA	45	2.3–11.5	5.7 \pm 2.2
PFUnDA	43	1.8–8.8	4.9 \pm 2.1
PFDoDA	45	1.9–7.9	4.6 \pm 1.6
PFTTrDA	45	1.1–6.6	3.2 \pm 1.3
PFTeDA	45	1.6–8.2	3.8 \pm 1.4
L-PFOS	45	5.1–19.0	10.7 \pm 3.5
Br-PFOS	42	1.0–63.7	25.5 \pm 13.0
10:2 FTSA	45	1.9–10.8	5.9 \pm 1.9
FOSA	45	1.2–14.2	4.7 \pm 2.8
PFECHS*	9	2.4–3.4	2.7 \pm 0.4
6:2 FTSA*	8	1.6–3.1	2.5 \pm 0.4
8:2 FTSA	7	4.0–20.8	9.5 \pm 5.7
8:2 FTAB	1	3.9	-
5:3 FTCA*	3	0.5–1.7	0.7 \pm 0.4

*When only detected in one tissue (*e.g.* liver and not in muscle), values $<$ LoD in the matching pairs were substituted by the LoD value. As such, the estimated LMR represent an indicative value.

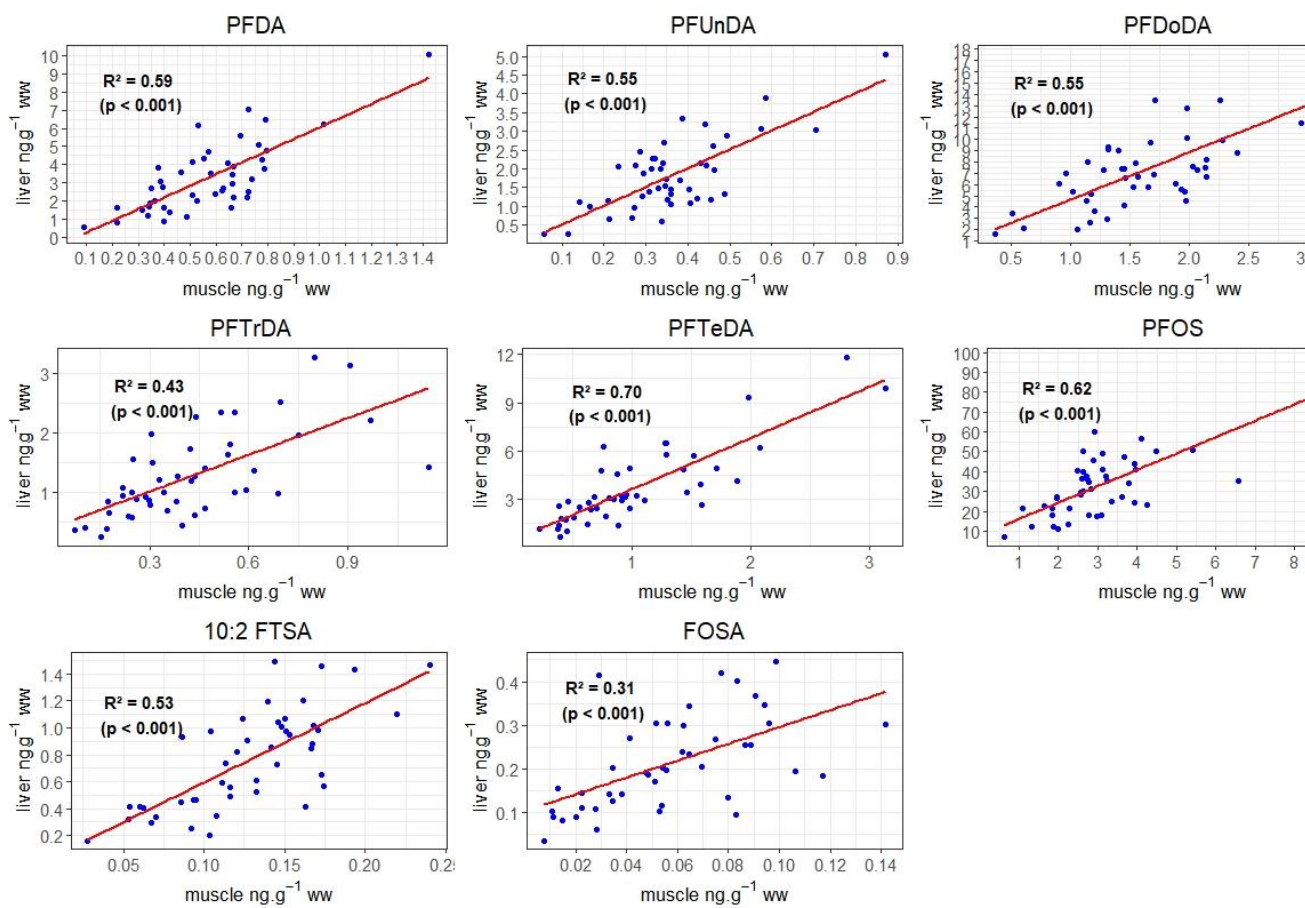


Figure S4. Spearman correlation between muscle and liver concentrations of individual PFAS in chub. Red lines represent the linear regression. For FOSA, one individual from Levallois was identified as an outlier and not included in the regression.

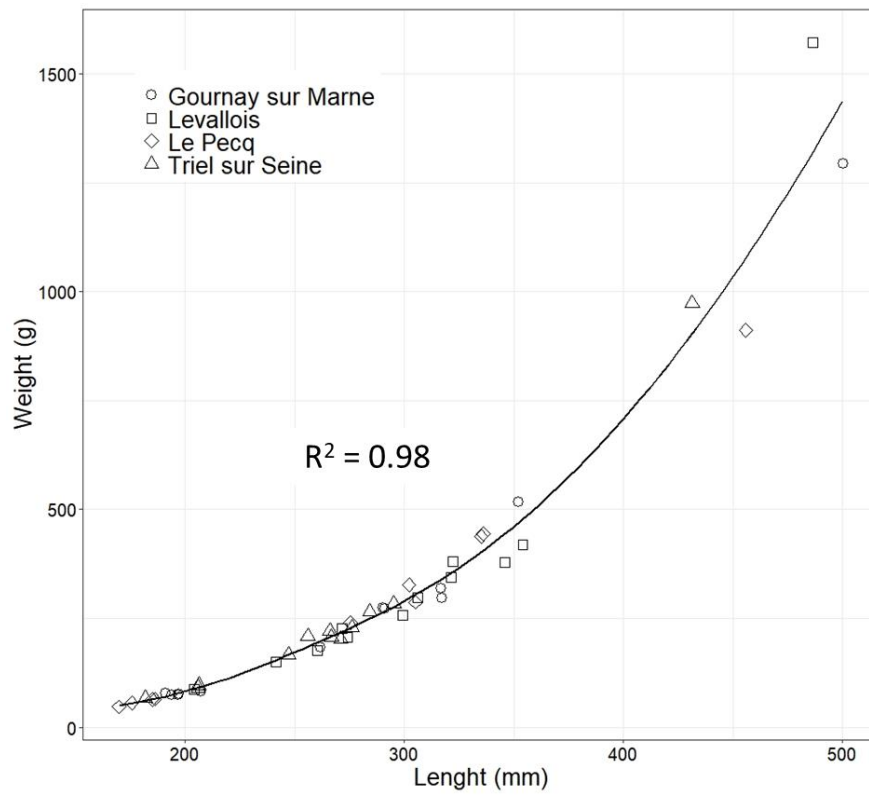


Figure S5. Weight–length relationship in European chub (Marne/Seine Rivers). Data was fitted with the following equation: $Weight = 7.10^{-6} \times Length^{3.08}$

Références bibliographiques

3M, 1999 : Phase out, 1999.

Ahmed, M.B., Johir, M.A.H., McLaughlan, R., Nguyen, L.N., Xu, B., Nghiem, L.D., 2020. Per- and polyfluoroalkyl substances in soil and sediments: Occurrence, fate, remediation and future outlook. *Science of The Total Environment* **748**, 141251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141251>

Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* **13**, 20–31. <https://doi.org/10.1039/C0EM00373E>

Ahrens, L., Bundschuh, M., 2014. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review: Fate and effects of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances. *Environmental Toxicology and Chemistry* **33**, 1921–1929. <https://doi.org/10.1002/etc.2663>

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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.136>

Aigueperse, J., Mollard, P., Devilliers, D., Chemla, M., Faron, R., Romano, R., Cuer, J.P., 2000. Fluorine Compounds, Inorganic. In 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry'. American Cancer Society. https://doi.org/10.1002/14356007.a11_307

Åkerblom, S., Negm, N., Wu, P., Bishop, K., Ahrens, L., 2017. Variation and accumulation patterns of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in European perch (*Perca fluviatilis*) across a gradient of pristine Swedish lakes. *Science of The Total Environment* **599–600**, 1685–1692. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.032>

Ali, A.M., Sanden, M., Higgins, C.P., Hale, S.E., Alarif, W.M., Al-Lihaibi, S.S., Ræder, E.M., Langberg, H.A., Kallenborn, R., 2021. Legacy and emerging per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) in sediment and edible fish from the Eastern Red Sea. *Environmental Pollution* **280**, 116935. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116935>

Arinaitwe, K., Koch, A., Taabu-Munyaho, A., Marien, K., Reemtsma, T., Berger, U., 2020. Spatial profiles of perfluoroalkyl substances and mercury in fish from northern Lake Victoria, East Africa. *Chemosphere* **260**, 127536. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127536>

Armitage, J.M., Arnot, J.A., Wania, F., Mackay, D., 2013. Development and evaluation of a mechanistic bioconcentration model for ionogenic organic chemicals in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry* **32**, 115–128. <https://doi.org/10.1002/etc.2020>

- Arnot, J.A., Gobas, F.A., 2006. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environ. Rev.* **14**, 257–297. <https://doi.org/10.1139/a06-005>
- Azimi, S., Rocher, V., 2016. Influence of the water quality improvement on fish population in the Seine River (Paris, France) over the 1990–2013 period. *Science of The Total Environment* **542**, 955–964. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.094>
- Babut, M., Labadie, P., Simonnet-Laprade, C., Munoz, G., Roger, M.-C., 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. *Science of The Total Environment* **605–606**, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.111>
- Bach, C., Dauchy, X., Boiteux, V., Colin, A., Hemard, J., Sagres, V., Rosin, C., Munoz, J.-F., 2017. The impact of two fluoropolymer manufacturing facilities on downstream contamination of a river and drinking water resources with per- and polyfluoroalkyl substances. *Environ Sci Pollut Res* **24**, 4916–4925. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8243-3>
- Backe, W.J., Day, T.C., Field, J.A., 2013. Zwitterionic, Cationic, and Anionic Fluorinated Chemicals in Aqueous Film Forming Foam Formulations and Groundwater from U.S. Military Bases by Nonaqueous Large-Volume Injection HPLC-MS/MS. *Environmental Science & Technology* **47**, 5226–5234. <https://doi.org/10.1021/es3034999>
- Balestrieri, A., Prigioni, C., Remonti, L., Sgrosso, S., Priore, G., 2006. Feeding ecology of *Leuciscus cephalus* and *Rutilus rubilio* in southern Italy. *Italian Journal of Zoology* **73**, 129–135. <https://doi.org/10.1080/11250000600679561>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.008>
- Barzen-Hanson, K.A., Davis, S.E., Kleber, M., Field, J.A., 2017a. Sorption of Fluorotelomer Sulfonates, Fluorotelomer Sulfonamido Betaines, and a Fluorotelomer Sulfonamido Amine in National Foam Aqueous Film-Forming Foam to Soil. *Environmental Science & Technology* **51**, 12394–12404. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03452>
- Barzen-Hanson, K.A., Roberts, S.C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P.L., Higgins, C.P., Field, J.A., 2017b. Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater. *Environmental Science & Technology* **51**, 2047–2057. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05843>

- Becker, A.M., Gerstmann, S., Frank, H., 2008. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany. *Environmental Pollution* **156**, 818–820. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.05.024>
- Benskin, J.P., De Silva, A.O., Martin, J.W., 2010. Isomer Profiling of Perfluorinated Substances as a Tool for Source Tracking: A Review of Early Findings and Future Applications. In 'Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 208: Perfluorinated Alkylated Substances' 'Reviews of Environmental Contamination and Toxicology' (Ed. De Voogt, P.). Springer, New York, NY, pp. 111–160. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6880-7_2
- Beškoski, V.P., Takemine, S., Nakano, T., Slavković Beškoski, L., Gojgić-Cvijović, G., Ilić, M., Miletić, S., Vrvić, M.M., 2013. Perfluorinated compounds in sediment samples from the wastewater canal of Pančevo (Serbia) industrial area. *Chemosphere* **91**, 1408–1415. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.079>
- Bischel, H.N., MacManus-Spencer, L.A., Luthy, R.G., 2010. Noncovalent Interactions of Long-Chain Perfluoroalkyl Acids with Serum Albumin. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5263–5269. <https://doi.org/10.1021/es101334s>
- 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. *Analytica Chimica Acta* **643**, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.03.048>
- Boiteux, V., Bach, C., Sagres, V., Hemard, J., Colin, A., Rosin, C., Munoz, J.-F., Dauchy, X., 2016. Analysis of 29 per- and polyfluorinated compounds in water, sediment, soil and sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **96**, 705–728. <https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1196683>
- Boiteux, V., Dauchy, X., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Sagres, V., Rosin, C., Munoz, J.-F., 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. *Science of The Total Environment* **583**, 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.079>
- Borgå, K., Kidd, K.A., Muir, D.C., Berglund, O., Conder, J.M., Gobas, F.A., 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. <https://doi.org/10.1002/ieam.244>
- Borthakur, A., Cranmer, B.K., Dooley, G.P., Blotvogel, J., Mahendra, S., Mohanty, S.K., 2021. Release of soil colloids during flow interruption increases the pore-water PFAS concentration in saturated soil. *Environmental Pollution* **286**, 117297. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117297>
- Boucher, J.M., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K., Wang, Z., 2019. Toward a Comprehensive Global Emission Inventory of C₄–C₁₀ Perfluoroalkanesulfonic Acids (PFASs) and

Related Precursors: Focus on the Life Cycle of C₆- and C₁₀-Based Products. *Environmental Science & Technology Letters* **6**, 1–7. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00531>

Brace, N.O., 1962. Long Chain Alkanoic and Alkenoic Acids with Perfluoroalkyl Terminal Segments¹. *The Journal of Organic Chemistry* **27**, 4491–4498. <https://doi.org/10.1021/jo01059a090>

Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* **7**, 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>

Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Laganis, E., Adamsky, F., 2021. Identification and classification of commercially relevant per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS). *Integrated Environmental Assessment and Management* **n/a**. <https://doi.org/10.1002/ieam.4450>

Burkhard, L.P., 2021. Evaluation of Published Bioconcentration Factor (BCF) and Bioaccumulation Factor (BAF) Data for Per- and Polyfluoroalkyl Substances Across Aquatic Species. *Environmental Toxicology and Chemistry* **40**, 1530–1543. <https://doi.org/10.1002/etc.5010>

Butt, C.M., Berger, U., Bossi, R., Tomy, G.T., 2010. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment. *Science of The Total Environment* **408**, 2936–2965. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.015>

Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2014. Biotransformation pathways of fluorotelomer-based polyfluoroalkyl substances: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry* **33**, 243–267. <https://doi.org/10.1002/etc.2407>

Caffrey, J.M., Acevedo, S., Gallagher, K., Britton, R., 2008. Chub (*Leuciscus cephalus*): a new potentially invasive fish species in Ireland. *Aquatic Invasions* **3**, 201–209.

Campo, J., Lorenzo, M., Pérez, F., Picó, Y., Farré, Marinel. la, Barceló, D., 2016. Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Jucar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics. *Environmental Research* **147**, 503–512. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.03.010>

Canadian Environmental Protection Act, 1999. Ecological Screening Assessment Report on PFOS, its salts and its precursors.

Casado-Martinez, C., Pascariello, S., Polesello, S., Valsecchi, S., Babut, M., Ferrari, B.J.D., 2021. Sediment quality assessment framework for per- and polyfluoroalkyl substances: Results from a preparatory study and regulatory implications. *Integrated Environmental Assessment and Management* **17**, 716–725. <https://doi.org/10.1002/ieam.4412>

- Casson, R., Chiang, S.-Y.D., 2018. Integrating total oxidizable precursor assay data to evaluate fate and transport of PFASs. *Remediation Journal* **28**, 71–87. <https://doi.org/10.1002/rem.21551>
- Chen, H., Choi, Y.J., Lee, L.S., 2018a. Sorption, Aerobic Biodegradation, and Oxidation Potential of PFOS Alternatives Chlorinated Polyfluoroalkyl Ether Sulfonic Acids. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 9827–9834. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02913>
- Chen, H., Han, J., Cheng, J., Sun, R., Wang, X., Han, G., Yang, W., He, X., 2018b. Distribution, bioaccumulation and trophic transfer of chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids in the marine food web of Bohai, China. *Environmental Pollution* **241**, 504–510. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.087>
- Chen, H., Munoz, G., Duy, S.V., Zhang, L., Yao, Y., Zhao, Z., Yi, L., Liu, M., Sun, H., Liu, J., Sauvé, S., 2020. Occurrence and Distribution of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Tianjin, China: The Contribution of Emerging and Unknown Analogues. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 14254–14264. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00934>
- Chen, H., Reinhard, M., Yin, T., Nguyen, T.V., Tran, N.H., Yew-Hoong Gin, K., 2019a. Multi-compartment distribution of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in an urban catchment system. *Water Research* **154**, 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.009>
- Chen, M., Guo, T., He, K., Zhu, L., Jin, H., Wang, Q., Liu, M., Yang, L., 2019b. Biotransformation and bioconcentration of 6:2 and 8:2 polyfluoroalkyl phosphate diesters in common carp (*Cyprinus carpio*): Underestimated ecological risks. *Science of The Total Environment* **656**, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.297>
- Chen, Y., Fu, J., Ye, T., Li, X., Gao, K., Xue, Q., Lv, J., Zhang, A., Fu, J., 2021. Occurrence, profiles, and ecotoxicity of poly- and perfluoroalkyl substances and their alternatives in global apex predators: A critical review. *Journal of Environmental Sciences* **109**, 219–236. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.03.036>
- Codling, G., Sturchio, N.C., Rockne, K.J., Li, A., Peng, H., Tse, T.J., Jones, P.D., Giesy, J.P., 2018. Spatial and temporal trends in poly- and per-fluorinated compounds in the Laurentian Great Lakes Erie, Ontario and St. Clair. *Environmental Pollution* **237**, 396–405. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.013>
- Codling, G., Vogt, A., Jones, P.D., Wang, T., Wang, P., Lu, Y.-L., Corcoran, M., Bonina, S., Li, A., Sturchio, N.C., Rockne, K.J., Ji, K., Khim, J.-S., Naile, J.E., Giesy, J.P., 2014. Historical trends of inorganic and organic fluorine in sediments of Lake Michigan. *Chemosphere* **114**, 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.080>

- Conder, J.M., Hoke, R.A., Wolf, W. de, Russell, M.H., Buck, R.C., 2008. Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds. *Environmental Science & Technology* **42**, 995–1003. <https://doi.org/10.1021/es070895g>
- Conley, J.M., Lambright, C.S., Evans, N., McCord, J., Strynar, M.J., Hill, D., Medlock-Kakaley, E., Wilson, V.S., Gray, L.E., 2021. Hexafluoropropylene oxide-dimer acid (HFPO-DA or GenX) alters maternal and fetal glucose and lipid metabolism and produces neonatal mortality, low birthweight, and hepatomegaly in the Sprague-Dawley rat. *Environment International* **146**, 106204. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106204>
- Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Miller, M., Ng, C.A., Scheringer, M., Vierke, L., Wang, Z., 2020. Strategies for grouping per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to protect human and environmental health. *Environ. Sci.: Processes Impacts* **22**, 1444–1460. <https://doi.org/10.1039/D0EM00147C>
- D'Agostino, L.A., Mabury, S.A., 2017a. Certain Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances Associated with Aqueous Film Forming Foam Are Widespread in Canadian Surface Waters. *Environmental Science & Technology* **51**, 13603–13613. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03994>
- D'Agostino, L.A., Mabury, S.A., 2017b. Aerobic biodegradation of 2 fluorotelomer sulfonamide-based aqueous film-forming foam components produces perfluoroalkyl carboxylates: Biodegradation of 2 fluorotelomer sulfonamide surfactants. *Environ Toxicol Chem* **36**, 2012–2021. <https://doi.org/10.1002/etc.3750>
- D'Agostino, L.A., Mabury, S.A., 2014. Identification of Novel Fluorinated Surfactants in Aqueous Film Forming Foams and Commercial Surfactant Concentrates. *Environmental Science & Technology* **48**, 121–129. <https://doi.org/10.1021/es403729e>
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Rosin, C., Munoz, J.-F., 2017a. Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. *Science of The Total Environment* **576**, 549–558. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.130>
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Rosin, C., Munoz, J.-F., 2017b. Per- and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam concentrates and water samples collected near sites impacted by the use of these foams. *Chemosphere* **183**, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.056>
- De Silva, A.O., Spencer, C., Scott, B.F., Backus, S., Muir, D.C.G., 2011. Detection of a Cyclic Perfluorinated Acid, Perfluoroethylcyclohexane Sulfonate, in the Great Lakes of North America. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 8060–8066. <https://doi.org/10.1021/es200135c>
- D'eon, J.C., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L., Mabury, S.A., 2009. Observation of a Commercial Fluorinated Material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in Human Sera,

Wastewater Treatment Plant Sludge, and Paper Fibers. *Environmental Science & Technology* **43**, 4589–4594. <https://doi.org/10.1021/es900100d>

DeWitt, J.C. (Ed.), 2015. Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances 'Molecular and Integrative Toxicology. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15518-0>

Dinglasan, M.J.A., Ye, Y., Edwards, E.A., Mabury, S.A., 2004. Fluorotelomer Alcohol Biodegradation Yields Poly- and Perfluorinated Acids. *Environmental Science & Technology* **38**, 2857–2864. <https://doi.org/10.1021/es0350177>

Dolbier, W.R., 2005. Fluorine chemistry at the millennium. *Journal of Fluorine Chemistry*, Selected papers presented at the XIVth EUROPEAN SYMPOSIUM ON FLUORINE CHEMISTRY **126**, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2004.09.033>

Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2014. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review. *Journal of Hazardous Materials* **274**, 443–454. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.038>

ECHA, 2020. Règlement UE 2020/784 - Inscription PFOA, ses sels et ses dérivés dans la convention de Stockholm.

ECHA, 2009. Convention de Stockholm - 2009 - Texte intégral tel que amendé en 2009.pdf.

Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Casiot, C., Tusseau-Vuillemin, M.-H., 2006. Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Science of The Total Environment* **367**, 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.009>

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. <https://doi.org/10.1021/es049860w>

Eschmeyer, P.H., Phillips Jr., A.M., 1965. Fat Content of the Flesh of Siscowets and Lake Trout from Lake Superior. *Transactions of the American Fisheries Society* **94**, 62–74. [https://doi.org/10.1577/1548-8659\(1965\)94\[62:FCOTFO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1577/1548-8659(1965)94[62:FCOTFO]2.0.CO;2)

European Commission, 2010. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive. Guidance document No 25. Publications Office of the European Union, LU.

Field, J.A., Seow, J., 2017. Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **47**, 643–691. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1326276>

- Finlay, J.C., 2001. Stable-Carbon-Isotope Ratios of River Biota: implications for Energy Flow in Lotic Food Webs. *Ecology* **82**, 1052–1064. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2001\)082\[1052:SCIROR\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2001)082[1052:SCIROR]2.0.CO;2)
- Fliedner, A., Rüdell, H., Lohmann, N., Buchmeier, G., Koschorreck, J., 2018. Biota monitoring under the Water Framework Directive: On tissue choice and fish species selection. *Environmental Pollution* **235**, 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.052>
- Gao, K., Miao, X., Fu, J., Chen, Y., Li, H., Pan, W., Fu, J., Zhang, Q., Zhang, A., Jiang, G., 2020. Occurrence and trophic transfer of per- and polyfluoroalkyl substances in an Antarctic ecosystem. *Environmental Pollution* **257**, 113383. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113383>
- Gebbink, W.A., van Asseldonk, L., van Leeuwen, S.P.J., 2017. Presence of Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in River and Drinking Water near a Fluorochemical Production Plant in the Netherlands. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 11057–11065. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02488>
- Gebbink, W.A., Bossi, R., Rigét, F.F., Rosing-Asvid, A., Sonne, C., Dietz, R., 2016. Observation of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Greenland marine mammals. *Chemosphere* **144**, 2384–2391. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.116>
- Gewurtz, S.B., De Silva, A.O., Backus, S.M., McGoldrick, D.J., Keir, M.J., Small, J., Melymuk, L., Muir, D.C.G., 2012. Perfluoroalkyl Contaminants in Lake Ontario Lake Trout: Detailed Examination of Current Status and Long-Term Trends. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 5842–5850. <https://doi.org/10.1021/es3006095>
- Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environmental Science & Technology* **35**, 1339–1342. <https://doi.org/10.1021/es001834k>
- Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C.A., Trier, X., Wang, Z., 2020. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environ. Sci.: Processes Impacts* **22**, 2345–2373. <https://doi.org/10.1039/D0EM00291G>
- Göckener, B., Eichhorn, M., Lämmer, R., Kotthoff, M., Kowalczyk, J., Numata, J., Schafft, H., Lahrssen-Wiederholt, M., Bücking, M., 2020. Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 1: Analytical Results Including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay. *J. Agric. Food Chem.* **68**, 12527–12538. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c04456>
- 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**, 11575–11583. <https://doi.org/10.1021/es303400f>

- Grosbois, C., Meybeck, M., Horowitz, A., Ficht, A., 2006. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994–2000). *Science of The Total Environment* **356**, 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.049>
- Grottenmüller, R., Knaup, W., Probst, A., Dullinger, K., 2003. Process for the preparation of perfluorocarboxylic acids. US6515172B2.
- Guo, H., Wang, J., Yao, J., Sun, S., Sheng, N., Zhang, X., Guo, X., Guo, Y., Sun, Y., Dai, J., 2019. Comparative Hepatotoxicity of Novel PFOA Alternatives (Perfluoropolyether Carboxylic Acids) on Male Mice. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 3929–3937. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00148>
- Hansen, K.J., Clemen, L.A., Ellefson, M.E., Johnson, H.O., 2001. Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices. *Environmental Science & Technology* **35**, 766–770. <https://doi.org/10.1021/es001489z>
- Helsel, D.R., 2011. *Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab and R*. John Wiley & Sons.
- Hette Tronquart, N., Belliard, J., Tales, E., Oberdorff, T., 2016. Stable isotopes reveal food web modifications along the upstream-downstream gradient of a temperate stream. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* **78**, 255–265. <https://doi.org/10.1007/s00027-015-0421-8>
- Hicks, K.A., Loomer, H.A., Fuzzen, M.L.M., Kleywegt, S., Tetreault, G.R., McMaster, M.E., Servos, M.R., 2017. $\delta^{15}\text{N}$ tracks changes in the assimilation of sewage-derived nutrients into a riverine food web before and after major process alterations at two municipal wastewater treatment plants. *Ecological Indicators* **72**, 747–758. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.09.011>
- Higgins, C.P., Field, J.A., Criddle, C.S., Luthy, R.G., 2005. Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge. *Environmental Science & Technology* **39**, 3946–3956. <https://doi.org/10.1021/es048245p>
- Higgins, C.P., Luthy, R.G., 2006. Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environmental Science & Technology* **40**, 7251–7256. <https://doi.org/10.1021/es061000n>
- 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. *Science of The Total Environment* **470–471**, 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.074>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.033>

- 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. *Environmental Science & Technology* **45**, 7962–7973. <https://doi.org/10.1021/es104326w>
- Houde, M., Martin, J.W., Letcher, R.J., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2006. Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review. *Environmental Science & Technology* **40**, 3463–3473. <https://doi.org/10.1021/es052580b>
- Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A., Sedlak, D.L., 2013. Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil. *Environmental Science & Technology* **47**, 8187–8195. <https://doi.org/10.1021/es4018877>
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. *Environmental Science & Technology* **46**, 9342–9349. <https://doi.org/10.1021/es302274g>
- 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 Research* **95**, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.055>
- Ishikawa, N.F., Doi, H., Finlay, J.C., 2012. Global meta-analysis for controlling factors on carbon stable isotope ratios of lotic periphyton. *Oecologia* **170**, 541–549. <https://doi.org/10.1007/s00442-012-2308-x>
- Jahnke, A., Berger, U., 2009. Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices—How do current methods perform? *Journal of Chromatography A, Tools for the REACH Programme - analytical methods for the evaluation of industrial contaminants* **1216**, 410–421. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.098>
- Janda, J., Nödler, K., Scheurer, M., Happel, O., Nürenberg, G., Zwiener, C., Lange, F.T., 2019. Closing the gap – inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 10.1039/C9EM00169G. <https://doi.org/10.1039/C9EM00169G>
- Jin, B., Mallula, S., Golovko, S.A., Golovko, M.Y., Xiao, F., 2020. In Vivo Generation of PFOA, PFOS, and Other Compounds from Cationic and Zwitterionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances in a Terrestrial Invertebrate (*Lumbricus terrestris*). *Environ. Sci. Technol.* **54**, 7378–7387. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01644>
- Joerss, H., Apel, C., Ebinghaus, R., 2019. Emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and sediment of the North and Baltic Seas. *Science of The Total Environment* **686**, 360–369. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.363>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.053>
- Kissa, E., 2001. *Fluorinated Surfactants and Repellents*, Second Edition,. CRC Press.
- Krafft, M.P., Riess, J.G., 2015. Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one. *Chemosphere* **129**, 4–19. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.039>
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011a. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environmental Pollution* **159**, 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.039>
- Labadie, P., Chevreuil, M., 2011b. Biogeochemical dynamics of perfluorinated alkyl acids and sulfonates in the River Seine (Paris, France) under contrasting hydrological conditions. *Environmental Pollution* **159**, 3634–3639. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.028>
- Lacey, J.P., Olley, J., Pietsch, T.J., Sheldon, F., Bunn, S.E., 2015. Identifying subsoil sediment sources with carbon and nitrogen stable isotope ratios. *Hydrological Processes* **29**, 1956–1971. <https://doi.org/10.1002/hyp.10311>
- Lam, N.-H., Cho, C.-R., Lee, J.-S., Soh, H.-Y., Lee, B.-C., Lee, J.-A., Tatarozako, N., Sasaki, K., Saito, N., Iwabuchi, K., Kannan, K., Cho, H.-S., 2014. Perfluorinated alkyl substances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: A nationwide survey. *Science of The Total Environment* **491–492**, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.045>
- Langberg, H.A., Breedveld, G.D., Grønning, H.M., Kvennås, M., Jenssen, B.M., Hale, S.E., 2019. Bioaccumulation of Fluorotelomer Sulfonates and Perfluoroalkyl Acids in Marine Organisms Living in Aqueous Film-Forming Foam Impacted Waters. *Environ. Sci. Technol.* [acs.est.9b00927](https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00927). <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00927>
- Langberg, H.A., Breedveld, G.D., Slinde, G.Aa., Grønning, H.M., Høisæter, Å., Jartun, M., Rundberget, T., Jenssen, B.M., Hale, S.E., 2020. Fluorinated Precursor Compounds in Sediments as a Source of Perfluorinated Alkyl Acids (PFAA) to Biota. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 13077–13089. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04587>
- Lau, C., 2012. Lau 2012 Toxicology - Editorial letter.
- 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**, 366–394. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfm128>
- Lee, Y.-M., Lee, J.-Y., Kim, M.-K., Yang, H., Lee, J.-E., Son, Y., Kho, Y., Choi, K., Zoh, K.-D., 2020. Concentration and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Asan Lake area of

- South Korea. *Journal of Hazardous Materials* **381**, 120909. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120909>
- Lescord, G.L., Kidd, K.A., De Silva, A.O., 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. <https://doi.org/10.1021/es5048649>
- Letcher, R.J., Chu, S., McKinney, M.A., Tomy, G.T., Sonne, C., Dietz, R., 2014. Comparative hepatic in vitro depletion and metabolite formation of major perfluorooctane sulfonate precursors in arctic polar bear, beluga whale, and ringed seal. *Chemosphere* **112**, 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.022>
- Li, Y., Oliver, D.P., Kookana, R.S., 2018. A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Science of The Total Environment* **628–629**, 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.167>
- Liou, J.S.-C., Szostek, B., DeRito, C.M., Madsen, E.L., 2010. Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere* **80**, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.009>
- Liu, J., Mejia Avendaño, S., 2013. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International* **61**, 98–114. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.022>
- Liu, J., Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Panciroli, P.K., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Bellin, C.A., 2010. 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. *Chemosphere* **78**, 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.044>
- Liu, Y., D'Agostino, L.A., Qu, G., Jiang, G., Martin, J.W., 2019. High-resolution mass spectrometry (HRMS) methods for nontarget discovery and characterization of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFASs) in environmental and human samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* S0165993618306253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.021>
- Liu, Y., Ruan, T., Lin, Y., Liu, A., Yu, M., Liu, R., Meng, M., Wang, Y., Liu, J., Jiang, G., 2017. Chlorinated Polyfluoroalkyl Ether Sulfonic Acids in Marine Organisms from Bohai Sea, China: Occurrence, Temporal Variations, and Trophic Transfer Behavior. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 4407–4414. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06593>
- Liu, Z., Bentel, M.J., Yu, Y., Ren, C., Gao, J., Pulikkal, V.F., Sun, M., Men, Y., Liu, J., 2021. Near-Quantitative Defluorination of Perfluorinated and Fluorotelomer Carboxylates and Sulfonates with Integrated Oxidation and Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 7052–7062. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00353>

- 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. *Environmental Science & Technology* **45**, 5506–5513. <https://doi.org/10.1021/es200432n>
- 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. *Environmental Pollution* **157**, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.020>
- Lopes, C., Perga, M.-E., Peretti, A., Roger, M.-C., Persat, H., Babut, M., 2011. Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways? *Chemosphere* **85**, 502–508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.011>
- Lopes, C., Persat, H., Babut, M., 2012. Transfer of PCBs from bottom sediment to freshwater river fish: A food-web modelling approach in the Rhône River (France) in support of sediment management. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **81**, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.04.007>
- MacInnis, J.J., Lehnerr, I., Muir, D.C.G., Quinlan, R., De Silva, A.O., 2019. Characterization of perfluoroalkyl substances in sediment cores from High and Low Arctic lakes in Canada. *Science of The Total Environment* **666**, 414–422. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.210>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.048>
- Mann, R.H.K., 1976. Observations on the age, growth, reproduction and food of the chub *Squalius cephalus* (L.) in the River Stour, Dorset. *Journal of Fish Biology* **8**, 265–288. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.1976.tb03950.x>
- Marković, G.S., Simić, V.M., Ostojić, A.M., Simić, S.B., 2007. Seasonal variation in nutrition of chub (*Leuciscus cephalus* L., Cyprinidae, Osteichthyes) in one reservoir of West Serbia. *Zbornik Matice srpske za prirodne nauke* 107–113.
- Martin, D., Munoz, G., Mejia-Avendaño, S., Duy, S.V., Yao, Y., Volchek, K., Brown, C.E., Liu, J., Sauvė, S., 2019. Zwitterionic, cationic, and anionic perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances integrated into total oxidizable precursor assay of contaminated groundwater. *Talanta* **195**, 533–542. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.093>
- Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2003. Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry* **22**, 189–195. <https://doi.org/10.1002/etc.5620220125>

- McDonough, C.A., Guelfo, J.L., Higgins, C.P., 2019. Measuring total PFASs in water: The tradeoff between selectivity and inclusivity. *Current Opinion in Environmental Science & Health, Drinking water contaminants* **7**, 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.08.005>
- Meng, Y., Yao, Y., Chen, H., Li, Q., Sun, H., 2021. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Dagang Oilfield: Multimedia distribution and contributions of unknown precursors. *Journal of Hazardous Materials* **412**, 125177. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125177>
- Miyake, Y., Yamashita, N., Rostkowski, P., So, M.K., 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. *Journal of Chromatography A* **1143**, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.071>
- Moe, M.K., Huber, S., Svenson, J., Hagensars, A., Pabon, M., Trümper, M., Berger, U., Knapen, D., Herzke, D., 2012. The structure of the fire fighting foam surfactant Forafac®1157 and its biological and photolytic transformation products. *Chemosphere* **89**, 869–875. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.012>
- Moody, C.A., Field, J.A., 2000. Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams. *Environmental Science & Technology* **34**, 3864–3870. <https://doi.org/10.1021/es991359u>
- Moody, C.A., Field, J.A., 1999. Determination of Perfluorocarboxylates in Groundwater Impacted by Fire-Fighting Activity. *Environmental Science & Technology* **33**, 7. <https://doi.org/10.1021/es981355>
- Muir, D., Sverko, E., 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386**, 769–789. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0765-y>
- Munoz, G., 2015. Ecodynamique des composés poly- et perfluoroalkylés dans les écosystèmes aquatiques 689.
- Munoz, G., Budzinski, H., Babut, M., Drouineau, H., Lauzent, M., Menach, K.L., Lobry, J., 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. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02399>
- Munoz, G., Desrosiers, M., Duy, S.V., Labadie, P., Budzinski, H., Liu, J., Sauvé, S., 2017b. Environmental Occurrence of Perfluoroalkyl Acids and Novel Fluorotelomer Surfactants in the Freshwater Fish *Catostomus commersonii* and Sediments Following Firefighting Foam Deployment at the Lac-Mégantic Railway Accident. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 1231–1240. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05432>

- Munoz, G., Desrosiers, M., Vetter, L., Vo Duy, S., Jarjour, J., Liu, J., Sauvé, S., 2020. Bioaccumulation of Zwitterionic Polyfluoroalkyl Substances in Earthworms Exposed to Aqueous Film-Forming Foam Impacted Soils. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 1687–1697. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05102>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.021>
- Munoz, G., Fechner, L.C., Geneste, E., Pardon, P., Budzinski, H., Labadie, P., 2018a. Spatio-temporal dynamics of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and transfer to periphytic biofilm in an urban river: case-study on the River Seine. *Environ Sci Pollut Res* **25**, 23574–23582. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8051-9>
- 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. *Science of The Total Environment* **517**, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.043>
- Munoz, G., Liu, J., Vo Duy, S., Sauvé, S., 2019. Analysis of F-53B, Gen-X, ADONA, and emerging fluoroalkylether substances in environmental and biomonitoring samples: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* e00066. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00066>
- Munoz, G., Ray, P., Mejia-Avendaño, S., Vo Duy, S., Tien Do, D., Liu, J., Sauvé, S., 2018b. Optimization of extraction methods for comprehensive profiling of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam impacted soils. *Analytica Chimica Acta* **1034**, 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.046>
- Nakayama, S.F., Yoshikane, M., Onoda, Y., Nishihama, Y., Iwai-Shimada, M., Takagi, M., Kobayashi, Y., Isobe, T., 2019. Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* S0165993618306605. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.011>
- Nguyen, T.M.H., Bräunig, J., Thompson, K., Thompson, J., Kabiri, S., Navarro, D.A., Kookana, R.S., Grimison, C., Barnes, C.M., Higgins, C.P., McLaughlin, M.J., Mueller, J.F., 2020. Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil–Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). *Environ. Sci. Technol.* **54**, 15883–15892. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05705>
- Nyeste, K., Dobrocsi, P., Czeglédi, I., Czédli, H., Harangi, S., Baranyai, E., Simon, E., Nagy, S.A., Antal, L., 2019. Age and diet-specific trace element accumulation patterns in different tissues of chub

(*Squalius cephalus*): Juveniles are useful bioindicators of recent pollution. *Ecological Indicators* **101**, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.001>

OCDE, 2018. OECD - TOWARD A NEW COMPREHENSIVE GLOBAL DATABASE OF PER- AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs): SUMMARY REPORT ON UPDATING THE OECD 2007 LIST OF PER- AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs).

OECD, 2013. OCDE - Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals.

OECD, 2002. OECD, 2002. Co-operation on Existing Chemicals - Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development.

Pan, C.-G., Xiao, S.-K., Yu, K.-F., Wu, Q., Wang, Y.-H., 2021. Legacy and alternative per- and polyfluoroalkyl substances in a subtropical marine food web from the Beibu Gulf, South China: Fate, trophic transfer and health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials* **403**, 123618. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123618>

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. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **107**, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.031>

Pan, Y., Zhang, H., Cui, Q., Sheng, N., Yeung, L.W.Y., Sun, Y., Guo, Y., Dai, J., 2018. Worldwide Distribution of Novel Perfluoroether Carboxylic and Sulfonic Acids in Surface Water. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 7621–7629. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00829>

Paul, A.G., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2009. A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. *Environmental Science & Technology* **43**, 386–392. <https://doi.org/10.1021/es802216n>

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. <https://doi.org/10.1021/es903248d>

Penland, T.N., Cope, W.G., Kwak, T.J., Strynar, M.J., Grieshaber, C.A., Heise, R.J., Sessions, F.W., 2020. Trophodynamics of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Food Web of a Large Atlantic Slope River. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 6800–6811. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05007>

Pico, Y., Blasco, C., Farré, M., Barceló, D., 2012. Occurrence of perfluorinated compounds in water and sediment of L'Albufera Natural Park (València, Spain). *Environmental Science and Pollution Research* **19**, 946–957. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0560-y>

- Pignotti, E., Casas, G., Llorca, M., Tellbüscher, A., Almeida, D., Dinelli, E., Farré, M., Barceló, D., 2017. Seasonal variations in the occurrence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and fish samples from Ebro Delta (Catalonia, Spain). *Science of The Total Environment* **607–608**, 933–943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.025>
- Place, B.J., Field, J.A., 2012. Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams Used by the US Military. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7120–7127. <https://doi.org/10.1021/es301465n>
- Plunkett, R.J., 1941. Tetrafluoroethylene polymers. US2230654A.
- Podder, A., Sadmani, A.H.M.A., Reinhart, D., Chang, N.-B., Goel, R., 2021. Per and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: A transboundary review of their occurrences and toxicity effects. *Journal of Hazardous Materials* **419**, 126361. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126361>
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2006. Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environmental Science & Technology* **40**, 32–44. <https://doi.org/10.1021/es0512475>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-5943-5>
- 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. <https://doi.org/10.1021/es901261v>
- Ruan, T., Jiang, G., 2017. Analytical methodology for identification of novel per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **95**, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.07.024>
- 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. <https://doi.org/10.1021/es0710499>
- 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. *Polymer Degradation and Stability* **95**, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.004>

- Savoca, D., Pace, A., 2021. Bioaccumulation, Biodistribution, Toxicology and Biomonitoring of Organofluorine Compounds in Aquatic Organisms. *International Journal of Molecular Sciences* **22**, 6276. <https://doi.org/10.3390/ijms22126276>
- Schultes, L., Sandblom, O., Broeg, K., Bignert, A., Benskin, J.P., 2020. Temporal Trends (1981–2013) of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Total Fluorine in Baltic cod (*Gadus morhua*). *Environmental Toxicology and Chemistry* **39**, 300–309. <https://doi.org/10.1002/etc.4615>
- Shaw, D.M.J., Munoz, G., Bottos, E.M., Duy, S.V., Sauvé, S., Liu, J., Van Hamme, J.D., 2019. Degradation and defluorination of 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine and 6:2 fluorotelomer sulfonate by *Gordonia* sp. strain NB4-1Y under sulfur-limiting conditions. *Science of The Total Environment* **647**, 690–698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.012>
- Shi, G., Cui, Q., Zhang, H., Cui, R., Guo, Y., Dai, J., 2019. Accumulation, Biotransformation, and Endocrine Disruption Effects of Fluorotelomer Surfactant Mixtures on Zebrafish. *Chem. Res. Toxicol.* **32**, 1432–1440. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.9b00127>
- Shi, Y., Pan, Y., Yang, R., Wang, Y., Cai, Y., 2010. Occurrence of perfluorinated compounds in fish from Qinghai-Tibetan Plateau. *Environment International* **36**, 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.09.005>
- Shi, Y., Vestergren, R., Zhou, Z., Song, X., Xu, L., Liang, Y., Cai, Y., 2015. Tissue Distribution and Whole Body Burden of the Chlorinated Polyfluoroalkyl Ether Sulfonic Acid F-53B in Crucian Carp (*Carassius carassius*): Evidence for a Highly Bioaccumulative Contaminant of Emerging Concern. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 14156–14165. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04299>
- Silva, A.O.D., Armitage, J.M., Bruton, T.A., Dassuncao, C., Heiger-Bernays, W., Hu, X.C., Kärrman, A., Kelly, B., Ng, C., Robuck, A., Sun, M., Webster, T.F., Sunderland, E.M., 2021. PFAS Exposure Pathways for Humans and Wildlife: A Synthesis of Current Knowledge and Key Gaps in Understanding. *Environmental Toxicology and Chemistry* **40**, 631–657. <https://doi.org/10.1002/etc.4935>
- Simmonet-Laprade, C., Budzinski, H., Babut, M., Le Menach, K., Munoz, G., Lauzent, M., Ferrari, B.J.D., Labadie, P., 2019. Investigation of the spatial variability of poly- and perfluoroalkyl substance trophic magnification in selected riverine ecosystems. *Science of The Total Environment* **686**, 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.461>
- Simonet-Laprade, C., 2017. Ecodynamique des PFAS dans les systèmes aquatiques.
- Simonet-Laprade, C., Budzinski, H., Maciejewski, K., Le Menach, K., Santos, R., Alliot, F., Goutte, A., Labadie, P., 2019. Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 10.1039/C9EM00322C. <https://doi.org/10.1039/C9EM00322C>

- Simons, J.H., 1986. The Seven Ages of Fluorine Chemistry. *Journal of Fluorine Chemistry* **32**, 7–24. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)80503-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)80503-5)
- Simons, J.H., 1949. THE ELECTROCHEMICAL PROCESS FOR THE PRODUCTION OF FLUOROCARBONS. *Journal of the Electrochemical Society* **95**, 6.
- Sinclair, G.M., Long, S.M., Jones, O.A.H., 2020. What are the effects of PFAS exposure at environmentally relevant concentrations? *Chemosphere* **258**, 127340. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127340>
- Stahl, T., Mattern, D., Brunn, H., 2011. Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe* **23**, 38. <https://doi.org/10.1186/2190-4715-23-38>
- Taniyasu, S., Kannan, K., So, M.K., 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. *Journal of Chromatography A* **1093**, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.053>
- Taves, D.R., 1968. Evidence that there are two forms of Fluoride in Human serum. *Nature* **217**, 1050–1051.
- Teil, M.-J., Tlili, K., Blanchard, M., Labadie, P., Alliot, F., Chevreuil, M., 2014. Polychlorinated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Phthalates in Roach from the Seine River Basin (France): Impact of Densely Urbanized Areas. *Arch Environ Contam Toxicol* **66**, 41–57. <https://doi.org/10.1007/s00244-013-9955-8>
- Tu, W., Martínez, R., Navarro-Martin, L., Kostyniuk, D.J., Hum, C., Huang, J., Deng, M., Jin, Y., Chan, H.M., Mennigen, J.A., 2019. Bioconcentration and Metabolic Effects of Emerging PFOS Alternatives in Developing Zebrafish. *Environ. Sci. Technol.* [acs.est.9b03820](https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03820). <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03820>
- UNEP, 2006. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting - UNEP/POPS/POPRC.2/17.
- Valsecchi, S., Babut, M., Mazzoni, M., Pascariello, S., Ferrario, C., Felice, B.D., Bettinetti, R., Veyrand, B., Marchand, P., Polesello, S., 2020. Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in Fish from European Lakes: Current Contamination Status, Sources, and Perspectives for Monitoring. *Environmental Toxicology and Chemistry* **n/a**. <https://doi.org/10.1002/etc.4815>
- Valsecchi, S., Rusconi, M., Polesello, S., 2013. Determination of perfluorinated compounds in aquatic organisms: a review. *Anal Bioanal Chem* **405**, 143–157. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6492-7>

- Villagrasa, M., López de Alda, M., Barceló, D., 2006. Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry: a review. *Anal Bioanal Chem* **386**, 953–972. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0471-9>
- Wallington, T.J., Hurley, M.D., Xia, J., Wuebbles, D.J., Sillman, S., Ito, A., Penner, J.E., Ellis, D.A., Martin, J., Mabury, S.A., Nielsen, O.J., Sulbaek Andersen, M.P., 2006. Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and Other Perfluorocarboxylic Acids during the Atmospheric Oxidation of 8:2 Fluorotelomer Alcohol. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 924–930. <https://doi.org/10.1021/es051858x>
- Wang, Q., Ruan, Y., Jin, L., Zhang, X., Li, J., He, Y., Wei, S., Lam, J.C.W., Lam, P.K.S., 2021. Target, Nontarget, and Suspect Screening and Temporal Trends of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Marine Mammals from the South China Sea. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 1045–1056. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06685>
- Wang, S., Huang, J., Yang, Y., Hui, Y., Ge, Y., Larssen, T., Yu, G., Deng, S., Wang, B., Harman, C., 2013a. First Report of a Chinese PFOS Alternative Overlooked for 30 Years: Its Toxicity, Persistence, and Presence in the Environment. *Environmental Science & Technology* **47**, 10163–10170. <https://doi.org/10.1021/es401525n>
- Wang, Y., Vestergren, R., Shi, Y., Cao, D., Xu, L., Cai, Y., Zhao, X., Wu, F., 2016. Identification, Tissue Distribution, and Bioaccumulation Potential of Cyclic Perfluorinated Sulfonic Acids Isomers in an Airport Impacted Ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 10923–10932. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01980>
- Wang, Z., Boucher, J.M., Scheringer, M., Cousins, I.T., Hungerbühler, K., 2017a. Toward a Comprehensive Global Emission Inventory of C₄–C₁₀ Perfluoroalkanesulfonic Acids (PFSA) and Related Precursors: Focus on the Life Cycle of C₈-Based Products and Ongoing Industrial Transition. *Environmental Science & Technology* **51**, 4482–4493. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06191>
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Buck, R.C., Hungerbühler, K., 2014a. Global emission inventories for C₄–C₁₄ perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. *Environment International* **70**, 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.013>
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Buck, R.C., Hungerbühler, K., 2014b. Global emission inventories for C₄–C₁₄ perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, part II: The remaining pieces of the puzzle. *Environment International* **69**, 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.006>
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2013b. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAs) and their potential precursors. *Environment International* **60**, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.021>

- Wang, Z., DeWitt, J.C., Higgins, C.P., Cousins, I.T., 2017b. A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology* **51**, 2508–2518. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04806>
- Wu, J.-Y., Liu, W.-X., He, W., Xu, F.-L., 2019a. Comparisons of tissue distributions and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in two fish species with different trophic levels from Lake Chaohu, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **185**, 109666. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109666>
- Wu, Y., Huang, J., Deng, M., Jin, Y., Yang, H., Liu, Y., Cao, Q., Mennigen, J.A., Tu, W., 2019b. Acute exposure to environmentally relevant concentrations of Chinese PFOS alternative F-53B induces oxidative stress in early developing zebrafish. *Chemosphere* **235**, 945–951. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.016>
- Xiao, F., 2017. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. *Water Research* **124**, 482–495. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.024>
- Xiao, F., Jin, B., Golovko, S.A., Golovko, M.Y., Xing, B., 2019. Sorption and Desorption Mechanisms of Cationic and Zwitterionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Natural Soils: Thermodynamics and Hysteresis. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 11818–11827. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05379>
- Yang, L., He, L., Xue, J., Ma, Y., Xie, Z., Wu, L., Huang, M., Zhang, Z., 2020. Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective. *Journal of Hazardous Materials* **393**, 122405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122405>
- 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 Research* **67**, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.014>
- Yeung, L.W.Y., De Silva, A.O., Loi, E.I.H., Marvin, C.H., Taniyasu, S., Yamashita, N., Mabury, S.A., Muir, D.C.G., Lam, P.K.S., 2013. Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario. *Environment International* **59**, 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.026>
- 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. <https://doi.org/10.1021/es403170f>
- 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*). *Science of The Total Environment* **609**, 1085–1092. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.241>

- 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 Chemistry* **230**, 497–506. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.074>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.024>
- Zhang, B., He, Y., Yang, G., Chen, B., Yao, Y., Sun, H., Kannan, K., Zhang, T., 2021a. Legacy and Emerging Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Finless Porpoises from East China Sea: Temporal Trends and Tissue-Specific Accumulation. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00062>
- Zhang, C., Hopkins, Z.R., McCord, J., Strynar, M.J., Knappe, D.R.U., 2019a. Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Ether Acids in the Total Oxidizable Precursor Assay and Implications for the Analysis of Impacted Water. *Environ. Sci. Technol. Lett.* <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00525>
- Zhang, D.Q., Zhang, W.L., Liang, Y.N., 2019b. Adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from aqueous solution - A review. *Science of The Total Environment* **694**, 133606. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133606>
- Zhang, S., Lu, X., Wang, N., Buck, R.C., 2016. Biotransformation potential of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment. *Chemosphere* **154**, 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.062>
- Zhang, W., Pang, S., Lin, Z., Mishra, S., Bhatt, P., Chen, S., 2021b. Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems: advances and perspectives. *Environmental Pollution* **272**, 115908. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115908>
- Zhao, Z., Cheng, X., Hua, X., Jiang, B., Tian, C., Tang, J., Li, Q., Sun, H., Lin, T., Liao, Y., Zhang, G., 2020. Emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in water, sediment, and air of the Bohai Sea and its surrounding rivers. *Environmental Pollution* **263**, 114391. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114391>
- Zhong, H., Zheng, M., Liang, Y., Wang, Y., Gao, W., Wang, Y., Jiang, G., 2021. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sediments from the East China Sea and the Yellow Sea: Occurrence, source apportionment and environmental risk assessment. *Chemosphere* **282**, 131042. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131042>

