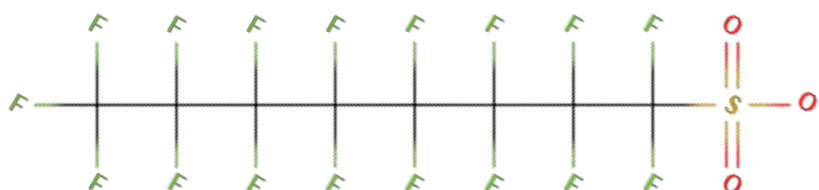




Rapport de stage

Réalisation d'un Wiki sur la toxicité des PFAS et leur solutions de traitement



du 20 mai au 6 septembre 2019

Manon CHARLES-CASINI

Maître de Stage: Olivier ATTEIA, Directeur Scientifique d'InnovaSol

Enseignant référent : Grégory COHEN, Maître de conférence Bordeaux INP

RÉSUMÉ

Ce rapport illustre le travail réalisé lors d'un stage ingénieur de deuxième année portant sur l'étude bibliographique de substances toxiques : les Per- et Polyfluoroalkyles (PFAS). La synthèse bibliographique proposée permettra au consortium InnovaSol de décider, en vue des connaissances actuelles sur les PFAS, s'il est judicieux de démarrer un programme de recherche les concernant.

Lors de la recherche documentaire une centaine d'articles ont été étudiés. Bien que riche, la synthèse bibliographique est incomplète. En effet, il s'agit d'un sujet très vaste traité pendant une période limitée.

En outre, les PFAS rassemblent plus de 4 730 substances. Certaines de ces substances ont été reconnues en tant que polluants persistants, toxiques, bioaccumulables et bioamplifiables. Ces découvertes ont conduit à l'instauration de restrictions quant à l'usage et la production de certains composés. Toutefois, les PFAS sont d'ores et déjà largement distribués dans l'environnement où les plus persistants prolifèrent en raison de la dégradation de leur nombreux précurseurs. De plus, les restrictions ont conduit à l'exploitation de substances de substitution appartenant, elles aussi, aux PFAS. Enfin, la grande diversité des PFAS ainsi que la stabilité des produits issus de leur dégradation, rendent leur traitement complexe. Aussi, d'après les recherches bibliographiques entreprises, il n'existe actuellement aucune technique de remédiation viable et efficace pour traiter ces composés.

Par ailleurs, la plupart des études conduites sont centrées sur une sous-famille de composés, les perfluoroalkyles acides (PFAAs), au détriment de leur précurseurs et molécules de substitution. Il est donc recommandé de poursuivre les recherches menées sur ces substances, notamment en terme de traitement.

AVANT-PROPOS

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce rapport.

Tout d'abord, je remercie Mr. Olivier Atteia, mon maître de stage, pour son aide précieuse dans les moments de doute, sa disponibilité, ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée lors ma mission.

Je remercie également, Mr. Jean-Louis Crabbos, le coordinateur de programme d'InnovaSol, pour sa patience, son temps et pour avoir partagé son expertise vis à vis du site internet.

J'adresse mes remerciements à Mr. Grégory Cohen pour avoir veillé au bon déroulement de mon stage en tant que professeur référent mais aussi pour ses conseils notamment quant à l'utilisation d'un logiciel de gestion bibliographique qui m'a permis de gagner un temps précieux.

Enfin, j'aimerais remercier chaleureusement toute l'équipe d'InnovaSol pour leur accueil et leurs encouragements.

AVERTISSEMENT

Ce rapport est le résultat d'un travail effectué par une élève-ingénieure de 2^{ème} année. Ce document est tel qu'il a été remis par l'élève ingénieur et ne comporte aucune correction ni commentaire de l'ENSEGID. Ce rapport ne doit donc être considéré que comme un exercice de formation.

Sommaire

Introduction.....	7
Partie I – Cadre et Mission.....	8
I- Présentation d’InnovaSol.....	8
I.1. Le consortium.....	8
I.2. Domaines de recherche.....	8
II- Mission.....	8
II.1. Présentation.....	8
II.2. La recherche bibliographique.....	9
II.2.1. Démarche.....	9
II.2.2. Sources.....	9
II.2.3. Sélections des documents.....	9
II.2.4. Outils utilisés.....	9
II.2.5. État des lieux.....	10
II.3. Le support.....	11
Partie II – Résultats de la recherche bibliographique sur les substances Per- et Polyfluoroalkylées (PFAS).....	12
I- Que sont les PFAS ?.....	12
II- Familles et nomenclatures.....	14
II.1. Les non-polymères.....	14
II.1.1. Perfluoroalkyles.....	15
II.1.2. Polyfluoroalkyles.....	15
II.2. Les polymères.....	17
II.2.1. Les perfluoropolyéthers (PFPEs).....	17
II.2.2. Polymères à ramifications fluorées.....	17
II.2.3. Les fluoro-polymères.....	18
II.3. Nomenclatures des substances individuelles.....	18
II.4. Autres nomenclatures et groupes.....	18
III- Propriétés.....	19
III.1. Polarité.....	19
III.1.1. Amphiphilie.....	19
III.1.2. Lipophilie.....	19
III.1.3. Tensioactif.....	19
III.2. Acidité.....	19
III.3. Stabilité.....	19
III.4. Propriétés de transport.....	20
III.4.1. Sorption.....	20
III.4.2. Volatilisation.....	21
III.4.3. Solubilité.....	21
III.5. Approfondissement.....	21
IV- Toxicité.....	22
IV.1. Impacts sur la santé.....	22
IV.1.1. Chez l’humain.....	22
IV.1.2. Chez les animaux.....	22
IV.2. Exposition.....	23
IV.3. Élimination.....	23
IV.4. Gammes de concentrations dans la population.....	23
IV.5. Seuils Toxicologiques.....	24
IV.5.1. Journaliers.....	24
IV.5.2. Dans l’eau.....	25
IV.5.3. Dans l’immobilier.....	25
V- Réglementations.....	27

V.1. Chronologie.....	27
V.2. Conséquence du Phase-out.....	28
VI- Les PFAS dans l'environnement.....	29
VI.1. Persistance et Bioaccumulation.....	29
VI.1.1. Persistance.....	29
VI.1.2. Bioamplification et Bioaccumulation.....	29
VI.2. Transport et Pollution.....	31
VI.2.1. Sources.....	31
VI.2.2. Contamination de l'eau.....	31
VI.2.3. Contamination de l'air.....	33
VI.2.4. Études de cas.....	34
VI.3. Dégradation dans l'environnement.....	36
VI.3.1. Les précurseurs.....	36
VI.3.2. Dégradation des précurseurs.....	36
VI.3.3. dégradation des PFAAs.....	38
VII- Détection et quantification.....	39
VII.1. Dans l'eau.....	39
VII.1.1. Extraction.....	39
VII.1.2. Détection et quantification.....	39
VII.1.3. Dosage des organo-fluorés.....	40
VII.1.4. Normes.....	40
VII.2. Dans les matrices solides abiotiques.....	41
VII.2.1. Échantillonnage et conditionnement.....	41
VII.2.2. Extraction.....	41
VII.2.3. Nettoyage.....	41
VII.2.4. Analyses.....	41
VIII- Traitement et remédiation.....	42
VIII.1. Traitement de l'eau.....	42
VIII.1.1. Par adsorption.....	43
VIII.1.2. Par séparation.....	44
VIII.1.3. Procédés d'Oxydation Avancée.....	44
VIII.2. Traitement du sol.....	46
VIII.2.1. Méthodes conventionnelles.....	46
VIII.2.2. Méthodes en développement.....	47
VIII.2.3. Méthodes biologiques.....	47
VIII.3. Traitement de nappe <i>in-situ</i>	48
Conclusion.....	49
Bibliographie.....	50
Glossaire.....	55
Annexes.....	61

Introduction

L'utilisation et la synthèse de substances toxiques à des fins industrielles ou agricoles peut engendrer la migration des polluants dans le sol et la contamination des nappes. Ce phénomène met en péril la santé des populations avoisinantes et l'équilibre environnemental. Néanmoins, notre système sociétal actuel repose sur l'agriculture et l'industrie qui assurent une stabilité économique en fournissant des emplois et des ressources.

Par conséquent, dans une démarche de développement durable et de responsabilité sociétale (DDRS), il est nécessaire de s'adapter et de trouver des solutions alternatives pour limiter les impacts anthropiques. C'est dans ce contexte qu'apparaissent les normes et réglementations sur les installations classées pour l'environnement (ICPE), la prévention des pollutions et la gestion des sites et sols pollués. En effet, la mise en place d'action de remédiation est alors indispensable. Elle permettent, d'une part, de traiter les pollutions et d'assurer l'intégrité environnementale d'un site. D'autre part, elles rendent possible sa reconversion.

La réhabilitation d'un site pollué est un problème complexe. En effet, chaque terrain pollué présente ses spécificités. Le contexte pédologique, hydrogéologique, l'accès au site ainsi que le type de pollution rencontré peuvent présenter un défi pour la remédiation et requiert une approche systémique. Aussi, la recherche dans le domaine des sites et sols pollués est essentielle à la mise en place de nouvelles solutions durables.

Chaque projet de recherche est précédé d'une étape bibliographique qui examine les études pré-existantes traitant du sujet d'investigation. Cette tâche permet, d'une part, d'éviter de reproduire un travail déjà réalisé et d'autre part, de s'enrichir des résultats obtenus.

Depuis quelques décennies, un groupe de substances émergentes fluorées retiennent l'attention de la communauté scientifique. Il s'agit des Substances Per- et Polyfluoroalkylées (PFAS), des composés toxiques contenus notamment dans les anti-adhésifs, les emballages alimentaires et les mousses extinctrices. Les PFAS sont reconnus pour leur toxicité, leur persistance et leur capacité à s'accumuler dans les tissus. Largement relâchés dans l'environnement depuis les années 50, ils présentent un nouveau challenge pour le domaine des sites et sols pollués.

De ce fait, il est essentiel de rassembler les connaissances actuelles disponibles à propos de ces substances avant d'envisager le lancement d'un programme de recherche. Ainsi ce rapport a pour objet l'étude bibliographique des PFAS.

Dans un premier temps, une présentation de la mission et de la structure d'accueil est réalisée. La procédure employée lors de la recherche documentaire est notamment détaillée. Dans un deuxième temps, les résultats de l'étude bibliographique sur les PFAS sont exposés.

Partie I – Cadre et Mission

I- Présentation d’InnovaSol

I.1. Le consortium

Créé en 2015 par Mr. Olivier Atteia et Mr. Jean-Louis Crabbos, le consortium InnovaSol demeure 1 allée Fernand Daguin à Pessac en Gironde (33).

InnovaSol est un consortium d’industriels réunis autour d’un programme de recherche commun, dans le domaine des sites et sols pollués. Il rassemble sept groupes issus de différents secteurs de l’industrie tels que l’énergie (Engie), le transport ferroviaire (SNCF), l’automobile (Groupe Renault), la sidérurgie (ArcelorMittal), la chimie (Solvay), l’exploitation minière (Rio Tinto) et pétrolière (Total). Le consortium est également en partenariat avec l’Agence de l’environnement et de la maîtrise de l’énergie (ADEME).

I.2. Domaines de recherche

L’équipe de recherche d’InnovaSol se consacre à l’élucidation des problématiques avancées par les membres du consortium. Aussi, les principales thématiques d’investigation sont le diagnostic de pollution, le traitement in-situ ainsi que l’évaluation des risques liés à une pollution. Ainsi, plusieurs outils innovants et pilote d’essais en laboratoire sont réalisés au sein de la cellule recherche.

L’élaboration de solutions innovantes dans le domaine des sites et sols pollués requiert l’emploi d’une équipe pluridisciplinaire. En effet, des compétences en hydrologie, hydrogéologie, pédologie et chimie sont requise afin de comprendre le comportement des polluants dans le sous-sol. De plus, une habileté technique est fondamentale à la création d’outils viable sur le terrain.

II- Mission

II.1. Présentation

Les Per- et Polyfluoroalkyles (PFAS) sont des molécules toxiques et persistantes ayant obtenu l’attention de la communauté scientifique depuis quelques décennies. De nombreux projets de recherche ont été conduits afin de comprendre leurs dangers et de concevoir des solutions pour y remédier. Des seuils de toxicité ont d’ores et déjà été mis en place par différentes agences gouvernementales. Ceux-ci ne présentent aucune valeur réglementaire. Toutefois, des législations sur les PFAS sont à prévoir dans les années futures. Aussi, les membres du consortium pourraient très prochainement être confrontés à ces substances. Afin d’anticiper au mieux cette problématique, il est nécessaire de connaître ces molécules, leurs dangers ainsi que les solutions existantes.

L’objet de la mission est donc de rassembler les informations disponibles sur les PFAS et de les rendre accessibles aux membres du consortium. Aussi, cette bibliographie doit être disponible via une plateforme web interactive. La recherche documentaire doit notamment aborder l’origine des composés, les concentrations rencontrées, les seuils de toxicités, les méthodes d’analyses et les techniques de traitements.

À l’issue de la mission, le consortium devrait pouvoir prendre une décision quant à la nécessité d’ouvrir un programme de recherche dédié aux PFAS au sein d’InnovaSol.

II.2. La recherche bibliographique

II.2.1. Démarche

Dans un premier temps, la recherche et la lecture de documents est réalisée pour une approche globale. Tous les thèmes sont abordés afin de dégrossir le sujet et d'en comprendre les enjeux. Pour cela, des recherches d'articles sur les bases de données de la Bibliothèque Universitaire de Bordeaux sont conduites. Celles-ci sont réalisées à partir de mots clés désignant les molécules étudiées (i.e. PFAS, Polyfluoroalkyl, Perfluoroalkyl) ainsi que les thèmes à aborder (i.e. détection, toxicité, analyse, propriétés, environnement, remédiation, dégradation).

Dans un deuxième temps, les thèmes principaux sont considérés un par un. Le thème choisi est d'abord appréhendé à l'aide d'articles de type « examen scientifique » (review). Puis, est approfondi à l'aide de nouvelles recherches ou grâce à des articles issus des références de la revue ou de la base d'articles déjà téléchargés.

II.2.2. Sources

La recherche bibliographique est réalisée grâce à différents types de documents, dont :

- des articles scientifiques immatériels issus de treize bases de données rencontrées sur Internet ou à la Bibliothèque Universitaire (e.g. ELSEVIER, Royal Society of Chemistry, ACS Publications, BioMed Central),
- des rapports rédigés par des agences gouvernementales, des instituts nationaux et internationaux (e.g. USEPA, INRS, KEMI...),
- des ouvrages issus de la Bibliothèque Universitaire de Bordeaux,
- des mémoires de thèses rencontrés sur Internet.

II.2.3. Sélections des documents

Au total, 204 documents sont rassemblés mais ne sont pas tous exploités. En effet, une partie des documents n'est pas utilisée par manque de temps tandis qu'une autre est jugée non pertinente du fait de :

- la redondance entre documents,
- leur trop grande spécificité (une seule substance étudiée, lieu spécifique, ect.)
- leur complexité
- leur manque de lien avec le sujet de recherche.

Dans le cas d'articles redondants, les plus récents sont privilégiés. De même, les articles généraux traitant des PFAS dans leur ensemble, ou d'une famille sont traités en priorité au détriment des documents portant sur une à deux molécules (*Tableau 1*).

Documents	Exploité	Redondant	Spécifique	À approfondir	Hors sujet	Complexe	TOTAL
Quantité	96	35	28	28	10	7	204
(%)	47	17	14	14	5	3	100

Tableau 1: Table décrivant le tri des articles téléchargés par catégories

II.2.4. Outils utilisés

Deux outils sont utilisés afin de faciliter la recherche et la gestion des documents.

L'acquisition de la majeure partie des documents est réalisée grâce à Babord +. Il s'agit d'un catalogue numérique mis à disposition par la bibliothèque universitaire de Bordeaux permettant d'accéder à la liste des

ouvrages disponibles ainsi qu'à des bases de données documentaires à l'aide de mots clés. Les bases de données utilisées sont portées sur la chimie, l'environnement et la santé.

Une fois les documents collectés, ils sont enregistrés dans une bibliothèque Jabref. Il s'agit d'un logiciel de gestion bibliographique facilitant le stockage de références au format BibTeX. Ce système s'avère très utile pour réaliser un suivi des articles lu en affectant des mots clés et des commentaires.

II.2.5. État des lieux

Ce paragraphe décrit l'avancée des recherches conduites sur chaque thématique. Il permet d'identifier les limites de ce rapport ainsi que les chapitres incomplets. Des recommandations d'articles sont également effectuées afin de permettre au lecteur d'approfondir certains thèmes.

- **Familles et nomenclature** : Il existe dans la littérature de nombreuses façon de classer les PFAS. Ce rapport s'appuie sur l'article de Buck et al datant de 2011. Bien que très détaillé cet article est incomplet car ancien. Aussi, dans ce chapitre, des molécules ou sous familles sont ajoutées à la classification de Buck et al. Il peut néanmoins subsister des molécules qui ne sont pas évoquées dans ce rapport. Par ailleurs, du fait du grand nombre de composés, une molécule peut posséder plusieurs appellation et peut apparaître dans le rapport sous un autre sigle. Enfin, les substances individuelles ne sont pas détaillées dans ce rapport bien que certaines soient examinées lors du stage.
- **Propriétés** : Dans ce rapport, les propriétés des PFAS sont étudiées d'un point de vue très global. Peu de données sont disponibles dans la littérature vis à vis des propriétés de transport. De ce fait, aucune valeur n'est directement citée dans ce rapport. Une table rassemblant les valeurs des constantes connues associées à chaque substance est préparée durant le stage mais n'est pas incluse dans ce rapport par manque de temps.
- **Toxicité** : De nombreuses découvertes ont été établies ces dernières années concernant la toxicité des PFAS. Lors de l'étude bibliographique de nombreux articles sont traités afin d'obtenir le maximum d'informations sur les effets évoqués dans la littérature. Aussi, ce rapport peut être considéré comme complet vis à vis de la toxicité des PFAS connue à ce jour. Il est donc intéressant de suivre les avancées à ce sujet, notamment à propos des molécules de substitutions (e.g. GenX, short-chain PFAAs) et des précurseurs. De même, les seuils toxicologiques peuvent évoluer.
- **Réglementation** : Les réglementations concernant les « nouveaux polluants » évoluent rapidement, il est donc primordial de mettre en place une veille réglementaire. Néanmoins, l'historique présenté ici peut être qualifié de complet bien que peu détaillé.
- **Transport et pollution** : Ce chapitre est destiné à décrire les sources de PFAS et les concentrations retrouvées dans l'environnement. En fonction des milieux ce rapport peu être considéré comme insuffisant vis à vis du nombre de sources employées. Le devenir des substances perfluorées dans l'environnement sont étudiées grâce à plusieurs articles de synthèse dont Ahrens et Bundschuh (2014) traitant du devenir des PFAS dans l'eau.
- **Dégradation dans l'environnement** : Peu de documents ont été étudiés vis à vis de ce sujet. Aussi, le paragraphe réservé à cette thématique ne détaille pas les processus de dégradation microbiens et se révèle incomplet quant à la dégradation des précurseurs. L'étude de documents supplémentaires est requise. D'après les recherches effectuées, l'article le plus complet à ce sujet est celui rédigé par Liu et Avendaño (2013).
- **Analyses et détection** : Ce rapport présente les principales méthodes de détection et d'analyses concernant les PFAS. D'autres méthodes plus marginales ont pu être négligées. Nakayama et al. (2019) proposent une synthèses des méthodes de prélèvement et d'analyses des PFAS dans plusieurs matrices.

- **Remédiation** : Ce rapport décrit les techniques de remédiations majeures mais il est très probable que certaines solutions n'aient pas été évoquées. En effet, la recherche bibliographique sur cette thématique s'avère limitée à quelques articles par manque de temps. Ross et al. (2018) passent en revue les méthodes de remédiation actuelles.

II.3. Le support

Afin de pouvoir prendre position quant à la nécessité du lancement d'un programme de recherche sur les PFAS, les membres du consortium doivent connaître les substances et leurs enjeux. C'est pour cela que les résultats de la recherche bibliographique doivent être mis à disposition des industriels.

Ainsi, une part de la mission confiée est de mettre en place une plateforme web adaptée. Cette tâche est accompagnée de nombreuses contraintes et exigences vis à vis du site. En effet, sa mise en place et son utilisation doit être facile et ne doit nécessiter aucune compétence en développement informatique. La plateforme nécessite également un espace de stockage suffisant pour héberger l'ensemble des articles cités dans la bibliographie. En effet, ses articles sont rendus accessibles aux lecteurs au format pdf. Par ailleurs, l'accès au site doit être restreint aux membres uniquement. Enfin, la présentation de la bibliographie doit être attractive et intuitive de par sa structure.

Aussi, plusieurs structures sont d'abord envisagées et présentées aux responsables de l'équipe de recherche. Sont notamment proposées une maquette d'un blog assez désorganisé et celle d'un site très hiérarchisé. Cette démarche permet d'exclure ces deux propositions et d'opter pour une plateforme de type wiki. Une première ébauche de wiki est ensuite élaborée via Dokuwiki, hébergée par Framasite. Celle-ci est avortée après avoir reconnu la fragilité de la pérennité du site compte tenu du mode d'hébergement. Finalement, le wiki est greffé au site d'InnovaSol via une extension Wordpress.

Partie II – Résultats de la recherche bibliographique sur les substances Per- et Polyfluoroalkylées (PFAS)

I- Que sont les PFAS ?

Les per- et polyfluoroalkyls sont des molécules dont la chaîne carbonée est pourvue d'atome de fluor ($C_nF_{2n+1}-R$). Autrefois désignées par le terme PFC (Perfluorinated Compounds), ces molécules sont désormais décrites par le sigle PFAS (Poly- et PerFluoroAlkyl Substances) dans la littérature. Il s'agit de produits chimiques synthétisés depuis la fin des années 1940 dans l'industrie. D'après l'Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCED (2018)), il existe plus de 4 700 substances référencées (dotées d'un numéro CAS) qui peuvent être catégorisées comme PFAS. Les PFAS les plus connus sont l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS).

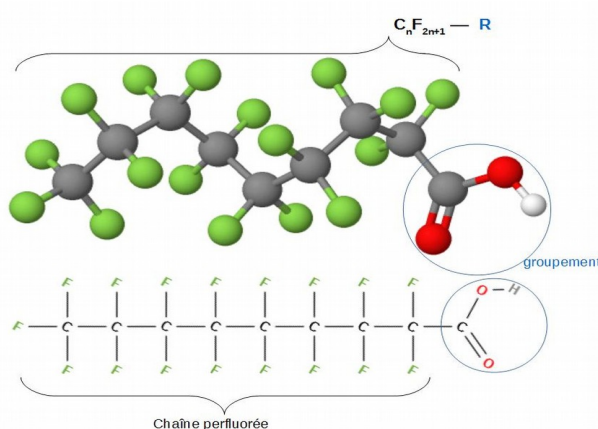


Figure 1: Schématisation de la structure des PFAS : l'exemple de l'acide perfluorononanoïque (PFNA)

L'agence suédoise des produits chimiques (KEMI 2015) propose une liste des industries et composés nécessitant l'usage de PFAS :

- **Produits chimiques de synthèse** : certains PFAS sont utilisés pour synthétiser de nouveaux produits chimiques et notamment de nouveaux PFAS (e.g. les fluoropolymères), ils peuvent être utilisés comme émulsifiants ;
- **Électronique** (e.g. circuits imprimés transducteurs) : les PFAS y sont utilisés pour leur propriété imperméable et pour leur propriété résistante (non conducteurs) ;
- **Cosmétique** : composants des crèmes solaires, des crèmes pour le corps et des vernis à ongles, les PFAS sont utilisés pour leurs propriétés hydrophobes et lipophobes ;
- **Textile** : utilisés pour leurs propriétés mécaniques et hydrophobes (imperméabilisant, anti-graisse et anti-salissant), les PFA représentent souvent 2 à 3 % du textile (en poids) et peuvent représenter jusqu'à 15 % du poids des tapis synthétiques ;
- **Industrie pharmaceutique** ;
- **Imprimerie, peinture, adhésifs** : les PFAS sont utilisés pour augmenter l'onctuosité, l'écoulement, le mouillage et agissent sur la tension de surface ;
- **Papier** : ces substances sont utilisées notamment dans les papiers et cartons d'emballages alimentaires afin de repousser l'huile, la graisse et l'eau et représentent 1 à 1,5 % du poids

- **Mousses anti-feu** : (les PFAS sont les principaux constituants des mousses pour les incendies de classe B, engendrés suite à la combustion d'un liquide. Les PFAS agissent en créant une fine pellicule d'eau entre le combustible et la mousse. Ce type d'AFFFs est largement utilisé dans les bases militaires, aéroports et usines pétrochimiques (Weber et al. 2017).

Les PFAS sont aussi utilisés en moindre proportion dans les produits d'entretiens, les outils et équipements médicaux, les matériaux de construction, les pesticides et dans l'industrie pétrolière et minière.

II- Familles et nomenclatures

Les Substances Perfluoroalkylées (PFAS) rassemblent un grand nombre de molécules qui peuvent être classées par familles. Il existe différentes classifications dans la littérature scientifique. Le classement présenté ici est celui proposé par Buck et al. (2011) et a été réalisé en fonction de la structure chimique des molécules (Figure 2).

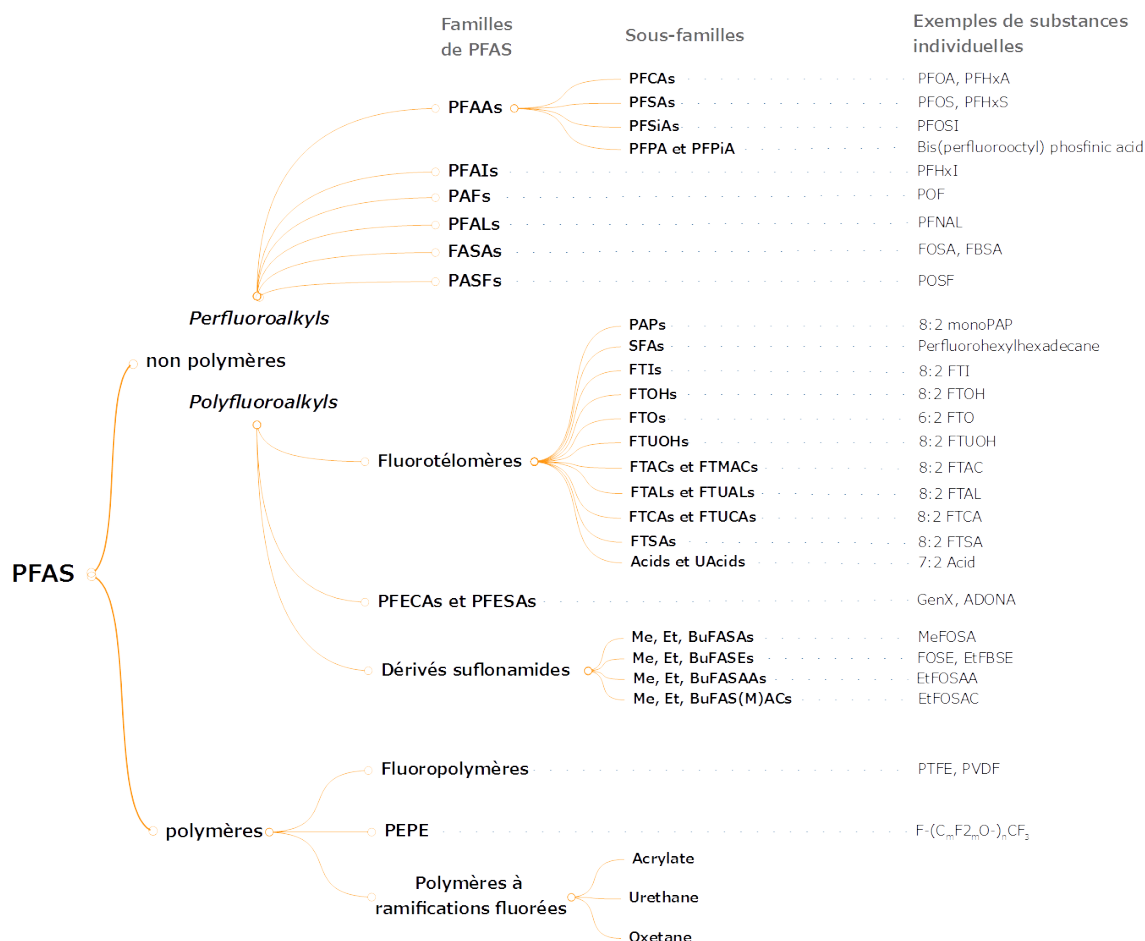


Figure 2: Schématisations des familles de PFAS d'après la classification proposée par Buck et al. 2011

II.1. Les non-polymères

Les non polymères se divisent en deux grandes catégories (Figure 3) :

- les **Perfluoroalkyles** : substances aliphatiques pour lesquelles tous les atomes d'hydrogènes (H) attachés aux atomes de carbone (C) ont été remplacés par des atomes de fluor (F) exceptés les atomes liés au groupe fonctionnel.
- les **Polyfluoroalkyles** : substances aliphatiques pour lesquelles tous les atomes d'hydrogènes (H) attachés à au moins un carbone de la chaîne ont été remplacés par des atomes de fluor.

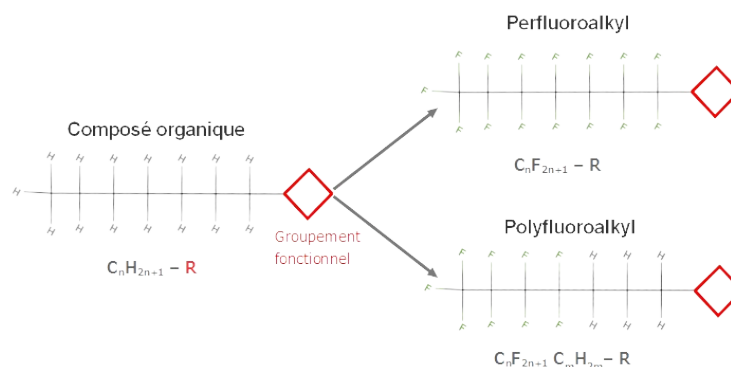


Figure 3: Schématisation de la différence entre Per- et Polyfluoroalkyl à partir d'un composé organique

II.1.1. Perfluoroalkyles

Les perfluoroalkyles regroupent sept familles de PFAS :

- Les **PFCs**, les perfluorocarbures composés uniquement de carbones et de fluor : parmi eux se trouvent les perfluoroalcanes ($C_nF_{2(n+1)}$), perfluoroalcènes, les cycles..
- Les **PFAIs**, les perfluoroalkyles iodés ($C_nF_{2n+1}I$)
- Les **PASFs**, les perfluoroalkyles sulfonides fluorures ($C_nF_{2n+1}SO_2F$)
- Les **FASAs**, les perfluoroalcanes sulfonamides ($C_nF_{2n+1}SO_2NH_2$)
- Les **PAFs**, les fluorures de perfluoroalcanoyle ($C_nF_{2n+1}COF$)
- Les **PFALs** et PFAL- H_2O s, les aldéhydes de perfluoroalkyles ($C_nF_{2n+1}CHO$) et les hydrates d'aldéhydes de perfluoroalkyles ($C_nF_{2n+1}CH(OH)_2$)
- Les **PFAAs**, les perfluoroalkyles acides, divisés en sous familles

Les **PFAAs** sont des perfluoroalkyles acides, capables de libérer des protons (H^+). Ils sont divisés en cinq sous familles :

- les PFCAs, les acides carboxyliques perfluorés ($C_nF_{2n+1}COOH$)
- les PFSAs, les acides perfluorosulfoniques ($C_nF_{2n+1}SO_3H$)
- les PFSiAs, les acides perfluorosulfiniques ($C_nF_{2n+1}SO_2H$)
- les PFPAs, les acides perfluorophosphoniques ($O=P(OH)_2C_nF_{2n+1}$)
- les PFPiAs, les acides perfluorophosphiniques ($O=P(OH)(C_nF_{2n+1})(C_mF_{2m+1})$)

II.1.2. Polyfluoroalkyles

1.2.1. Les fluorotélomères

Les fluorotélomères (Ft) sont produits à partir des PFAIs. Il sont composés d'une chaîne perfluorée liée à des atomes de carbones (souvent au nombre de deux) porteurs d'hydrogène. Ils se différencient par les fonctions qui les composent (alcool, ester, alcène, aldéhydes ...). Ainsi il existe vingt sous-familles :

- les n:2 **FTIs**, les fluorotélomères iodés (n:2 $C_nF_{2n+1}C_2H_{2+1}I$)
- les n:2 **FTOs**, les fluorotélomères d'olefines (n:2 $C_nF_{2n+1}CH=CH_2$)
- les n:2 **FTOHs**, les fluorotélomères d'alcool (n:2 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$)
- les n:2 **FTACs**, les fluorotélomères d'acrylates (n:2 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$)

- les n:2 **FTMACs**, les fluorotélomères de méthacrylates ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$)
- les **PAPs**, les phosphates fluorotélomères ou polyfluoroalkyles phosphoriques esters acides ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{P}(\text{=O})(\text{OH})_{3-x}$ où x varie entre 1 et 2 correspondant respectivement aux monoPAPs et aux diPAPs)
- les **SFAs** et **SFAenes**, les alcanes et alcènes semi-fluorés $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}(\text{CH}_2)_m\text{H}$ et $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{m-2}\text{H}$ (où $6 < n < 16$ et $2 < m < 16$)
- les n:2 **FTSAs**, les fluorotélomères d'acide sulfonique ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) pouvant aussi se trouver sous leur forme anionique en tant que fluorotélomères sulfonates (**FtS**) ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$)
- les n:2 **FTALs** et **FTUALs**, les fluorotélomères d'aldéhydes ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CHO}$) et fluorotélomères d'aldéhydes insaturé ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CF}=\text{CHCHO}$)
- les n:2 **FTCAs** et **FTUCAs**, les fluorotélomères d'acides carboxyliques ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{COOH}$) et les fluorotélomères d'acides carboxyliques insaturés ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CF}=\text{CHCOOH}$)
- les n:3 **Acids** et **UAcids**, les acides ($n:3 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) et les acides insaturés ($n:3 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}=\text{CHCOOH}$)
- les n:2 **FTEOCs**, les fluorotélomères éthoxycarboxylates ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$)¹
- les n:2 **FTSs**, les fluorotélomères monoester stéariques ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$)*
- les n:2 **TBCs**, les fluorotélomères triester citriques ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^- \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$)*
- les n:2 **FT Ketone**, les fluorotélomères à cétones ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)
- les n:3 **ketone aldéhydes**, les fluorotélomères d'aldéhydes à cétone ($n:3 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHO}$)*
- les n:2 **FtTAoSs**, les fluorotélomères thioamides sulfonates ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$)*
- les n:2 **FtTHN⁺**, les fluorotélomères *thiohydroxy ammonium* ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$)*
- les n:2 **FtSaB**, les fluorotélomères sulfonamide bétaines ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$)*
- les n:2 **FtSaAm**, les fluorotélomères sulfonamide amine ($n:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$)*
- les n:1:2 **FtB** et les n:3 **FtB**, les fluorotélomères bétaines ($n:1:2 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}(\text{F})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ et $n:3 \text{ C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$)*

*Les molécules marquées d'une astérisque ont été ajoutées à la classification suite à la lecture d'un article de Ruan et al. (2015)

1.2.2. Les dérivés des sulfonamides

Il existe un groupe de substances composé d'un sulfonamide (FASA) et d'une chaîne carbonée porteuse d'hydrogènes. Ces composés sont divisés en plusieurs sous-familles qui se différencient par la fonction qu'elles portent :

- les **N-FASAs**, les N-Alkyles sulfonamide perfluoroalkane comportant les MeFASAs, et les EtFASAs, les BuFASAs de formule générale : $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2\text{NH}(\text{R})$ où R peut être un groupement Méthyle, Ethyle ou Butyle ($\text{R}=\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ avec $m=1,2$ ou 3)

1 Cette sous-famille n'est pas présente dans la nomenclature de Buck et al. (2011), elle a été rajoutée par ailleurs suite à la lecture de Gremmel et al. (2017)

- les **FASEs** et les **N-FASEs** (comportant les MeFASEs, les EtFASEs, les BuFASE), les perfluoroalkanes sulfonamido-éthanoïques de formule générale : $C_nF_{2n+1}SO_2N(R)CH_2CH_2OH$ (où $R=C_mH_{2m+1}$ avec $m=0,1,2$ ou 3)
- les **N-FAS(M)ACs**, les N-Alkyles perfluoroalkanes sulfonamidoéthyles acrylates et méthacrylates (comportant les MeFAS(M)ACs, EtFAS(M)ACs, BuFAS(M)ACs) de formule générale : $C_nF_{2n+1}SO_2N(R)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ et $C_nF_{2n+1}SO_2N(R)CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ (où $R=C_mH_{2m+1}$ avec $m=1,2$ ou 3)
- les **FASAAs** et **N-FASAAs** (comportant les MeFASAAs, les EtFASAAs, les BuFASAAs), les acides perfluoroalkanes sulfonamido acétiques de formule générale : $C_nF_{2n+1}SO_2N(R)CH_2COOH$ (où $R=C_mH_{2m+1}$ avec $m=0,1,2$ ou 3)
- les **PFASaAm** (qui selon la nomenclature de Buck et al. pourraient être appelés FASaAms), les perfluoroalkyles sulfonamido-amines ($C_nF_{2n+1}SO_2NHCH_2CH_2NH^+(CH_3)_2$)²
- les **PFASaAmA** (qui selon la nomenclature de Buck et al. pourraient être appelés FASaAmAs), les perfluoroalkyles sulfonamido-amino carboxylates ($C_nF_{2n+1}SO_2N(CH_2CH_2COO^-)CH_2CH_2CH_2NH^+(CH_3)_2$)²
- les **SAmPAPs** ($C_nF_{2n+1}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2OPO(ONa)_2$)

1.2.3. Les PFECAs et PFESAs

Les acides carboxyliques perfluorés **éther** (**PFECAs**) et les acides perfluorosulfoniques éther (**PFESAs**) ont pour formule générale : $C_nF_{2n+1}OC_mF_{2m}-R$, où R peut être de la forme $-COOH$, $-SO_2H$, $-OC_xF_{2x}COOH$.

Dans la littérature (Wang et al. 2017), ces composés sont parfois classés parmi les PFAAs.

II.2. Les polymères

Ce sont tous les polymères pour lesquels un ou plusieurs PFAS est utilisé lors de sa synthèse en tant que monomère ou adjuvant. Ils sont tous capables d'engendrer des pertes de PFAS lors de leur production ou de leur dégradation.

II.2.1. Les perfluoropolyéthers (PFPEs)

Les perfluoropolyéthers (PFPEs) disposent d'un squelette composé d'atomes d'oxygène et d'atomes de carbone auxquels sont attachés des atomes de fluor. Les atomes d'oxygène sont placés entre les chaînes carbonées de même taille. Par exemple : $F-(C_mF_{2m}O)_nCF_3$ et $HOCH_2O-[C_mF_{2m}O]_nCH_2OH$.

II.2.2. Polymères à ramifications fluorées

Ces polymères possèdent un squelette non-fluoré mais présentent des ramifications fluorées. On peut distinguer trois sous-familles qui se différencient par la manière dont la chaîne perfluorée est raccordée à la chaîne principale :

- les polymères d'acrylate et méthacrylate fluorés
 - Acrylate : Squelette- $CH-C(O)O-X-C_nF_{2n+1}$ *
 - Méthacrylate : Squelette- $C(CH_3)-C(O)O-X-C_nF_{2n+1}$ *
- les polymères d'urethane fluorés : Squelette- $NHC(O)O-X-C_nF_{2n+1}$ *
- les polymères d'oxetane fluorés : Squelette- CH_2OCH_2-R (où $R=CF_3, C_2F_5, CH_2C_4F_9$)

*où X est CH_2CH_2 ou $CH_2CH_2N(R')SO_2$ avec $R'=C_nH_{2n+1}$ ($n=0,1,2,4$)

2 Ajouté à la classification après la lecture d'un article de Ruan et al. (2015)

II.2.3. Les fluoro-polymères

Les fluoropolymères sont issus d'une copolymérisation de monomères oléfiniques (alcène) dont au moins un contient une liaison fluor à l'un ou aux deux carbone(s) oléfiniques (doublement liés). Ainsi se forme un squelette carboné directement lié à des atomes de fluor.

Exemples :

- Polytetrafluoroéthylène (PTFE) $-(CF_2CF_2)_n-$
- Polyfluorure de vinylidène (PVDF) $-(CH_2CF_2)_n-$
- Polyfluorure de vinyle (PVF) $-(CH_2CHF)_n-$
- Éthylène propylène fluoré (FEP) $-(CF_2CF_2)_n-(CF(CF_3)CF_2)_m-$

II.3. Nomenclatures des substances individuelles

La plupart des substances individuelles sont nommées par des sigles qui reprennent celui de la famille ou sous-familles à laquelle ils appartiennent en remplaçant une lettre par autre indiquant le nombre de carbone présents dans la chaîne perfluorée (n). Des exemples sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau 2) :

n	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Lettre(s) (Abréviation)	B (But-)	Pe (Pent-)	Hx (Hex-)	Hp (Hept-)	O (Oct-)	N (Non-)	D (Déca-)	Un (Undéc-)	DoD (Dodéca-)
PFCAs ³	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoDA
PFSA _s	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS		PFDS		
FASA _s	FBSA		FHxSA		FOSA				

Tableau 2: Nomenclature en fonction du nombre de carbones perfluorés, les PFAAs en verts sont les PFAAs à chaîne courte (short-chains) tandis que les PFAAs en bleu sont appelés PFAAs à chaîne longue (long-chain)

II.4. Autres nomenclatures et groupes

Dans la littérature on peut trouver d'autres nomenclatures ou groupes non définis par la classification de Buck et al. (2011). L'OCED (2018) propose de compléter cette dernière en y ajoutant :

- les **dérivés des alcènes perfluorés** (e.g. $[(CF_3)_2CF]_2C=C(CF_3)(OC_6H_4SO_3Na)$)
- les **alcools perfluoroalkylés** ($C_nF_{2n+1}OH$), les **kétones perfluoroalkylées** ($C_nF_{2n+1}C(O)C_mF_{2m+1}$) et les **semi-kétones perfluoroalkylées** ($C_nF_{2n+1}C(O)C_mH_{2m+1}$)
- les **composés aromatiques** à ramifications fluorées
- les **hydrofluorocarbones (HFCs)**, $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$, les **hydrofluoroéthers (HFEs)**, $C_nF_{2n+1}OC_mH_{2m+1}$ et les **hydrofluoroolefines (HFOs)**, $C_nF_{2n+1}C(O)C_mH_{2m+1}CH=CH_2$

Mais les molécules sont aussi associées en fonction de leurs propriétés et de leur comportement. On retrouve notamment :

- les **“long-chains”** et **“short-chains PFAS”** (Table 2), les propriétés des PFAS varient en fonction de leur longueur de chaîne ($C_nF_{2n+1}-R$)
- les **nPFAS**, sigle pour “neutral PFAS”, un groupe de composés très volatils
- les **précurseurs**, regroupant les PFAS qui, lors de leur dégradation, produisent d'autres PFAS plus stables (souvent des PFAAs)

3 Dans le cas des PFCAs, n représente le nombre de carbones contenus dans la molécule

III- Propriétés

La majorité des PFAS peuvent être décrits de la façon suivante : 4 à 14 carbones fluorés reliés à une fonction chargée (e.g. carboxylique, phosphatique, sulfonique).

Les PFAS sont utilisés pour plusieurs de leurs propriétés :

- leur caractère amphiphiles
- leur résistance à la température
- leur stabilité chimique

Ces propriétés font des PFAS des candidats idéals pour la création de tensioactifs ou de polymères.

Il est important de noter que ces propriétés sont communes à de nombreux PFAS mais ne sont pas universelles. Elles varient notamment en fonction de la taille de la chaîne perfluorée et du groupement en présence.

III.1. Polarité

III.1.1. Amphiphilie

Les PFAS sont des molécules amphiphiles c'est à dire qu'elle sont dotées d'une partie hydrophile (groupement polaire à l'extrémité de la molécule) et d'une partie hydrophobe et lipophile (lipophile : affinité pour les corps gras, apolaire : chaîne perfluorée).

III.1.2. Lipophilie

La lipophilie est l'affinité pour les corps gras (lipides) apolaires. Elle est souvent associée à l'hydrophobie. Or ici ce n'est pas le cas. Il s'avère que la présence d'atomes de fluor dans une molécule aliphatique décroît la lipophilie mais augmente l'hydrophobie. Ainsi les composés hautement fluorés ne sont ni solubles dans les solvant organiques ni dans les phases aqueuses donc ils forment une troisième phase fluorée (Bégué & Bonnet-Delphon 2005).

III.1.3. Tensioactif

Les tensioactifs diminuent la tension superficielle (qui mesure les forces moléculaires s'opposant à l'expansion de l'aire occupée par un liquide déposé sur une surface (Bégué & Bonnet-Delphon 2005)) d'un liquide, ou la tension interfaciale (force d'attraction à la surface de deux corps due aux interactions moléculaires (Farn 2006)) entre deux liquides ou un solide et un liquide. La partie apolaire de la molécule se place à l'interface fluide/fluide ou solide/fluide et diminue l'énergie de cohésion qui lie les deux corps.

III.2. Acidité

Le fluor, du fait de sa grande électronégativité facilite la libération de protons voisins et augmente ainsi l'acidité des composés (e.g. alcools, acides carboxyliques) (ou diminue la basicité). Une augmentation de la fluoration serait donc associée à une hausse du pKa (Bégué & Bonnet-Delphon 2005).

III.3. Stabilité

La grande stabilité des PFAS est due à leur chaîne perfluorée. En effet, la liaison carbone fluor est la liaison covalente la plus forte de la chimie organique. Cette force de liaison augmente avec le nombre de fluors liés au carbone. De plus, la faible polarisabilité atomique du fluor restreint les possibilités de créer des interactions intermoléculaires (Van der Waals, liaisons hydrogènes), ce qui renforce la stabilité moléculaire. Ainsi les

PFAS sont très stables chimiquement, ils sont peu réactifs et résistent à la chaleur (Bégué & Bonnet-Delphon 2005).

III.4. Propriétés de transport

III.4.1. Sorption

La sorption est décrite par le coefficient de distribution, K_d , aussi appelé coefficient de partition. Celui-ci traduit l'affinité d'une substance pour la phase particulaire ou dissoute et est exprimé en L/kg. Il est défini par la relation ci-dessous :

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \sim K_{oc} \times f_{oc}$$

où :

- C_s est la concentration de polluant dans la phase solide (en mg/kg)
- C_w est la concentration de polluant dans la phase aqueuse (en mg/L)
- K_{oc} est le coefficient de partage carbone organique-eau
- f_{oc} est la fraction de carbone organique (en L/kg)

4.1.1. Influence du milieu

Higgins et Luthy (2006), ont examiné la sorption de plusieurs PFAS dans cinq différents sédiments (fluviaux et lacustres) afin d'étudier les différents paramètres géo-chimiques pouvant influencer la sorption.

La sorption est influencée par les propriétés des solutions et des sédiments. Aussi, la fraction de carbone organique (f_{oc}) est le paramètre majeur influençant la sorption. Le coefficient de distribution augmente avec f_{oc} . Le pH du sol joue également un rôle. Celui-ci influence d'une part, la forme du composé pouvant se trouver sous sa forme basique (ionique) ou acide en fonction de son pKa. Il agit, d'autre part, sur la charge de surface du complexe organo-humique. Aussi, puisque les PFAS étudiés (majoritairement des PFAAs) ont un pKa très faible, il est plus probable que le pH impacte la charge du sorbant et non la déprotonation de l'acide. Higgins et Luthy (2006) ont démontré que le potentiel de sorption des PFAAs (sous leur forme anionique) augmente quand le pH diminue.

Houtz et al. (2013) soulignent l'importance de la charge du sol et affirment que les précurseurs peuvent présenter une plus forte affinité pour les sols. En effet leurs formes anionique, cationique et zwitterionique facilitent les échanges d'ions et les interactions électrostatiques avec le sorbant. Aussi, d'après cette hypothèse, les PFAAs (anioniques) ne sont pas retenus par les particules minérales chargées négativement (e.g. argile).

La présence de co-polluants dans le milieu peut également induire une compétition entre les substances et influencer la sorption des PFAS.

4.1.2. Influence de la structure chimique

La taille de la chaîne perfluorée ainsi que le groupement en présence influencent la sorption. Chaque carbone perfluoré (CF_2) augmente le coefficient de distribution (K_d) de 0,5-0,6 unités log pour les PFCA et PFSA. Il est nécessaire de noter que les PFSA présentent également un K_d 1,7 fois plus fort que celui de leurs analogues PFCA (Higgins & Luthy 2006).

De même, une étude de Ahrens et al. (2010) a montré que les PFSA, les FASA et les long-chaînes PFCA ont un fort potentiel d'interaction avec la matière en suspension des milieux aqueux. Aussi, ceci est en accord avec l'hypothèse selon laquelle le K_{oc} augmente avec le nombre de carbones perfluorés (de 0,52 à 0,75 unités log par CF_2) et que les PFSA présentent un K_{oc} 0,71 à 0,76 unités log supérieur à leurs analogues PFCA.

Weber et al. (2017), ont étudié le coefficient de partage carbone organique/eau (Koc) de plusieurs PFAS et l'ont comparé avec de précédents résultats obtenus. Ces données sont disponibles en annexe (*Annexe 1*).

III.4.2. Volatilisation

La capacité d'une substance à migrer d'un milieu aqueux à l'air peut être caractérisée par la constante de Henry (adimensionnelle) définie par le rapport entre la concentration d'un composé dans l'air et sa concentration dans l'eau.

Les PFAS présentent de grandes différences en terme de volatilisation. Les PFAS les plus volatils sont les nPFAS, un groupe de précurseurs qui rassemble notamment les FTOHs, les FTAs, les FASAs et les dérivés de sulfonamides. Ces substances sont qualifiées de "neutres" car elles conservent leur forme acide dans l'environnement.

III.4.3. Solubilité

La solubilité des PFAS est très variables en fonction des familles de PFAS. Celle-ci est influencée par deux paramètres :

- le groupement : les substances présentant un groupement chargé (e.g. PFAAs) sont plus solubles que les PFAS neutres (e.g. nPFAS : FTOHs, FASAs, N-FASAs),
- la longueur de la chaîne perfluorée : les short-chains (e.g. PFBA, PFPeA, PFHxA) sont dominés par leur partie hydrophile et sont, par conséquent, plus mobiles dans les systèmes aqueux que les long-chains plus hydrophobes.

III.5. Approfondissement

Les propriétés citées sont héritées des caractéristiques de l'atome de fluor (Bégué & Bonnet-Delphon 2005). Celui-ci présente :

- une grande électronégativité (3,98)
- une petite taille
- un bon recouvrement de ses orbitales atomiques par celles du carbone
- une faible polarisation de ses électrons (ou polarisabilité atomique) ($0,557 \text{ \AA}^3$)

Il résulte de ces caractéristique une forte polarisation de la liaison F—C. Néanmoins, puisque l'atome de fluor est lui même faiblement polarisable c'est la liaison qui possède le caractère ionique fort.

Aussi, malgré le caractère électronégatif de l'atome de fluor, ainsi que ses paires d'électrons libres, le fluor n'est pas apte à créer des interactions intermoléculaires du fait de la faible polarisation de ses électrons.

Parmi ces interactions, on a :

- les interactions de Van der Waals, interaction électrique rendue complexe en cas de faible polarisation atomique (dipôle instantané)
- les liaisons hydrogènes, liant les atomes d'hydrogènes à un atome électronégatif

IV- Toxicité

Il est difficile d'évaluer la toxicité des PFAS car :

- il n'existe pas de population « zéro » ou population « étalon », n'ayant pas été impactée par les PFAS du fait de leur ubiquité
- les populations sont exposées à une grande diversité de PFAS. Il est difficile d'identifier la cause des troubles observés. Les chercheurs supposent qu'ils sont le résultat d'un mélange de substances.

IV.1. Impacts sur la santé

IV.1.1. Chez l'humain

Les PFAS se retrouvent dans le sang humain et présentent de nombreux risques pour la santé humaine :

- **affaiblissement du système immunitaire** (Grandjean & Budtz-Jørgensen 2013): diminution du nombre de globules blancs et d'anti-corps rendant l'individu plus vulnérable aux infections et maladies
- ils **affectent le développement du fœtus et de l'enfant** : les PFAS se transmettent à travers le placenta, le cordon ombilical et le lait maternel et sont associés à une diminution du poids de naissance, en particulier chez les garçons (Andersen et al. 2010), une diminution de la circonférence de la tête et du temps de gestation (Chen et al. 2012)
- ils **impactent le métabolisme des lipides**, notamment dans le foie (Borges et al. 1992). Ce phénomène est associé à une augmentation du risque de diabète de type 2 (Sun et al. 2018) et favoriserait l'obésité en particulier chez les femmes (PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS, PFDA) (Liu et al. 2018)
- ils peuvent entraîner le **risque d'infertilité** (Fei et al. 2009)
- ils **influencent le système hormonal et augmentent le risque de cancer** : Bonefeld-Jørgensen et al. (2011) ont montré que certains POP agissaient comme des xénoestrogènes et xeno-androgènes (hormones synthétiques, étrangères au corps humains) et que les PFAS, en particulier les PFCAs, ont une action cancérogène (augmentation du risque de cancer du sein, lui-même favorisé par une augmentation des œstrogènes)
- ils favorisent le **cancer** du rein et des testicules (Barry et al. 2013)

IV.1.2. Chez les animaux

Des études sur les rongeurs, ont montré une accumulation des PFAS dans le foie, le plasma (sang), les poumons, les reins, les os, mais aussi dans d'autres tissus et muscles (Guruge et al. 2009 ; Bogdanska et al. (2011)). De nombreuses études sur les rongeurs ont été conduites et ont montré les effets suivants :

- **variations du poids** augmentation ou diminution (Butenhoff et al. 2012a) accompagnée d'une anorexie (à forte dose) (Seacat et al. 2002) (observée chez les souris et les singes)
- **hausse de la mortalité**, observée chez les singes soumis à de fortes doses (Seacat et al. 2002)
- **impacts sur le fœtus**, les PFAS se transmettent de la mère à l'enfant via le placenta et le lait maternel et s'accumulent surtout dans les poumons, les reins et le cerveau (Borg et al. 2010)
 - **augmentation de la mortalité pré-natale** (Borg et al. 2010 ; Abbott et al. 2007)
 - **troubles du développement** : diminution du poids, retard de l'ouverture des yeux (Borg et al. 2010), affecte le développement des glandes mammaires chez les enfants et la mère (Borg et al. 2010; White et al. 2006)
 - **affecte le système neurologique** chez la progéniture exposée aux PFAS par voie utérine et allaitement (Butenhoff et al. 2009)
 - **diminution des anti-corps** (Peden-Adams et al. 2008)
- **affaiblissent le système immunitaire** :

- **diminution des lymphocytes** (Nelson et al. 1992), des globules rouges et des anti-corps (Peden-Adams et al. 2008; DeWitt et al. 2008) associés à forte dose par une atrophie des organes lymphoïdes (DeWitt et al. 2008) (e.g. thymus, rate) (Yang et al. 2001)
- hausse de la mortalité suite à l'exposition d'un virus témoignant de l'affaiblissement de la réponse immunitaire (Guruge et al. 2009)
- **impact sur le système hormonal** (observé chez les rongeurs et les singes):
 - diminution des hormones thyroïdiennes (Seacat et al. 2002; Butenhoff et al. 2012a)
 - inhibition des oestrogènes et de l'estradiol (Seacat et al. 2002 ; Peden-Adams et al. 2008)
- **impacts sur les lipides :**
 - diminution de la triglycérides (observé chez les rongeurs (Borges et al. 1992) et le poisson zèbre (Cui et al. 2017))
- **impacts sur le foie :**
 - augmentation de l'activité hépatique (Borges et al. 1992)
 - stéatose hépatique (excès de graisse dans le foie souvent liée à l'obésité (observés chez le poisson zèbre (Cui et al. 2017) et chez les rongeurs (Das et al. 2017))
 - nombreux cas d'hypertrophie (DeWitt et al. 2008) ; (Butenhoff et al. 2012b) (observé chez les rongeurs et les singes (Seacat et al. 2002) qui conduit à une augmentation de son poids (Butenhoff et al. 2012a)
 - cas de nécrose à forte dose (Butenhoff et al. 2012a)

IV.2. Exposition

Les PFAS sont présents dans de nombreux produits de consommation, et sont dispersés dans l'environnement pendant leur cycle de vie. Ils sont également persistants, bioaccumulables dans l'environnement et sont amplifiés à travers la chaîne alimentaire. Le corps humain assimile ces composés via différents média :

- par inhalation, les PFAS les plus volatils se retrouvent dans l'air et dans la poussière (Domingo & Nadal 2017)
- par ingestion, à travers les produits alimentaires (poissons, fruits de mer, viande, œufs, lait, emballages,...) et l'eau potable (Domingo & Nadal 2017; CONTAM et al. 2018)
- par voie cutanée, exposition mineure

IV.3. Élimination

Les PFAS ne subissent aucun métabolisme dans le corps humain et sont en partie excrétés par l'urée et les fèces. Leur élimination dépend de leur structure et de leur longueur.

Plusieurs études sur les poissons, ont démontré que les PFAS ramifiés sont éliminés plus rapidement que les linéaires (Houde et al. 2006). Il s'est avéré que l'élimination des PFAS diffère également en fonction de l'espèce et du genre. D'après Kaboré et al. (2018), les long-chains sont évacués moins rapidement du corps humain que les short-chains. Le temps de demi-vie des PFAS à chaîne longue est plus élevé. Par exemple, le PFHxS et le PFOS ont un temps de demi-vie estimé à plus de 5 ans dans le corps humain.

IV.4. Gammes de concentrations dans la population

D'après une étude de Kannan et al. (2004), menée entre 2000 et 2001, les concentrations de PFAS retrouvées dans le plasma humain varient en fonction des pays et du sexe (*Figures 4 et 5*). Néanmoins, de grandes différences existent au sein d'un même territoire. Par exemple, aux USA, Kannan et al. ont relevés des teneurs de PFOS variant de 1.3 à 164ng/mL (ou ng/g_{bw}).

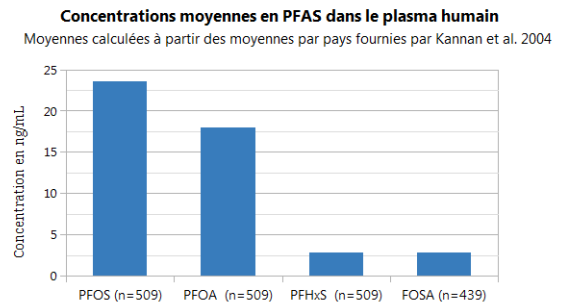
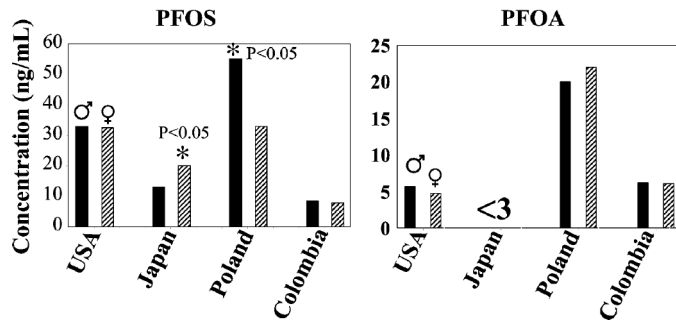


Figure 4: Moyenne des concentrations de PFOS et PFOA (en ng/mL) dans les donneurs hommes et femmes du Michigan (U.S.), Japonais, Polonais et Colombiens. L'ensemble des valeurs sanguine du Japon, de Pologne et de Colombie ont été converties en données plasma (x2). Les valeurs en dessous de la limite de quantification n'ont pas été incluses dans le calcul de la moyenne. (Kannan et al. 2004)

Figure 5: Concentrations moyennes en PFAS sur n personnes testées à travers le monde, graphique réalisé d'après Kannan et al. (2004)

Les concentrations en PFAS dans le plasma humain varient également en fonction :

- de l'âge : les enfants, plus souvent au contact du sol et de la poussière, présentent de plus fortes concentrations en PFHxS
- de la profession : Olsen et al. (2007) ont conduit une étude aux USA afin de mesurer les concentrations de certains PFAS chez des retraités ayant travaillés au contact des composés fluorés (Table 3)
- du temps : les PFOS et PFOA, dominants dans les années 90, ont été remplacés par des short-chains (PFBA, PFBS, PFHxA) dont la concentration augmente depuis le phase-out (Rahman et al. 2014)

Substance	PFOS	PFHxS	PFOA
Concentration moyenne (ng/mL)	799	290	691
Gamme de concentration (ng/mL)	145-3490	16-1295	72-5100

Tableau 3: Concentrations en PFAS dans le plasma de retraités ayant travaillés au contact des substances fluorées (Olsen et al. 2007)

IV.5. Seuils Toxicologiques

Les seuils toxicologiques permettent de définir la quantité de polluant à partir de laquelle les effets toxiques peuvent apparaître.

IV.5.1. Journaliers

Plusieurs agences gouvernementales (European Food Safety Authority (EFSA), Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), the Head of EPAs Australia and New-Zealand (HEPA)) ont calculé des doses limites journalière (TDI). Elles ne sont pas à caractère réglementaire, ce sont surtout des valeurs conseillées. Elles ont été résumées dans le tableau ci-dessous (Table 4).

TDI en ng/kg _{bw} /day	PFOS	PFHxS	PFOA	PFNA
TDI Europe (EFSA, 2018)	1,86	—	0,86	—
TDI USA (USEPA et ATSDR, 2018)	2	20	3	3
TDI Australie (HEPA, 2018)	20		160	—

Tableau 4: Table des valeurs seuil journalières conseillés par diverses agences gouvernementales

La différence de valeur observée est liée à la méthode de calcul utilisée. En effet, les seuils de tolérance sont plus ou moins faible en fonction du symptôme étudié. Les valeurs faibles sont rattachées aux effets sur le système immunitaire. En effet, la valeur proposée par l'EFSA (2018) pour le PFOS, est proche de celle recommandée par Pachkowski et al. (2019) s'élevant à 1,8 ng/kg/d. Cette limite est basée sur l'aspect immuno-toxicologique et a été proposée après avoir observé le déclin des cellules formant les plaques (qui servent à lutter contre les antigènes) chez des souris exposées au PFOS.

IV.5.2. Dans l'eau

5.2.1. Aux États-Unis

Aux USA, d'après l'USEPA, il n'existe pas encore de réglementation sur la concentration en PFAS dans les eaux domestiques. Avant de pouvoir réglementer ces composés, en accord avec le Safe Drinking Water Act (SDWA), l'EPA doit prouver :

- la dangerosité multiple de ces substances vis à vis de la santé,
- l'apparition fréquente de ce produit à des concentrations mettant en danger la santé publique,
- l'efficacité d'une réglementation vis à vis de l'amélioration de la santé des citoyens desservis par le réseau d'eau public.

En 2016, l'USEPA a fixé le « niveau de santé conseillé » la limite à 70ppt pour le PFOS et le PFOA combinés : la somme des deux ne doit pas dépasser 70ppt (0.07µg/L).

L'USEPA s'efforce, d'autre part, de définir une gamme de PFAS pour laquelle une IRIS (Integrated Risk Information System) est nécessaire, c'est à dire identifier et caractériser les risques pour la santé des produits chimiques rencontrés dans l'environnement. Des recherches sont notamment en cours afin de juger de la toxicité de GenX et PFBS. Et une attention particulière est portée vers les PFNA, PFHxS, PFHpA.

5.2.2. En Australie

En 2017, le département de la santé du gouvernement Australien propose des seuils de pollution pour les eaux potables et récréatives (HEPA 2018).

Milieu	PFOS/PFHxS	PFOA
Eau potable	0,07µg/L (70 ppt)	0,56µg/L (560ppt)
Eaux récréatives	0,7µg/L (700ppt)	

Tableau 5: Table des valeurs seuil proposées par l'HEPA pour les eaux potables et récréatives

IV.5.3. Dans l'immobilier

L'HEPA a défini plusieurs valeurs seuil pour différents terrains résidentiels et communautaires. Ces valeurs ont été estimées en considérant uniquement les risques liés à la santé humaine.

Milieu	PFOS/PFHxS en mg/kg	PFOA en mg/kg
Sol résidentiel avec des jardins, sol nu	0.009	0.1
Sol résidentiel avec peu d'accès au sol	2	20
Espace public en plein air	1	10
Zone Industrielle ou commerciale	20	50

Tableau 6: Valeurs seuil proposées par l'HEPA vis à vis des terrains résidentiels et communautaires

V- Réglementations

V.1. Chronologie

“Phase-out” : entre **2000 et 2002**, 3M, le principal producteur de PFAS aux USA, a suspendu la fabrication de PFOS (et les C6, C8 et C10 PASF perfluoroalkyl sulfonide fluoride). À ce moment là, l'EPA propose une régulation sur les produits à base de PFOS (ou de ses précurseurs) en contrôlant d'une part, leur manufacture, et d'autre part, leur importation. Une partie des produits (AFFF, ...) a été exemptée de réglementation car il n'existait, à ce moment là, aucune alternative connue aux PFOS et ses précurseurs. (cf USEPA 2016).

2006, l'USEPA lance un programme de gestion des PFOA. Ce programme concerne 8 compagnies qui se sont engagées à stopper leur production de PFOA et précurseurs d'ici fin 2015. Finalement, le PFOA, ses sels, les long-chain PFCAS (C9-C14) ont été supprimé de la production (de ces 8 entreprises) (Land et al. 2018).

2009, les PFOS et POSF rentrent dans l'annexe B de la convention de Stockholm sur les POPs (restriction d'usage et de production).

2012, KEMI semble préoccupée par les PFBS (short-chains PFAS) lors d'une réunion des parties prenantes organisée par Mistra EviEM.

De 2012 à 2017, plusieurs PFAS ont été ajoutés à la liste SVHC (Substances of Very High Concern) de l'Agence Européenne des produits Chimiques (ECHA), liste des candidats pour une réglementation. Toutes ces substances ont été classées par l'organisme d'enRegistrement, d'Évaluation et d'Autorisation des produits Chimiques (REACH) en fonction des dangers qu'elles représentent.

- vPvB : very Persistent and very Bioaccumulative (très Persistant ($t_{1/2\text{vie}} > 6$ ans) et très bioaccumulable)
- Reprotoxique
- PBT : Persistant, Bioaccumulatif, Toxique

Substances	Année	Raison d'entrée dans la liste
Pentacosafuorotridecanoic acid (PFTrDA)	2012	vPvB
Ammonium pentadecafluorooctanoate (APFO)	2012	Reprotoxique , PBT
Pentadecafluorooctanoic acid (PFOA)	2013	Reprotoxique , PBT
Perfluorononan-1-oic-acid (PFNA) et ses sels	2015	Reprotoxique , PBT
Nonadecafluorodecanoic acid (PFDA) et de ses sels	2017	Reprotoxique, PBT
Perfluorohexane-1-sulphonic acid (PFHxS) et ses sels	2017	vPvB

Tableau 7: Liste des PFAS candidats pour une réglementation

En **mai 2019**, lors de la neuvième COP de la Convention de Stockholm :

- le PFOA, ses sels et toutes les molécules qui lui sont reliées ont été ajoutés à l'annexe A de la convention de Stockholm (Interdiction et/ou élimination de la production, de l'usage mais aussi de l'import et de l'export).
- Écriture de l'amendement sur les usages acceptables des PFOS, de ses sels et du fluorure de perfluorooctane sulfonyle (FSPFO), parmi lesquels se trouvent : la photographie, les revêtements anti-reflets pour les conducteurs, les fluides hydrauliques pour avions, appareillage médical, certaines mousses incendies, rares insecticides (cf annexe à la décision POPRC-14/3)

V.2. Conséquence du Phase-out

Il est intéressant de connaître l'efficacité d'une mesure telle que le "phase-out" sur la population, l'environnement et le marché des PFAS. Land et al. (2018) en ont listé les conséquences.

L'arrêt de la production des PFOS par l'entreprise 3M aux USA a provoqué une augmentation drastique de la production en Chine qui tente de compenser la demande mondiale en PFOS. (30t en 2002 → 247t en 2006). Depuis 2006, la Chine baisse de nouveau sa production en PFOS.

Le bannissement des "long-chains PFAS" a conduit à l'introduction de nouvelles substances perfluorées de substitution telles que les short-chains PFAAs (e.g. PFBA, PFBS) et des PFESAs (e.g. GenX).

D'après Land et al. (2018), les concentrations en PFOA, PFOS et PFDS dans le corps humain diminuent depuis le bannissement des long-chains. Les concentrations en PFHxS qui tendaient à augmenter commencent à se stabiliser depuis quelques années. De même, les précurseurs du PFOS tendent à diminuer chez les humains (FOSA, EtFOSAA, MeFOSAA, FOSAA). En revanche, en Chine la concentration de ces substances dans le corps humain augmente progressivement dû à leur production encore active.

Néanmoins, la concentration de ces substances dans l'environnement (biotique et abiotique) ne suit aucun schéma identifiable. En effet, chez les humains la diminution est due à la minimisation du contact avec ces substances dans les produits manufacturés suite à leur bannissement. Alors que, dans l'environnement, les PFAS se dégradent très lentement. Il faudra attendre plus longtemps avant de pouvoir constater les effets du phase-out sur les écosystèmes.

VI- Les PFAS dans l'environnement

VI.1. Persistance et Bioaccumulation

VI.1.1. Persistance

Tous les PFAS sont ou se transforment, une fois dans l'environnement, en substances stables, persistantes. La plupart deviennent des PFAAs, des molécules hautement persistantes avec des temps de demi-vie très longs.

1.1.1. Définition

Un composé est dit persistant lorsque celui-ci résiste à la biodégradation. Cette notion a été définie par la convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POPs) en 2001 :
[Traduction]

“Les Polluants Organiques Persistants (POPs) sont des substances chimiques organiques, c'est-à-dire qui possèdent un squelette à base de carbone. Ils possèdent des propriétés physico-chimiques particulières, de telle sorte que, une fois relâchés dans l'environnement, ils:

- restent intacts pendant des périodes de temps exceptionnellement longues (années, décennies) ;
- sont largement disséminés (dans l'environnement) suite aux processus naturels ayant lieu dans le sol, dans l'eau mais surtout dans l'air ;
- s'accumulent dans les tissus adipeux des êtres vivants, y compris chez les humains, et sont retrouvés à de fortes concentrations dans les plus hauts niveaux de la chaîne alimentaire ; et
- sont toxiques pour les humains et les animaux. ”

1.1.2. Conséquences

Une étude conduite par Cousins et al. (2019) a mis en lumière les problématiques majeures liées aux composés hautement persistants :

- leur relargage continu conduit à l'augmentation des pollutions dans les milieux, à leur propagation, et à leur conservation sur le long terme (jusqu'à plusieurs dizaines d'années après cessation de leur production) ;
- l'augmentation des concentrations conduit à l'augmentation de la probabilité d'apparition d'effets, connus ou inconnus, dus à un composé chimique ou à un mélange ; et
- leur traitement est difficile, coûteux et limité à des zones restreintes où les concentrations sont les plus fortes (« hotspots »).

VI.1.2. Bioamplification et Bioaccumulation

1.2.1. Définitions

Bioaccumulation : capacité d'un produit à s'accumuler dans les tissus des êtres vivants. Ce phénomène peut être décrit par le facteur de bioaccumulation (BAF) défini par la formule ci-dessous, où C représente une concentration en polluant. Le BAF est exprimé en L/kg (poids sec)(Houde et al. 2008).

$$BAF = \frac{C_{organismes}}{C_{eau}}$$

Bioamplification (ou biomagnification) : La concentration en produit augmente le long de la chaîne trophique (du bas vers le haut de la chaîne alimentaire). Ce phénomène peut être traduit par le facteur de biomagnification (BMF) défini par la formule (Houde et al. 2008) ci-dessous. Le BMF est sans unité.

$$BMF = \frac{C_{prédateur}}{C_{proie}}$$

1.2.2. Le cas des PFAS

Certains PFAS sont soumis à la bioamplification et la bioaccumulation.

La bioaccumulation est fonction :

- de la longueur de la chaîne perfluorée : la bioaccumulation augmente avec le nombre de carbones perfluorés (Martin et al. 2010 ; Ng & Hungerbühler 2014) (*Figure 6*)
- de la fonction ; par exemple, pour une même longueur de chaîne, les sulfonates (PFSAs) sont plus bioaccumulables que leurs homologues carboxylates (PFCAs) (Martin et al. 2010)
- des isomères en présence ; il a été démontré que les isomères linéaires étaient plus retenus par l'organisme que les isomères ramifiés (Houde et al. 2006) ; (Houde et al. 2008)
- des espèces (Ng & Hungerbühler 2014) (*Figure 6*)

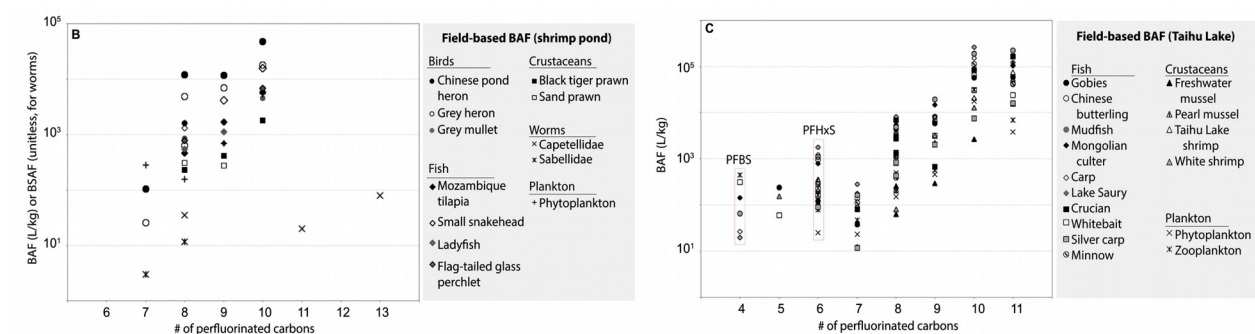


Figure 6: Relation entre le BAF et la longueur de chaîne des PFAAs, Ng et al. (2014)

D'après Houde et al. (2006) on peut affirmer avec certitude que les PFOS, PFHxS et les C₈-C₁₂ PFCAs (PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoDA) sont bioaccumulables et bioamplifiés à travers la chaîne alimentaire.

VI.2. Transport et Pollution

Le relargage massif de PFAS dans l'environnement ainsi que leur grande persistance explique l'ubiquité de ces composés dans les milieux naturels. Aussi, les PFAS regroupent un grand nombre de substances, provenant de sources variables et ayant des propriétés diverses. Par conséquent, leur comportement peut varier en fonction de leur identité (famille, sous famille, isomère, ect.) mais aussi en fonction des propriétés de chaque milieu..

La majeure partie des émissions est rejetée dans l'eau (de l'ordre de 90%), le reste est libéré dans l'atmosphère. Ainsi, les plus gros réservoirs de PFAS de l'environnement sont les océans et les sédiments (Ahrens & Bundschuh 2014).

VI.2.1. Sources

2.1.1. Directes et indirectes

Les PFAS sont relâchés dans l'environnement lors de leur fabrication, de l'utilisation des produits manufacturés et lors de leur mise en décharge. On distingue alors les sources (Buck et al. 2011) :

- directes : lorsque le contaminant est libéré lors du cycle de vie du produit ou dans les rejets industriels
- indirectes : lorsqu'ils sont issus de la dégradation de précurseurs.

Les PFAS issus de sources indirectes sont les plus difficiles à quantifier. En effet, leur origine est inconnue et leur transport suit une dynamique complexe. Les précurseurs ont été décrits comme la source principale des PFAAs (e.g. PFOA, PFOS, PFNA, PFBA, PFHxS, ect.) (Liu & Avendaño 2013).

2.1.2. Ponctuelles et diffuses

Comme abordé précédemment, les PFAS peuvent être issus de sources directes mais aussi de la dégradation de leurs précurseurs. Ils se transforment en substances persistantes et bioaccumulables qui sont libérées vers le sol, les eaux de surface et souterraines. Les sites majeurs de pollutions sont des sources ponctuelles (Kaboré et al. 2018 ; Ahrens & Bundschuh 2014) telles que :

- les STEP où ont lieu des processus de dégradation des précurseurs (retrouvés dans les effluents et les boues d'épuration)
- les sites d'entraînement aux incendies, à proximité des aéroports ou des bases militaires, où l'utilisation d'AFFF libère des PFAS dans le sol, les aquifères et les eaux de surface
- usines de fabrication
- les décharges où sont entreposés des produits plus ou moins riches en PFAS

Il existe également des sources de pollution diffuses (Ahrens & Bundschuh 2014) dont :

- les retombées atmosphériques sèches et humides (particules en suspension dans l'air générées par les sources ponctuelles)
- les fuites et ruissellements depuis les rues et/ou les sites contaminés par l'épandage de bio-solides ou suite aux retombées atmosphériques

VI.2.2. Contamination de l'eau

La grande solubilité et faible volatilité de certains PFAS font que les milieux aqueux stockent une grande partie des composés relâchés dans l'environnement. Néanmoins, comme dans le cas des aérosols, l'eau peut également être source de PFAS.

2.2.1. Eau Potable

D'après une étude d'échelle mondiale réalisée par Kaboré et al. (2018), les PFOA et PFOS sont encore, malgré leur bannissement en Occident, les PFAS dominants dans l'eau du robinet. On y trouve également des FASAs tels que le FBPA et le FHxSA mais aussi des short-chains PFASs tels que le PFETs, le PFPrS, le PFPeS et le PFHpS.

Les échantillons d'eau en bouteille étudiés par Kaboré et al. (2018) contiennent principalement du FPBA, PFBS, PFOA et du PFHxS. Les concentrations en PFAS dans l'eau en bouteilles sont moins importantes que celles trouvées dans l'eau du robinet (<1.6ng/L).

Coggan et al. (2019) ont analysés l'eau potable de Melbourne pour 53 PFAS. Les seules substances détectées sont résumées dans le tableau ci-dessous (*Tableau 8*).

PFAS	PFBA	PFHxA	PFOA	PFHxS	PFOS	6:2 FtS
Gammes de concentration en ng/L	<0.59-0.79	<0.87-1.2	0.58-1.8	<0.69	<0.8	<0.56-4.3

Tableau 8: Gammes de concentrations en PFAS détectées dans les eaux potables de Melbourne (Coggan et al. (2019))

2.2.2. Eaux de surface

Coggan et al. (2019), ont réalisé une série d'analyse sur plusieurs eaux de surface en amont et en aval d'un ancien site d'entraînement aux incendie en Australie. Ils ont étudié la présence de 53 PFAS. Les concentrations des substances détectées sont indiquées dans le tableau ci-dessous (*Tableau 9*).

	Concentrations (ng/L) Rivière amont	Concentrations (ng/L) Zone humide aval	Concentrations (ng/L) Lac aval
PFBA	2,2	31	2,5
PFPeA	–	30	–
PFHxA	2,3	186	2,1
PFHpA	–	12	–
PFOA	3,3	8,4	2,5
PFBS	–	21	1,0
PFPeS	–	26	–
PFHxS	0,95	193	3,4
PFHpS	–	5,4	–
PFOS	2,9	137	4,3
6:2FTS	9,1	8,7	3,1

Tableau 9: Concentrations en PFAS détectées dans les eaux de surface suite à une pollution aux AFFFs (Coggan et al. 2019)

2.2.3. Océan

Ahrens et al. (2010), ont conduit une étude sur deux profils verticaux dans la baie de Tokyo. Ils ont mesuré les taux de PFAS dans l'eau (contenant 97% des PFAS) et dans les matières en suspensions (abritant 3% des PFAS).

Dans la phase dissoute, ont été retrouvés des PFSAs (C_6 et C_8), du FOSA, du EtFOSAA mais aussi des PFCAs (C_4 à C_{11}). Le PFBA (C_4 PFCA) est le composé rencontré en majeure quantité (52%). La somme des concentrations en PFAS dans la colonne d'eau varie entre 16,7 et 42,3 ng/L.

Dans la phase de matière en suspension du PFHxS, du PFOS, du PFOSA et des PFCAS (C_7 à C_{11}) ont été identifiés. La somme de concentration de PFAS dans les matières en suspensions est comprise entre 6,4 et 15,1 ng/g (poids sec). Le composé prédominant est le PFOS (représente 48% des PFAS). Les concentrations de PFAS dans les matières en suspensions étaient 30 à 40 fois supérieures à celles observées dans les sédiments.

Cette étude a montré que les PFSAs, les FASAs et les long-chains PFCAs ont un fort potentiel d'interaction avec la matière en suspension des milieux aqueux. Ce phénomène peut alors conduire à l'emprisonnement des polluant lors de la sédimentation. Les PFCAs ayant une chaîne perfluorée contenant plus de onze carbone ont été retrouvés uniquement dans les sédiments.

VI.2.3. Contamination de l'air

Les PFAS contenus dans l'atmosphère proviennent :

- des rejets atmosphériques des manufactures et des décharges (Hamid et al. 2018),
- de la dégradation des précurseurs volatiles : les PFAS volatiles (FTOHs, FASAs, FASEs,...), une fois dans l'atmosphère peuvent être dégradés durant l'oxydation atmosphérique et forment des composés intermédiaires ou se transforment en PFAAs (Ahrens & Bundschuh 2014),
- des embruns marins : les PFAAs sont majoritairement présents dans les océans sous leur forme anionique soluble et peu volatile. Une partie de ces PFAAs est conduite vers l'air via les embruns marins. Une partie des PFAAs contenus dans l'air retombe vers les terres, perpétuant ainsi la contamination en PFAAs. L'efficacité de ce phénomène varie évidemment en fonction des propriétés de chaque molécules (Johansson et al. 2019; McMurdo et al. 2008).

Gawor et al. (2014) ont mesurés les concentrations de nPFAS (e.g. FTOHs, FASAs, FASEs, N-FASAs..) dans l'air à différents endroits du globe (sur les 6 continents) pendant 6 ans (2006-2012). La quantité moyenne de nPFAS dans l'air est résumée par le graphique ci-dessous (Figure 7).

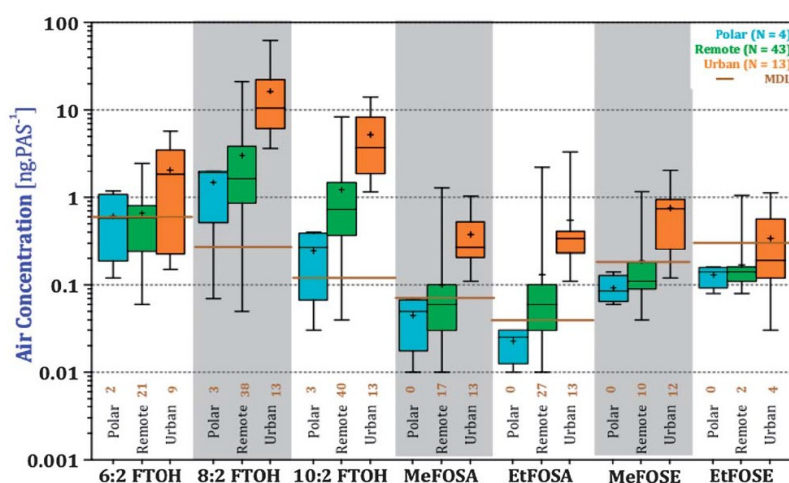


Figure 7: Quantités moyennes (sur 6 ans) de nPFAS mesurées par le réseau GAPS en fonction du type de localisation (urbain, périphérie éloignée, polaire). Les limites de détections moyennes (MDL) sont marquées par une ligne marron

Les FTOHs sont les principaux PFAS retrouvés dans l'air ambiant. D'après Ellis et al. (2004), les FTOHs auraient une durée de vie de 20 jours dans l'atmosphère ce qui est suffisant pour être diffusé dans tout l'hémisphère. Les flux de FTOHs dans l'hémisphère nord ont alors été estimés de 100 à 1000t/an.

VI.2.4. Études de cas

2.4.1. En décharge

Les rejets de PFAS liés aux décharges ont été étudiés par Hamid et al. (2018), ce paragraphe résume leur conclusions.

Différents produits mis en décharge peuvent contenir des PFAS. Parmi eux se trouvent :

- les bio-solides (boues d'épuration, ect.),
- les papiers, tissus et tapis
- les matériaux de constructions
- les composés électroniques

Les PFAS sont libérés depuis les déchets jusqu'à la décharge par un processus de lixiviation biotique et abiotique (e.g. désorption). Aussi, une partie des PFAS, solubles sous leur forme anionique (e.g. PFAAs), se mélange avec les lixiviats tandis que les PFAS plus volatils (avec une faible solubilité et une haute pression vapeur) (e.g. FTOHs) se répandent dans l'atmosphère si ils ne sont pas captés par le système de récupération de gaz de la décharge.

A. Lixiviats

Les lixiviats des centres d'enfouissement étanches ou provenant des décharges aménagées sont envoyés vers les centrales de traitement des eaux (STEP). Celles-ci doivent traiter des eaux déjà chargées en PFAS et ne sont actuellement pas équipées pour traiter efficacement ce type de molécules.

De nombreux PFAS ont été retrouvés dans les lixiviats de plusieurs décharges, notamment :

- des PFAAs, dont la somme des concentration varie entre 0.1 et 10µg/L et provenant des déchets et de la dégradation des précurseurs. Les PFCAs sont les substances dominantes dans les lixiviats. Les PFAAs contenus dans les lixiviats sont majoritairement des short-chains depuis le bannissement des long-chains.
- des fluorotélomères (e.g. n:2 FTCAs, n:2 FTUCAs, n:2 FTSAs, n:3 FTCAs) dont certains sont issus de la dégradation des FTOHs
- les dérivés de sulfonamides : FASAA (e.g. EtFOSAA et N-FASAs (e.g. EtFOSE)
- des PAPs très vite dégradés en PFCAs et FTCAs

B. Rejets atmosphériques

Les décharges sont des sources non négligeables de PFAS dans l'atmosphère. En effet, la concentration dans l'air mesurée au niveau des décharges est 2 à 30 fois supérieure aux points de référence (à priori non contaminés par les PFAS). Aussi l'air ambiant des décharges contient :

- 90% de FTOHs avec 50 à 65 % de 8:2 FTOH et 40 % de 6:2 FTOH
- des sulfonamides et dérivés : FOSA, N-FOSAs, FOSEs
- des PFAAs, détectés dans les phases gazeuse et particulaire, dont du PFBA, PFHxA et du PFOA (majoritaire)

Très peu de PFOS est détecté dans l'air sûrement à cause de la sorbtion de cette substance par les déchets solides et l'efficacité du système de récupération de gaz de la décharge.

2.4.2. Contamination d'une nappe (AFFFs + STEP)

Weber et al. (2017) ont réalisé une étude sur la contamination aux PFAS d'une nappe libre. Ce site est d'une part soumis une pollution provenant d'un ancien site d'entraînement militaire dédié aux incendies. D'autre part, l'aquifère est situé sous d'anciens lits d'infiltration d'effluents de STEP riches en PFAS. Il s'agit de

deux sources de PFAS à long terme. En effet, les concentrations au droit de ces sites sont élevées malgré leur fermeture depuis 1985 et 1995 respectivement.

Le site d'entraînement militaire est la source majoritaire de PFAS. Il libère surtout des PFAAs et des FtS (en particulier du PFOS, du PFOA et du 6:2 FtS). Les lits d'infiltrations constituent également une source de PFAS mais en moindre quantité. Les eaux usées sont surtout chargées en PFOA et PFNA.

Le rejet des eaux usées ayant cessé en 1995, la persistance de concentrations élevées en PFAS à proximité du site d'épandage suggère que les PFAS sont absorbés dans les sédiments et sont lentement libérés et transportés jusqu'à la nappe. Les substances piégées dans la zone non-saturée pourraient subir des dégradations et se transformer en PFAS plus mobiles, atteignant plus facilement la nappe. Le même phénomène peut être observé au droit du site d'entraînement aux incendies. 18 à 20 ans après l'arrêt des émissions, la zone non-saturée fournit toujours des PFAS. Une estimation de la vitesse de migration du PFOS a été réalisée. D'après Weber et al. (2017), il faudrait entre 3 et 30 ans au PFOS pour traverser 17m de zone non-saturée, soit 0,57 à 5,7m/an et 15 ans pour parcourir 780m dans la nappe, soit 52m/an.

VI.3. Dégradation dans l'environnement

En général, les PFAS se dégradent en d'autres PFAS plus stables (souvent en PFAAs). Aussi, d'après Liu et Avendaño (2013), le temps de demi-vie du composé, la cinétique de dégradation, la composition et la quantité finale des produits de dégradation varient en fonction :

- de la structure chimique du précurseur, où jouent :
 - la longueur de chaîne,
 - le type de liaison chimique reliant le groupement et la chaîne perfluorée,
 - le type de groupement,
 - la taille de la substance
- des conditions environnementales :
 - le sol,
 - les micro-organismes,
 - les paramètres physico-chimiques (T°, ...)

VI.3.1. Les précurseurs

Ruan et al. (2015) proposent une liste des précurseurs majeurs liés à leur mode de production (liste non exhaustive) résumée dans le tableau ci-dessous (*Table 10*).

Précurseurs majeurs	
Fluorotélomères	n:2 FTOHs, n:2 FTIs, n:2 FTOs, n:2 FTSAs, n:2 FTSs, n:2 TBCs, n:2 PAPs (monoPAPs diPAPs), FTEO, n:2 FTACs
Dérivés de sulfonamides	N-FOSAs, N-FOSEs, SAmPAPs
Produits intermédiaires	
Fluorotélomères	n:2 FTAL, n:2 FTUAL, n:2 FTCA, n:2 FTUCA, x:3 acid, 6:2 FTUI
Sulfonamides et dérivés	FASAs, FASAAs
Précurseurs rencontrés dans les AFFFs	
Fluorotélomères	FTSaB, FTSaAm, FtBs, FtTHN, FtTAoSs
Sulfonamides et dérivés	PFASaAms, FASAs

Tableau 10: Table des précurseurs et produits intermédiaires majeurs listés par Ruan et al. (2015)

VI.3.2. Dégradation des précurseurs

3.2.1. Les fluorotélomères

A. Exemple des FTOHs

Les FTOHs peuvent provenir des rejets industriels mais aussi de la dégradation microbienne d'autre PFAS tels que le 8:2 FTS, le 8:2 TBC, les monoPAPs, les diPAPs, le 8:2 FTAC et le 8:2 FTMAC (Liu & Avendaño 2013).

Sous conditions aérobies la dégradation du 8:2 FTOH peut conduire à la formation de 8:2 FTAL, 8:2 FTUCA et 8:2 FTCA qui peuvent ensuite être transformés en composés plus stables tels que le PFOA, PFHxA, PFHpA (voir schéma en Annexe 2). La formation de PFAAs résulte de la suppression d'un ou deux perfluorocarbones ce qui suggère la partielle minéralisation de la chaîne perfluorée (Liu & Avendaño 2013).

Sous condition aérobie, le 6:2 FTOH est dégradé suivant des processus similaires au 8:2 FTOH mais montre un plus grand potentiel de défluorination et conduit à la formation de produits différents dont du PFHxA, du PFPeA, du PFBA, des 5:3, 3:3 et 4:3 acides (Liu & Avendaño 2013).

D'après Ellis et al. (2004), les FTOHs ont une durée de vie de 20 jours dans l'atmosphère, ce qui est suffisant pour être diffusé dans tout l'hémisphère. Une estimation des flux de FTOHs dans l'hémisphère nord, d'une hauteur de 100 à 1000 t/an, leur permet d'évaluer la formation de PFCA, issue de la dégradation des FTOH, à une hauteur de 1 à 100 t/an.

B. Exemple des FTSA

Lorsqu'ils sont soumis à une oxydation, les fluorotélomères d'acides sulfoniques (FTSAs) ayant une chaîne perfluorée de longueur n se transforment en PFCA ayant une chaîne perfluorée de taille inférieure ($<n$) (Buck et al. 2011). Ainsi, le 6:2 FTSA se transforme majoritairement en PFHxA mais aussi en PFBA et PFPA (Gomez-Ruiz et al. 2017). Le 6:2 FTAL peut aussi apparaître comme un produit intermédiaire lors de la dégradation. De même, le 8:2 FTSA conduit à la formation de PFOA, PFHpA, PFHxA, PFPeA.

C. Exemple du FTSaAm et du FTSaB

Houtz et al. (2013), ont identifiés le 6:2 FTSaB et le 6:2 FTSaAm, deux composants contenus dans certains AFFFs, comme les précurseurs du PFHxS et PFHxA après oxydation.

3.2.2. Dérivés de Sulfonamides

A. Exemple du N-EtFOSE

Le N-EtFOSE se dégrade très bien sous condition aérobie. Le produit majeur de dégradation est le EtFOSAA qui se transforme lui-même en EtFOSA. Des études ont montré la formation de FOSA, FOSAA et de PFOS d'une part (Rhoads et al. 2008) (Figure 8) et de PFOA d'une autre part mais cela reste à vérifier.

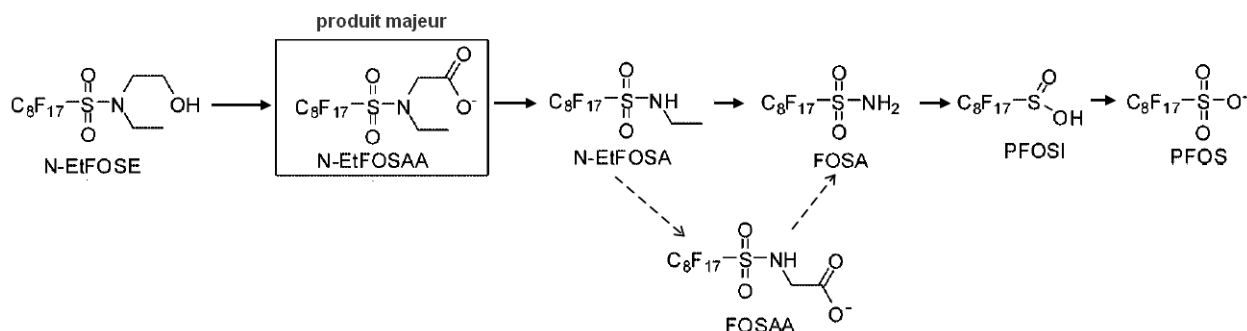


Figure 8: Schéma proposé par Rhoads et al. (2008) : dégradation du N-EtFOSE dans la boue activée

3.2.3. Les polymères

Il est primordial d'étudier la dégradation des polymères à ramifications fluorées car ils sont produits en grande quantité et peuvent conduire à la libération de nombreux PFAS. Néanmoins, d'après Liu et Avendaño (2013), les études menées à leur sujet montrent de trop grandes différences pour être interprétées.

VI.3.3. dégradation des PFAAs

Dans l'environnement, les PFAAs sont adsorbés par le substrat et ne sont pas dégradés par les microorganismes. En revanche, en laboratoire, grâce à des catalyseurs, ces substances peuvent subir une dégradation enzymatique (Liu & Avendaño 2013). Certaines peuvent également être dégradées par oxydation.

Hori et al. (2005) suggèrent que les PFCAs peuvent être dégradés par oxydation et former des PFCAs de taille inférieure (ayant une chaîne perfluorée plus courte).

VII- Détection et quantification

Il est difficile de trouver une méthode normalisée, simple pour détecter et quantifier les PFAS. La complexité de cette tâche est notamment due au fait que les PFAS regroupent un grand nombre de molécules pouvant se trouver dans différentes matrices, parfois difficiles à analyser : sédiments, eaux (surface, souterraines), sol, produits et bien de consommation, être vivants, boue, ect. Chaque méthode d'analyse est donc précédée par une étape d'extraction visant à séparer les composés de la matrice.

VII.1. Dans l'eau

VII.1.1. Extraction

Il existe différentes méthodes d'extraction permettant de séparer les PFAS du reste des composés en solution :

- L'extraction de la phase solide (SPE) (solide/liquide) est la plus répandue, elle permet d'extraire les PFAS de la phase liquide (phase mobile) en les adsorbant sur une phase solide (phase stationnaire). Celle-ci peut être réalisée grâce à l'utilisation de différents supports : supports hydrophobes à base de silice greffée octyldécyle, des supports copolymères ou des supports échangeurs d'ions (ANSES 2017 ; Coggan et al. 2019 ; Gremmel et al. 2017)
- L'extraction Liquide/Liquide (ELL), pouvant être réalisée de plusieurs manières:
 - en utilisant du MTBE, efficace pour récupérer les PFAS dotés d'une longue chaîne perfluorée (González-Barreiro et al. 2006)
 - avec la méthode VALLME (Vortex Assisted Liquid/Liquid Extraction) : séparation de la phase organique par ajout de solvant et centrifugation (Concha-Graña et al. 2018)

VII.1.2. Détection et quantification

Plusieurs méthodes sont utilisées afin de quantifier et détecter les substances individuelles parmi les PFAS, notamment :

- La LC-MS/MS : Chromatographie en phase Liquide couplée avec un Spectromètre de Masse en tandem. (voir méthode proposée par l'USEPA (2008) ou protocole de Coggan et al. (2019), valable pour 53 PFAS)
- La HPLC-MS/MS : Chromatographie en phase Liquide Haute Performance couplée avec un Spectromètre de Masse en tandem (voir protocole de Gremmel et al. (2017) , valable pour 52 PFAS)
- La LC-HRMS : La Chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse haute résolution (voir protocole (Concha-Graña et al. 2018))

Les limites de détection et de quantification pour ces deux méthodes sont résumées dans le Tableau 11.

Méthode	LC-MS/MS (après SPE)		HPLC-MS/MS (après SPE)	
	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
PFCAs	0,28-1,4	0,35-1,8	0,2-2,6	0,4-5,2
PFSAAs	0,49-1,4	0,88-1,8	0,1-0,3	0,4-1,7
PFPAAs	2,9-18	3,4-26	0,1-1,3	0,3-2,6
PFPIAs	1,2-3,1	1,5-4,0	NA	NA
PAPs	0,8-3,3	1,1-3,0	1,2-2,6	5,9-13
FTSAs	0,6-2,7	0,7-3,4	0,1-1,4	0,3-2,9
FTCA	1,4-17	3,1-21	10-51	51-102
FTUCA	1,6-3,8	2,0-3,6	0,5-3,3	2,7-6,6
FTEOC	NA	NA	3,4-8,3	17
Acids	NA	NA	1,7-22	3,3-43
FOSAs	0,76-4,0	1,0-5,0	0,9-4,4	4,4-8,8
FOSAAs	1,4-3,2	1,7-4,0	1,7-1,8	3,3-3,5
FASEs	2,9-4,9	3,7-6,2	5,5	10,6
FTOH	NA	NA	5,5-6,6	10,6-20
ADONA	0,82	1,0	NA	NA
CI-PFESA	1,1-1,3	1,4-1,7	NA	NA

Tableau 11: Table comparative des limites de détection (MDL) et de quantification (MLQ) pour deux méthodes (D'après Coggan et al. (2019) et Gremmel et al. (2017))

VII.1.3. Dosage des organo-fluorés

Il existe également des méthodes globales, permettant de quantifier le fluor total, parmi elles se trouvent :

- La méthode AOF (Adsorbable Organically bound Fluorine) permettant le dosage des composés fluorés organiques adsorbables. Cette méthode consiste en l'adsorption de composés organofluorés sur une cellule de charbon actif qui est ensuite analysée par Chromatographie Ionique à Combustion (CIC). La cellule de charbon est brûlée puis les gaz résultant sont analysés par chromatographie ionique (voir protocole proposé par : Willach et al. (2016)).
- La méthode EOF (Extractable Organic Fluorine) (Miyake et al. 2007) permettant le dosage des composés organiques fluorés extractibles par SPE.

Ces méthodes ne sont pas très précises et permettent de détecter des concentrations de l'ordre de 10ng/L F. Néanmoins, les fractions organiques récupérées peuvent également être analysées ultérieurement par LC-MS/MS.

Ces techniques ont révélé, lors de différentes études (Willach et al. 2016 ; Miyake et al. 2007), qu'un grand nombre de molécules fluorées captées dans les eaux de surface (60 à 90%) ne figuraient pas parmi les substances testées (respectivement 17 et 11 PFAs testés).

VII.1.4. Normes

Actuellement, il n'existe qu'une seule norme concernant le dosage des PFAS. Elle concerne le PFOS et le PFOA. Il s'agit de la norme ISO 25101: 2009 : Qualité de l'eau — Détermination du sulfonate de

perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) — Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés.

VII.2. Dans les matrices solides abiotiques

D'après Nakayama et al. (2019) l'analyse de matrices solides abiotiques (sédiments, sol, boue,..) est effectuée en plusieurs étapes :

1. l'échantillonnage
2. le conditionnement des échantillons
3. l'extraction visant à séparer les PFAS de la matrice
4. le nettoyage, visant à éliminer toutes autres substances (e.g. lipides)
5. l'analyse

VII.2.1. Échantillonnage et conditionnement

Lors de l'échantillonnage, la matière peut être prélevée à l'aide de différents outils (bennes d'échantillonnage en acier inoxydable, "bottom sampler", truelle, carottage, ect.) pour être ensuite placée dans des sacs en PE ou PP. Les échantillons doivent ensuite être conservés à faible température (4°C, -20°C) afin d'empêcher la volatilisation de certains composés. Avant de procéder à l'extraction, les échantillons doivent être séchés, tamisés et homogénéisés.

VII.2.2. Extraction

Dans le cas des matrices solides, il existe plusieurs méthodes d'extraction :

- l'Extraction SLE : comme pour la ELL classique, il s'agit d'une méthode permettant de récupérer les PFAS en utilisant un solvant ou un mélange adapté (e.g. MeOH, NaOH, Acétonitrile (ACN)). Elle peut être suivie d'une agitation (secouer, vortex, sonication).
- l'utilisation d'un appareil de Soxhlet permettant l'extraction de composés chimiques contenus dans une poudre par addition de solvant
- la PLE ou Extraction par liquide pressurisé : cette technique permet de faciliter les interaction solvant-matrice en augmentant la pression et la température

VII.2.3. Nettoyage

Afin d'éliminer toutes substances indésirées ayant été récupérées par le solvant (e.g. lipides), il est utile de procéder à une étape de nettoyage. Celle-ci peut être réalisée par :

- une nouvelle étape de SLE
- l'utilisation d'une capsule de SPE (e.g. ENVI-Carb®, Oasis WAX®) (voir extraction en phase aqueuse)
- IPE (Ion-Pair Extraction)

VII.2.4. Analyses

Différentes méthodes peuvent être employées afin de détecter les PFAS en fonction de leurs propriétés. Aussi, pour les composés volatils, il est recommandé d'utiliser une chromatographie à phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC-MS). En revanche pour les composés ioniques, il est possible d'utiliser les mêmes techniques que celles utilisées lors de la détection des PFAS en phase aqueuse (e.g. HLC-ESI(-)-MS/MS) ayant des limites de détection et de quantification dans les sédiments variant entre 0,001 et 1ng après une SLE et un nettoyage (Nakayama et al. 2019).

VIII- Traitement et remédiation

Dans l'environnement les PFAS se dégradent généralement en PFAAs, des substances très persistantes, non biodégradables et solubles dans l'eau. Aussi, leur grande mobilité dans les milieux aqueux ainsi que leur persistance engendre la formation de larges panaches de pollution dans les eaux souterraines. Par ailleurs, les PFAS sont caractérisés par leur stabilité chimique et thermique et présentent un caractère hydrophobe et lipophile. L'ensemble de ces propriétés rendent les PFAS résistants à de nombreuses techniques de remédiations conventionnelles.

En outre, il n'existe pas de méthode de remédiation type pour les PFAS. En cas de pollution aux PFAS il est essentiel de considérer toutes les particularités du site :

- la lithologie
- la circulation d'eau souterraines
- les variables géochimiques
- les co-contaminants
- le taux de matière organique
- les types de PFAS rencontrés et leurs quantités.

Aussi, il est parfois nécessaire de coupler plusieurs méthodes de remédiation (traitement train) afin de s'assurer de traiter toutes les substances malgré leurs propriétés différentes. En effet, les PFAS sont très nombreux et ne sont pas sensibles au mêmes types de remédiation.

D'après Ross et al. (2018), il est recommandé d'identifier, sur chaque site pollué, le/les PFAS qui présentent un risque majeur et se concentrer sur leur remédiation. Cette méthode permet notamment de limiter les coûts sur le long-terme et d'anticiper les réglementations à venir, puisque aucun PFAS n'est biodégradable. Pour appuyer cette procédure, il est essentiel de construire un modèle conceptuel robuste de la zone (CMS) afin de déterminer les chemins de pollution, les sources et les "récepteurs".

Les technologies de traitement et de destruction des PFAS sont en cours d'élaboration. La plupart des techniques de remédiations ont été étudiées pour les PFAAs et en particulier le PFOS et le PFOA. De nombreuses solutions potentielles nécessitent des études supplémentaires afin de confirmer leur efficacité et leur possible mise en œuvre à grande échelle. Aussi, les techniques présentées ici, et issues (sauf indication) d'une revue scientifique écrite par Ross et al. (2018), ne sont pas toutes opérationnelles à grande envergure.

VIII.1. Traitement de l'eau

Les traitements actuels utilisés dans les STEP (e.g. ozonation, oxydation avancée) sont inefficaces pour traiter les PFAAs contenus dans les eaux usées. Dans certains cas, les teneurs en PFAAs en sortie de STEP sont plus importantes qu'en entrée suite à la dégradation de précurseurs.

Les technologies de remédiation ont été classées en fonction de leur praticité et de leur stade de développement par Ross et al. (2018) (Figure 9).

PFAS Treatment Technologies for Water

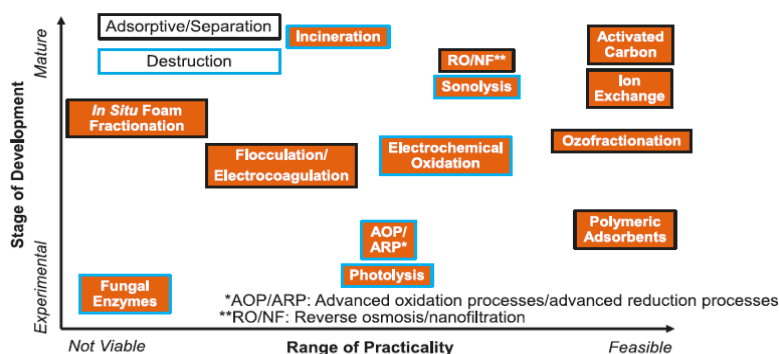


Figure 9: Méthodes de traitement des PFAS dans l'eau, Ross et al. (2018)

VIII.1.1. Par adsorption

L'adsorption se traduit par la fixation de molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant) par des liaisons faibles (e.g. liaison de Van der Waals, London). Il s'agit d'un phénomène réversible qui ne modifie pas la structure de l'adsorbant.

1.1.1. CAG

Le charbon actif en grains (CAG ou GAC), issu de la carbonisation de minéraux (marnes) ou de végétaux, est utilisé pour filtrer l'eau et est disposé sous forme de lits. Lors du processus, les micropolluants contenus dans l'eau sont fixés à la surface des grains grâce au phénomène d'adsorption. Cette technologie peut être adaptée afin de répondre au mieux aux besoins de remédiation en faisant varier les propriétés du CAG (granulométrie, friabilité, surface spécifique, matière première, ect.) ou en modifiant la disposition des lits de filtration (simple, en série, mobiles).

La CAG est, à ce jour, la méthode la plus adaptée au traitement des PFAAs et de certains précurseurs (i.e. FASAs, fluorotélomères, et autres composés présents dans les AFFFs) dans l'eau (Xiao et al. 2017). Néanmoins son efficacité varie en fonction :

- de la longueur de chaîne des PFAAs : les PFAAs à chaîne courte ou short-chains (e.g. PFBA, PFBS, PFPeA, ...), les plus hydrophiles, ne sont pas retenus par le CAG. Plus la longueur de la chaîne diminue, moins le traitement est efficace (Eschauzier et al. 2012)
- du degré de ramification : les isomères du PFOS et PFOA ramifiés sont moins absorbés que leurs homologues linéaires ;
- de la durée de vie des filtres de CAG : les filtres plus récents fonctionnent mieux (<9 mois d'utilisation) (Eschauzier et al. 2012 ; Rahman et al. 2014);
- de la présence de matière organique ou d'autres substances susceptibles de s'absorber sur le CAG et de compromettre l'efficacité du traitement des PFAS.

Des différences ont été observées au sein même des long-chains PFAAs. D'après Eschauzier et al. (2012) le PFOA, PFNA et PFHxS nécessitent plus d'étapes de filtration (2 étapes) que le PFOS (1 étape) pour pouvoir observer une décroissance significative de leurs concentrations. De plus, bien que le PFDA, le PFNA, le PFOS et le PFHxS soient complètement éliminés par les deux filtration successives au GAC, 50% du PFOA subsiste. De même, Xiao et al. (2017) ont montré que le traitement de l'eau par CAG induit une décroissance de concentration moindre sur les short-chains et les précurseurs et ne fonctionne pas pour le PFPeA.

Une fois saturés, les filtres de charbon doivent être réactivés par traitement thermique. Aussi, il faut veiller à ce que tous les PFAS retenus soient éliminés. En effet les propriétés des PFAS varient et leur destruction nécessite des températures élevées.

L'avantage principal de la CAG est qu'elle est applicable à différentes échelles (municipales, habitations individuelles, ...). Néanmoins, les coûts liés à la régénération et au remplacement du charbon sont élevés. Le charbon actif en poudre (CAP ou PAC) peut apparaître comme une alternative lors de laquelle le charbon n'est pas réactivé.

1.1.2. Résines échangeuses d'ions (IXs)

Il existe deux types de résines :

- les résines échangeuses d'ions, constituées d'un polymère faisant office de squelette et d'un radical chargé. Ces groupes peuvent être échangés avec des composés organiques de même signe (e.g. PFOS ionique)
- les résines non-échangeuses d'ions, possédant également une structure polymérique synthétique mais n'étant pas dotées de groupement fonctionnel chargé. Cette résine retient les composés organiques en utilisant les liaisons de Van der Waals (entre le polymère et le polluant) ou les propriétés

hydrophobes des substances (un composé hydrophobe se place préférentiellement à l'interface solide/eau et est ainsi fixé dans les pores de la résine)(Senevirathna 2010).

L'efficacité des résines échangeuses d'ions a été démontrée sur les PFAAs (PFAS anioniques). Néanmoins, les résines d'échanges non-ioniques sont moins efficaces pour les short-chains dû à leur hydrophilie. Comme pour la CAG, la présence de co-polluants peut induire une compétition dans l'adsorption et réduire la rétention des PFAS. Néanmoins, cette technologie présente de plus grandes capacités d'adsorption et est plus écologique que la CAG mais elle est plus chère et plus chronophage. Elle peut être utilisée en complément de la CAG.

Des recherches complémentaires doivent être conduites quant à la remédiation des PFAS cationiques et zwitterioniques.

1.1.3. Autres absorbants

L'alternative la plus prometteuse est l'Osorb, une structure polymérique constituée de silicates développée par ABS materials. Il s'agit d'une maille d'alkosilicanes dont le volume augmente en absorbant les composés organiques. Une fois saturé l'Osorb peut être régénéré par rinçage au méthanol. Cette technologie, testée en laboratoire uniquement, s'est révélée efficace pour traiter le PFOA, le PFOS et le PFBA avec un taux de remédiation supérieur au CAG pour le PFBA.

VIII.1.2. Par séparation

1.2.1. Osmose inversée et Nanofiltration

L'osmose inverse (ou RO) est un système doté d'une membrane semi-perméable qui laisse passer l'eau mais retient les matières dissoutes. Afin de contrer le phénomène osmotique, selon lequel l'eau migre du compartiment le moins pollué vers le plus pollué afin d'équilibrer les concentrations en contaminants, une pression est appliquée sur le compartiment pollué afin de forcer le sens d'écoulement. L'eau contaminée est ainsi forcée de passer à travers le filtre. À la fin de l'opération, il reste une solution très concentrée en polluants nécessitant un traitement plus approfondi.

La nanofiltration (NF) est une technique permettant de séparer les molécules en fonction de leur taille. Ainsi les micropolluants organiques sont retenus par le filtre.

La nanofiltration et l'osmose inverse se sont révélées efficaces pour en laboratoire pour enlever les PFAAs quelque soit la longueur de chaîne (Water Research Foundation 2016). Ces méthodes restent néanmoins coûteuses, difficiles à adapter pour l'eau souterraine et requièrent un traitement massif des déchets.

VIII.1.3. Procédés d'Oxydation Avancée

Les Procédés d'oxydation avancée (AOP) sont amplement employés dans le traitement des eaux et reposent sur la formation de radicaux. Le plus utilisé est le radical d'hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) un oxydant très puissant ($E^\circ=2.33\text{V}$). Celui-ci interagit avec les liaisons C-H des composés organiques et capte l'atome d'hydrogène pour former de l'eau (Zaviska et al. 2009; Schaefer et al. 2017).

1.3.1. Sonolyse

La sonolyse est un processus d'oxydo-réduction avancé (AOP) qui utilise les ondes sonore à des fréquences comprises entre 20 et 1 100kHz. Une fois dans l'eau, ces ondes sonores induisent des variations locales de pressions entraînant le phénomène de cavitation. Les dépressions permettent le passage de l'eau à l'état gazeux formant ainsi des bulles. Lorsque celles-ci éclatent, elles libèrent de l'énergie sous forme de chaleur (5 000K) et induisent la décomposition thermique des molécules d'eau qui génèrent des radicaux d'hydroxyles ($\bullet\text{OH}$).

L'énergie thermique libérée par explosion des bulles de cavitation engendre la décomposition des PFAS en constituants inorganiques (F, CO₂, SO₄²⁻, CO ect.).

D'après Fernandez et al. (2016), pour un même temps d'exposition aux ondes, la sonolyse est plus efficace sur les long-chains PFAAs et est moins efficace sur les short-chains et sur les précurseurs (FTS, PFESA) moins hydrophobes. En effet, les PFAS présentant des propriétés tensioactives et une faible pression vapeur (e.g. PFCAs et PFSA à longue chaîne) se placent à l'interface liquide-gaz et sont ainsi dégradées efficacement par pyrolyse (décomposition thermique en absence d'oxygène).

La fréquence utilisée pour les ondes sonores influence l'énergie libérée par les bulles de cavitation. Les hautes fréquences sont associées aux bulles de faibles énergies, de petites tailles tandis que les basses fréquences génèrent de plus grandes bulles de plus haute énergie mais en moindre quantité (Ross et al. 2018). Rodriguez-Freire et al. (2016) ont démontré que la défluoration est plus grande lorsque la fréquence augmente et que le nombre de bulles est important.

L'expérience conduite par Rodriguez-Freire et al. (2016) a été réalisée dans un réacteur de 12L et a montré des taux de défluoration variant entre 34 et 45% après 3h.

L'avantage de cette méthode est son coût énergétique faible 0,1-0,3kWh/L (Ross et al. 2018). Par ailleurs, contrairement aux méthodes conventionnelles (CAG, IXs,...), cette technologie ne nécessite pas la combustion des déchets (Fernandez et al. 2016).

1.3.2. Électrolyse

L'électrolyse est un processus de dégradation chimique (AOP) sous l'effet d'un courant électrique. Deux électrodes (anode et cathode), sont reliées à un générateur et plongées dans un électrolyte (solution ionique). L'anode est reliée à la borne positive du générateur. Il s'agit d'un site accepteur d'électrons où se produisent des réactions d'oxydation. Au contraire, la cathode, reliée à la borne négative du générateur, cède des électrons par réduction. Au contact de l'anode, l'eau se décompose en radicaux d'hydroxyles ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$). Les électrodes utilisées peuvent être constituées de BDD ou d'oxydes (PbO₂, SnO₂, RuO₂, TiO₂) (Trojanowicz et al. 2018)

Gomez-Ruiz et al. (2017) ont traité une eau industrielle chargée en PFAS ($\Sigma\text{PFAS}=1642\mu\text{g/L}$) par oxydation électrochimique dans une STEP en utilisant une anode en BDD. L'eau était très chargée en fluorotélomères (6:2 FTAB, 6:2 FTSA) mais contenait également des PFCAs (PFBA, PFPeA, PFHxA et PFHpA). L'énergie nécessaire à l'élimination des PFAS varie en fonction du taux de remédiation attendu. Un traitement de 10h, utilisant 256kWh/m³ a permis l'élimination de 99,74% des PFAS. Tandis qu'un traitement de 6h, nécessitant 153kWh/m³ a permis la suppression de 98% des PFAS. Il s'agit d'un procédé très énergivore et onéreux. Aussi, une diminution de la consommation d'énergie est requise avant de pouvoir l'appliquer à grande échelle. Une solution pourrait être le pré-traitement des PFAS à la source (Annexe 3).

1.3.3. Procédés photochimiques

Les procédés photochimiques se traduisent simplement par la dégradation de composés à l'aide de la lumière. L'énergie lumineuse est utilisée pour dégrader l'eau ou un adjuvant (semi-conducteur, ion) qui forme des radicaux. Ces derniers initient l'oxydation des substances organiques présentes dans l'eau.

L'efficacité des traitements photochimiques sur les PFCAs a notamment été testée en présence de l'ion persulfate (S₂O₈²⁻) (Hori et al. 2005) et du dioxyde de titane (TiO₂) (Trojanowicz et al. 2018). Il s'avère que la décomposition des PFCAs par photolyse engendre la formation de short-chains PFCAs qui augmentent le temps de réaction.

Par exemple, Hori et al. (2005) ont étudié la décomposition des PFCA en utilisant 50mmol/L d'ion persulfate. Les 1.35mmol de PFOA présents dans l'eau ont été totalement décomposés par photolyse en étant exposé pendant 4h sous une lampe xenon-mercure de 200W. Après 4h d'exposition, du dioxyde de carbone (CO₂), du fluor (F⁻) ainsi que des PFCA à chaîne courte ()ont été retrouvés.

VIII.2. Traitement du sol

Les technologies de remédiation du sol ont été classées en fonction de leur praticité (mise en œuvre) et de leur stade de développement par Ross et al. (2018) (Figure 10).

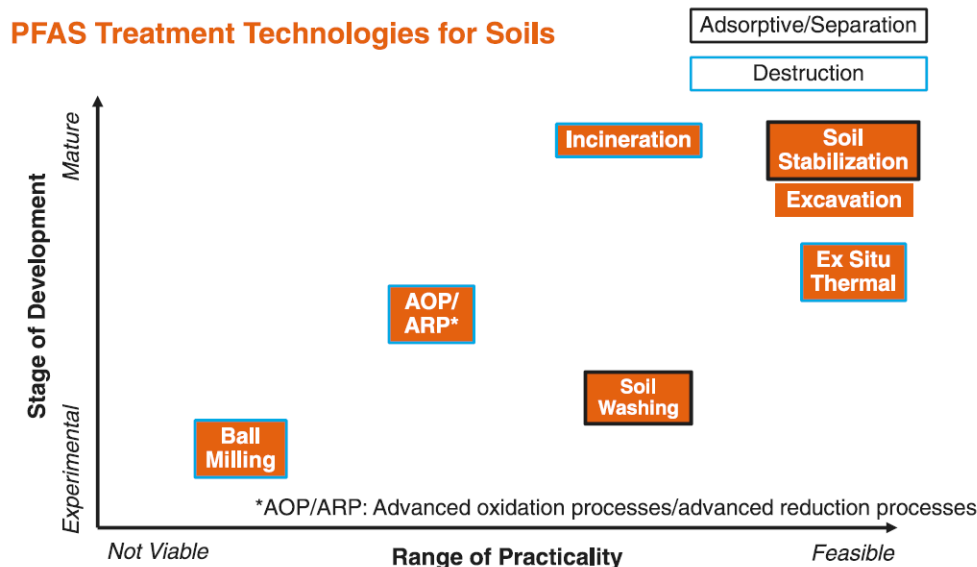


Figure 10: Classification des méthodes de traitement des PFAS dans le sol en fonction de leur praticité et de leur stade de développement, Ross et al. (2018)

VIII.2.1. Méthodes conventionnelles

Plusieurs méthodes traditionnelles peuvent, en théorie, être applicables aux sites contaminés par les PFAS (Ross et al. 2018) :

- l'excavation suivie d'une mise en décharge : peut être réalisée pour les sols des sites sources de PFAS (e.g. Sites d'entraînement aux incendies) néanmoins, au vu de la haute persistance des PFAS et du manque de technologies adéquates pour le traitement des lixiviats cette solution n'est pas viable sur le long terme
- l'excavation suivie d'un traitement thermique : afin de détruire les PFAS ces sols doivent être brûlés à très haute température (>1 100°C) ce qui peut se révéler très onéreux dans certains cas
- le recouvrement du sol et le suivi des infiltrations : certains sols pollués (in-situ) ou bacs de sols excavés sont parfois recouvert de sol (propre) afin de limiter l'infiltration et le lessivage jusqu'à la nappe. Cette technique requiert un suivi sur le long terme et, comme la mise en décharge, ne semble pas viable vis à vis de la persistance des PFAS.
- « Soil Washing » ou lessivage ex-situ : lessivage des sols pollués et récupération des lixiviats enrichis en PFAS. Cette technique semble utile pour limiter la concentration de PFAS dans une zone contaminée néanmoins le traitement des particules fines et des lixiviats reste encore complexe et onéreux.

VIII.2.2. Méthodes en développement

D'autres méthodes ont été envisagées pour traiter les PFAS. Aucune n'est encore applicable sur le terrain mais la recherche se poursuit.

- Le processus de stabilisation évoqué par Ross et al. (2018) consiste à mélanger le sol pollué in-situ avec un absorbant (e.g. charbon actif, des argiles organiquement modifiées, mélanges de charbon actif, argiles et hydroxydes d'aluminium, et autres matériaux en développement). Les polluants, notamment les PFAS, se fixent sur l'absorbant et ne sont pas lessivés vers la nappe. Cependant, avant de pouvoir présenter cette technique comme efficace pour le traitement des PFAS, il est nécessaire de la tester sur le long terme pour des cas de pollution sévère. Cette technique est en cours de validation.
- La désorption thermique consiste à placer le sol excavé dans un four et le soumettre à de fortes températures (500-600°C) afin de permettre la volatilisation des polluants, de les récupérer et de les brûler à une température supérieure (>1000°C). Cette technique semble toutefois perdre en efficacité dans le cas de fortes pollutions et n'est peut-être pas applicable pour certains précurseurs (température insuffisante pour permettre la volatilisation).
- Le générateur d'énergie vapeur (ou VEG) : le sol est excavé, placé dans une cuve ex-situ puis traité à la vapeur à une température de 1100°C pour détruire les PFAS. Lors du processus, la chaleur supplémentaire est créée en brûlant du gaz synthétique engendré par la dégradation des matériaux. Cette technique doit être testée à petite échelle afin de confirmer son efficacité. A priori, cette technique est limitée aux actions de faible envergure.
- Le broyage est effectué par des billes en acier inoxydable de 5 à 10 mm de diamètre. Ce processus entraîne par contact répété du sol avec les billes en rotation, une élévation de la température au sein de la phase solide. Dans certains procédés de broyage, un adjuvant (KOH, CaO, SiO₂, NaOH) est ajouté afin de faciliter la genèse de radical d'hydroxyle qui initie la dégradation chimique. Zang et al. ont confirmé la dégradation de 95 % du PFOS et du PFOA suite à un broyage de 6h. Il est désormais nécessaire d'étudier les échelles d'application du dispositif et de constater la viabilité de cette technique vis-à-vis du traitement thermique classique.
- Faisceau d'électron haute-énergie (eBeam) : cette technique est principalement utilisée pour la pasteurisation et la stérilisation. Dans le domaine des sites et sols pollués, ce processus est employé pour désinfecter les boues d'épuration, traiter les sols pollués par les hydrocarbures, dépolluer les liquides riches en composés organiques volatils et semi-volatils. Lorsque l'eau est soumise au eBeam, des espèces réductrices fortes (radicaux •H) et oxydantes fortes (radicaux •OH) sont formées. Ceci permet de lancer des réactions d'oxydo-réduction avancées (AOP). Certaines études (Wang et al. 2016) ; (Ma et al. 2017) ont démontré la défluoruration du PFOS et du PFOA par eBeam. Le traitement du PFOA semble compromis en présence d'oxygène, son élimination par eBeam requiert un prétraitement destiné à enlever l'oxygène dissout (Wang et al. 2016). Cette technique est intéressante car elle ne produit pas de déchets secondaires et ne nécessite pas l'ajout de réactifs.

VIII.2.3. Méthodes biologiques

Il est important de dissocier deux mécanismes de transformation biologiques :

- Biotransformation : "Mécanisme de détoxification par lequel un polluant est chimiquement modifié et généralement dégradé par un organisme." (définition d'après actu-environnement).
- Biodégradation : Elle se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique sous l'action des microorganismes aérobies et anaérobies. Elle résulte en la minéralisation du carbone en CO₂ et l'obtention de métabolites de faible poids moléculaire (e.g. H₂O, NH₃, F).

D'après Ross et al. (2018), la biodégradation des PFAS, telle quelle est définie ci-dessus, n'a pas été démontrée. Néanmoins une biotransformation des PFAS peut avoir lieu s'il y a un atome d'hydrogène sur le carbone adjacent à la chaîne perfluorée. En effet, la liaison C-F est très forte et difficile à rompre. En outre, les microorganismes n'ont pas eu le temps d'évoluer pour dégrader les PFAS puisqu'il y a très peu d'organofluorés dans la nature pour stimuler leur évolution. Les organofluorés naturels proviennent pour la plupart des volcans et n'appartiennent pas au groupe des PFAS.

Différents traitements biologiques ont été testés :

- les traitements enzymatiques : réalisés en laboratoire, ils sont jugés trop lents (nécessitent plus de 5 mois de traitement) et ont un rendement trop faible. Par ailleurs il dégradent le PFOA, certains précurseurs (FTOH) mais n'ont aucune action sur le PFOS.
- la phytoremédiation : les PFAAs s'accumulent dans les plantes (Blaine et al. 2014) mais beaucoup moins que les métaux.

VIII.3. Traitement de nappe *in-situ*

En cas de pollution d'une nappe phréatique, l'injection de charbon actif par fracturation est envisageable. Le charbon absorbe et dégrade (dans certains cas) les polluants (e.g. hydrocarbures, organo-chlorés)(USEPA 2018).

Néanmoins cette technique n'est pas applicable sur tous les sites et présente quelques limites :

- comme le CAG, son efficacité est moindre sur les short-chains PFAAs
- l'absence de biodégradation des PFAAs implique qu'une fois saturé le charbon peut devenir une source de PFAAs
- la quantité injectée est limitée par l'espace poreux de l'aquifère.

Conclusion

Ces vingt dernières années ont vu la progression fulgurante des recherches sur les PFAS. Néanmoins, il reste encore beaucoup de sujets à approfondir.

En effet, la plupart des études conduites sont centrées autour des PFAAs, tels que le PFOS et le PFOA qui ont été les premiers à alarmer la communauté scientifique. Aussi, ces substances ont été reconnues en tant que polluants persistants, toxiques, bioaccumulables et bioamplifiables. Ces découvertes ont conduit à l'instauration de restrictions quant à l'usage et la production de certains composés. Il s'agit principalement du PFOS, de ses précurseurs ainsi que d'autres PFASs à longue chaîne. Toutefois, les PFAAs sont d'ores et déjà largement distribués dans l'environnement où ils persistent et prolifèrent en raison de la dégradation de leur nombreux précurseurs, d'autres PFAS, eux aussi omniprésents dans l'environnement. De plus, le bannissement des PFASs à longue chaîne entraîne l'exploitation de substances de substitution appartenant elles aussi aux PFAS. Par conséquent, certains précurseurs et, plus récemment, quelques composés de substitution sont l'objet de projets de recherche. Toutefois, l'ampleur des connaissances rassemblées à leur sujet reste faible comparée à celle des PFAAs.

Par ailleurs, les PFAS rassemblent un grand nombre de substances présentant des propriétés diverses et variables. En effet, plus de 4 730 molécules ont été répertoriées. De ce fait, dans le cas d'une pollution, il est difficile de déterminer quelles sont les substances à analyser. Néanmoins, il a été démontré qu'après plusieurs pré-traitements, plus d'une cinquantaine de PFAS différents pouvaient être détectés et identifiés par chromatographie liquide lorsqu'elle est couplée à un spectromètre de masse en tandem.

Enfin, la grande diversité des PFAS ainsi que la stabilité des produits finaux (PFAAs) de leur dégradation, rendent leur traitement complexe. Aussi, d'après les recherches bibliographiques entreprises, il n'existe actuellement aucune technique de remédiation viable et efficace pour traiter ces composés.

Bien que toutes les thématiques demandées soient traitées, cette synthèse bibliographique est à prendre avec précaution. En effet, l'étude des PFAS est un sujet très vaste qui a été examiné pendant une période limitée. Aussi, les recherches bibliographiques sur le traitement et la dégradation des PFAS dans l'environnement méritent d'être approfondies. De même, il est primordial d'établir une démarche de veille réglementaire à propos de ces substances.

Finalement, ce stage m'a permis d'entrevoir le monde de la recherche et de saisir les enjeux d'une étude bibliographique. Il m'a également permis de constater à quel point il est difficile de soumettre une réglementation vis à vis de certains polluants. J'ai grandement apprécié travailler sur les PFAS et j'estime avoir beaucoup appris autant sur ces substances que sur les techniques de dépollution existantes.

Bibliographie

- Abbott, B. D.; Wolf, C. J.; Schmid, J. E.; Das, K. P.; Zehr, R. D.; Helfant, L.; Nakayama, S.; Lindstrom, A. B.; Strynar, M. J. and Lau, C. (2007). Perfluorooctanoic Acid–Induced Developmental Toxicity in the Mouse is Dependent on Expression of Peroxisome Proliferator–Activated Receptor- α . *Toxicological Sciences*, 2007, 98, 571-581.
- Ahrens, L. and Bundschuh, M. (2014). Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33, 1921-1929.
- Ahrens, L.; Taniyasu, S.; Yeung, L. W.; Yamashita, N.; Lam, P. K. and Ebinghaus, R. (2010). Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan. *Chemosphere*, 2010, 79, 266 - 272.
- Andersen, C. S.; Fei, C.; Gamborg, M.; Nohr, E. A.; Sørensen, T. I. A. and Olsen, J. (2010). Prenatal Exposures to Perfluorinated Chemicals and Anthropometric Measures in Infancy. *American Journal of Epidemiology*, 2010, 172, 1230-1237.
- ANSES (2017). *AVIS de l'ANSES relatif à l'évaluation des risques sanitaires d'alkyls per- et polyfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine*, .
- Barry, V.; Winkquist, A. and Steenland, K. (2013). Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Exposures and Incident Cancers among Adults Living Near a Chemical Plant. *Environmental Health Perspectives*, 2013, 121, 1313-1318.
- Bégué, J.-P. and Bonnet-Delphon, D. Editions, C. N. R. S. (Ed.), 2005. *Chimie bioorganique et médicinale du fluor*. EDP Sciences, .
- Blaine, A. C.; Rich, C. D.; Sedlacko, E. M.; Hyland, K. C.; Stushnoff, C.; Dickenson, E. R. V. and Higgins, C. P. (2014). Perfluoroalkyl Acid Uptake in Lettuce (*Lactuca sativa*) and Strawberry (*Fragaria ananassa*) Irrigated with Reclaimed Water. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48, 14361-14368.
- Bogdanska, J.; Borg, D.; Sundström, M.; Bergström, U.; Halldin, K.; Abedi-Valugerdi, M.; Bergman, Å.; Nelson, B.; DePierre, J. and Nobel, S. (2011). Tissue distribution of 35S-labelled perfluorooctane sulfonate in adult mice after oral exposure to a low environmentally relevant dose or a high experimental dose. *Toxicology*, 2011, 284, 54 - 62.
- Bonefeld-Jorgensen, E. C.; Long, M.; Bossi, R.; Ayotte, P.; Asmund, G.; Krüger, T.; Ghisari, M.; Mulvad, G.; Kern, P.; Nzulumiki, P. and Dewailly, E. (2011). Perfluorinated compounds are related to breast cancer risk in greenlandic inuit: A case control study. *Environmental Health*, 2011, 10, 88.
- Borg, D.; Bogdanska, J.; Sundström, M.; Nobel, S.; Håkansson, H.; Bergman, Å.; DePierre, J.; Halldin, K. and Bergström, U. (2010). Tissue distribution of 35S-labelled perfluorooctane sulfonate (PFOS) in C57Bl/6 mice following late gestational exposure. *Reproductive Toxicology*, 2010, 30, 558 - 565.
- Borges, T.; Robertson, L. W.; Peterson, R. E. and Glauert, H. P. (1992). Dose-related effects of perfluorodecanoic acid on growth, feed intake and hepatic peroxisomal β -oxidation. *Archives of Toxicology*, 1992, 66, 18-22.
- Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; de Voogt, P.; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A. and van Leeuwenk, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7, 513-541.
- Butenhoff, J. L.; Bjork, J. A.; Chang, S.-C.; Ehresman, D. J.; Parker, G. A.; Das, K.; Lau, C.; Lieder, P. H.; van Otterdijk, F. M. and Wallace, K. B. (2012a). Toxicological evaluation of ammonium perfluorobutyrate in rats: Twenty-eight-day and ninety-day oral gavage studies. *Reproductive Toxicology*, 2012a, 33, 513 - 530.
- Butenhoff, J. L.; Chang, S.-C.; Olsen, G. W. and Thomford, P. J. (2012b). Chronic dietary toxicity and carcinogenicity study with potassium perfluorooctanesulfonate in Sprague Dawley rats. *Toxicology*, 2012b, 293, 1 - 15.
- Butenhoff, J. L.; Ehresman, D. J.; Chang, S.-C.; Parker, G. A. and Stump, D. G. (2009). Gestational and lactational exposure to potassium perfluorooctanesulfonate (K+PFOS) in rats: Developmental neurotoxicity. *Reproductive Toxicology*, 2009, 27, 319 - 330.
- Chen, M.-H.; Ha, E.-H.; Wen, T.-W.; Su, Y.-N.; Lien, G.-W.; Chen, C.-Y.; Chen, P.-C. and Hsieh, W.-S. (2012). Perfluorinated Compounds in Umbilical Cord Blood and Adverse Birth Outcomes. *PLOS ONE*, 2012, 7, 1-8.

- Coggan, T. L.; Anumol, T.; Pyke, J.; Shimeta, J. and Clarke, B. O. (2019). A single analytical method for the determination of 53 legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, ..
- Concha-Graña, E.; Fernández-Martínez, G.; López-Mahía, P.; Prada-Rodríguez, D. and Muniategui-Lorenzo, S. (2018). Fast and sensitive determination of per- and polyfluoroalkyl substances in seawater. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1555, 62 - 73.
- CONTAM, E.; Knutsen, H. K.; Alexander, J.; Barregård, L.; Bignami, M.; Brüschweiler, B.; Ceccatelli, S.; Cottrill, B.; Dinovi, M.; Edler, L.; Grasl-Kraupp, B.; Hogstrand, C.; Hoogenboom, L. (R.); Nebbia, C. S.; Oswald, I. P.; Petersen, A.; Rose, M.; Roudot, A.; Vleminckx, C.; Vollmer, G.; Wallace, H.; Bodin, L.; Cravedi, J.; Ingi, T.; Line, H.; Haug, S.; Johansson, N.; van Loveren, H.; Gergelova, P.; Mackay, K.; Levorato, S.; van Manen, M. and Schwerdtl, T. (2018). Scientific opinion on the risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. *EFSA Journal*, 2018, 16, 284.
- Cousins, I. T.; Ng, C. A.; Wang, Z. and Scheringer, M. (2019). Why is high persistence alone a major cause of concern?. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2019, 21, 781-792.
- Cui, Y.; Lv, S.; Liu, J.; Nie, S.; Chen, J.; Dong, Q.; Huang, C. and Yang, D. (2017). Chronic perfluorooctanesulfonic acid exposure disrupts lipid metabolism in zebrafish. *Human & Experimental Toxicology*, 2017, 36, 207-217.
- Das, K. P.; Wood, C. R.; Lin, M. T.; Starkov, A. A.; Lau, C.; Wallace, K. B.; Corton, J. C. and Abbott, B. D. (2017). Perfluoroalkyl acids-induced liver steatosis: Effects on genes controlling lipid homeostasis. *Toxicology*, 2017, 378, 37 - 52.
- DeWitt, J. C.; Copeland, C. B.; Strynar, M. J. and Luebke, R. W. (2008). Perfluorooctanoic Acid-Induced Immunomodulation in Adult C57BL/6J or C57BL/6N Female Mice. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116, 644-650.
- Domingo, J. L. and Nadal, M. (2017). Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Food and Human Dietary Intake: A Review of the Recent Scientific Literature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65, 533-543.
- Ellis, D. A.; Martin, J. W.; De Silva, A. O.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Sulbaek Andersen, M. P. and Wallington, T. J. (2004). Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38, 3316-3321.
- Eschauzier, C.; Beerendonk, E.; Scholte-Veenendaal, P. and De Voogt, P. (2012). Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46, 1708-1715.
- Fei, C.; McLaughlin, J. K.; Lipworth, L. and Olsen, J. (2009). Maternal levels of perfluorinated chemicals and subfecundity. *Human Reproduction*, 2009, 24, 1200-1205.
- Fernandez, N. A.; Rodriguez-Freire, L.; Keswani, M. and Sierra-Alvarez, R. (2016). Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2016, 2, 975-983.
- Gawor, A.; Shunthirasingham, C.; Hayward, S. J.; Lei, Y. D.; Gouin, T.; Mmereki, B. T.; Masamba, W.; Ruepert, C.; Castillo, L. E.; Shoeib, M.; Lee, S. C.; Harner, T. and Wania, F. (2014). Neutral polyfluoroalkyl substances in the global Atmosphere. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2014, 16, 404-413.
- Gomez-Ruiz, B.; Gómez-Lavín, S.; Diban, N.; Boiteux, V.; Colin, A.; Dauchy, X. and Urtiaga, A. (2017). Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322, 196 - 204.
- González-Barreiro, C.; Martínez-Carballo, E.; Sitka, A.; Scharf, S. and Gans, O. (2006). Method optimization for determination of selected perfluorinated alkylated substances in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386, 2123-2132.
- Grandjean, P. and Budtz-Jørgensen, E. (2013). Immunotoxicity of perfluorinated alkylates: calculation of benchmark doses based on serum concentrations in children. *Environmental Health*, 2013, 12, 35.
- Gremmel, C.; Frömel, T. and Knepper, T. P. (2017). HPLC--MS/MS methods for the determination of 52 perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in aqueous samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409, 1643-1655.

- Guruge, K. S.; Hikono, H.; Shimada, N.; Murakami, K.; Hasegawa, J.; Yeung, L. W.; Yamanaka, N. and Yamashita, N. (2009). Effect of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on influenza A virus-induced mortality in female B6C3F1 mice. *The Journal of Toxicological Sciences*, 2009, 34, 687-691.
- Hamid, H.; Li, L. Y. and Grace, J. R. (2018). Review of the fate and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills. *Environmental Pollution*, 2018, 235, 74-84.
- HEPA (2018). *PFAS National Environmental Management Plan*, .
- Higgins, C. P. and Luthy, R. G. (2006). Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40, 7251-7256.
- Hori, H.; Yamamoto, A.; Hayakawa, E.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Kutsuna, S.; Kiatagawa, H. and Arakawa, R. (2005). Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorocarboxylic Acids by Use of Persulfate as a Photochemical Oxidant. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39, 2383-2388.
- Houde, M.; Czub, G.; Small, J. M.; Backus, S.; Wang, X.; Alae, M. and Muir, D. C. (2008). Fractionation and Bioaccumulation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Isomers in a Lake Ontario Food Web. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42, 9397-9403.
- Houde, M.; Martin, J. W.; Letcher, R. J.; Solomon, K. R. and Muir, D. C. G. (2006). Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40, 3463-3473.
- Houtz, E. F.; Higgins, C. P.; Field, J. A. and Sedlak, D. L. (2013). Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47, 8187-8195.
- Johansson, J. H.; Salter, M. E.; Acosta Navarro, J. C.; Leck, C.; Nilsson, E. D. and Cousins, I. T. (2019). Global transport of perfluoroalkyl acids via sea spray aerosol. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2019, 21, 635-649.
- Kaboré, H. A.; Duy, S. V.; Munoz, G.; Méité, L.; Desrosiers, M.; Liu, J.; Sory, T. K. and Sauvé, S. (2018). Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. *Science of The Total Environment*, 2018, 616-617, 1089-1100.
- Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz, J.; Fillmann, G.; Kumar, K. S.; Loganathan, B. G.; Mohd, M. A.; Olivero, J.; Wouwe, N. V.; Yang, J. H. and Aldous, K. M. (2004). Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38, 4489-4495.
- KEMI (2015). *Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives : report from a government assignment*, .
- Land, M.; de Wit, C. A.; Bignert, A.; Cousins, I. T.; Herzke, D.; Johansson, J. H. and Martin, J. W. (2018). What is the effect of phasing out long-chain per- and polyfluoroalkyl substances on the concentrations of perfluoroalkyl acids and their precursors in the environment? A systematic review. *Environmental Evidence*, 2018, 7, 4.
- Liu, G.; Dhana, K.; Furtado, J. D.; Rood, J.; Zong, G.; Liang, L.; Qi, L.; Bray, G. A.; DeJonge, L.; Coull, B.; Grandjean, P. and Sun, Q. (2018). Perfluoroalkyl substances and changes in body weight and resting metabolic rate in response to weight-loss diets: A prospective study. *PLOS Medicine*, 2018, 15, 1-21.
- Liu, J. and Avendaño, S. M. (2013). Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International*, 2013, 61, 98 - 114.
- Ma, S.-H.; Wu, M.-H.; Tang, L.; Sun, R.; Zang, C.; Xiang, J.-J.; Yang, X.-X.; Li, X. and Xu, G. (2017). EB degradation of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in aqueous solution. *Nuclear Science and Techniques*, 2017, 28, 137.
- Martin, J. W.; Asher, B. J.; Beesoon, S.; Benskin, J. P. and Ross, M. S. (2010). PFOS or PreFOS? Are perfluorooctane sulfonate precursors (PreFOS) important determinants of human and environmental perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure?. *J. Environ. Monit.*, 2010, 12, 1979-2004.
- McMurdo, C. J.; Ellis, D. A.; Webster, E.; Butler, J.; Christensen, R. D. and Reid, L. K. (2008). Aerosol Enrichment of the Surfactant PFO and Mediation of the Water–Air Transport of Gaseous PFOA. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42, 3969-3974.
- Miyake, Y.; Yamashita, N.; Rostkowski, P.; So, M. K.; Taniyasu, S.; Lam, P. K. and 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*, 2007, 1143, 98 - 104.

- Nakayama, S. F.; Yoshikane, M.; Onoda, Y.; Nishihama, Y.; Iwai-Shimada, M.; Takagi, M.; Kobayashi, Y. and Isobe, T. (2019). Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, ,.
- Nelson, D. L.; Frazier, D. E.; Ericson, J. E.; Tarr, M. J. and Mathes, L. E. (1992). The Effects of Perfluorodecanoic Acid (PFDA) on Humoral, Cellular, and Innate Immunity in Fischer 344 Rats. *Immunopharmacology and Immunotoxicology*, 1992, 14, 925-938.
- Ng, C. A. and Hungerbühler, K. (2014). Bioaccumulation of Perfluorinated Alkyl Acids: Observations and Models. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48, 4637-4648.
- OCED (2018). *TOWARD A NEW COMPREHENSIVE GLOBAL DATABASE OF PER-AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs):SUMMARY REPORT ON UPDATING THE OECD 2007 LIST OF PER-ANDPOLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs)*, .
- Olsen, G. W.; Burris, J. M.; Ehresman, D. J.; Froehlich, J. W.; Seacat, A. M.; Butenhoff, J. L. and Zobel, L. R. (2007). Half-Life of Serum Elimination of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorohexanesulfonate, and Perfluorooctanoate in Retired Fluorochemical Production Workers. *Environmental Health Perspectives*, 2007, 115, 1298-1305.
- Pachkowski, B.; Post, G. B. and Stern, A. H. (2019). The derivation of a Reference Dose (RfD) for perfluorooctane sulfonate (PFOS) based on immune suppression. *Environmental Research*, 2019, 171, 452 - 469.
- Peden-Adams, M. M.; Keller, J. M.; EuDaly, J. G.; Berger, J.; Gilkeson, G. S. and Keil, D. E. (2008). Suppression of Humoral Immunity in Mice following Exposure to Perfluorooctane Sulfonate. *Toxicological Sciences*, 2008, 104, 144-154.
- Rahman, M. F.; Peldszus, S. and Anderson, W. B. (2014). Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. *Water Research*, 2014, 50, 318-340.
- Rhoads, K. R.; Janssen, E. M.-L.; Luthy, R. G. and Criddle, C. S. (2008). Aerobic Biotransformation and Fate of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in Activated Sludge. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42, 2873-2878.
- Rodriguez-Freire, L.; Abad-Fernández, N.; Sierra-Alvarez, R.; Hoppe-Jones, C.; Peng, H.; Giesy, J. P.; Snyder, S. and Keswani, M. (2016). Sonochemical degradation of perfluorinated chemicals in aqueous film-forming foams. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317, 275 - 283.
- Ross, I.; McDonough, J.; Miles, J.; Storch, P.; Kochunarayanan, P. T.; Kalve, E.; Hurst, J.; Dasgupta, S. S. and Burdick, J. (2018). A review of emerging technologies for remediation of PFASs. *Remediation Journal*, 2018, 28, 101-126.
- Ruan, T.; Lin, Y.; Wang, T.; Jiang, G. and Wang, N. (2015). Methodology for studying biotransformation of polyfluoroalkyl precursors in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 67, 167 - 178.
- Schaefer, C. E.; Andaya, C.; Burant, A.; Condee, C. W.; Urtiaga, A.; Strathmann, T. J. and Higgins, C. P. (2017). Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate: Insights into mechanisms and application to groundwater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317, 424 - 432.
- Seacat, A. M.; Thomford, P. J.; Hansen, K. J.; Olsen, G. W.; Case, M. T. and Butenhoff, J. L. (2002). Subchronic Toxicity Studies on Perfluorooctanesulfonate Potassium Salt in Cynomolgus Monkeys. *Toxicological Sciences*, 2002, 68, 249-264.
- Senevirathna (2010). *Development of Effective Removal Methods of PFCs(Perfluorinated Compounds) in Water by Adsorption and Coagulation*, .
- Sun, Q.; Zong, G.; Valvi, D.; Nielsen, F.; Coull, B. and Grandjean, P. (2018). Plasma Concentrations of Perfluoroalkyl Substances and Risk of Type 2 Diabetes: A Prospective Investigation among U.S. Women. *Environmental Health Perspectives*, 2018, 126, 037001.
- Trojanowicz, M.; Bojanowska-Czajka, A.; Bartosiewicz, I. and Kulisa, K. (2018). Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336, 170-199.
- USEPA (2018). *Remedial Technology Fact Sheet – Activated Carbon- Based Technology for In Situ Remediation*, .
- Wang, L.; Batchelor, B.; Pillai, S. D. and Botlaguduru, V. S. (2016). Electron beam treatment for potable water reuse: Removal of bromate and perfluorooctanoic acid. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302, 58 - 68.

- Wang, Z.; DeWitt, J. C.; Higgings, C. P. and Cousins, I. T. (2017). A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) ?. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51, 2508-2518.
- Weber, A. K.; Barber, L. B.; LeBlanc, D. R.; Sunderland, E. M. and Vecitis, C. D. (2017). Geochemical and Hydrologic Factors Controlling Subsurface Transport of Poly- and Perfluoroalkyl Substances, Cape Cod, Massachusetts. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51, 4269-4279.
- White, S. S.; Calafat, A. M.; Kuklenyik, Z.; Villanueva, L.; Zehr, R. D.; Helfant, L.; Strynar, M. J.; Lindstrom, A. B.; Thibodeaux, J. R.; Wood, C. and Fenton, S. E. (2006). Gestational PFOA Exposure of Mice is Associated with Altered Mammary Gland Development in Dams and Female Offspring. *Toxicological Sciences*, 2006, 96, 133-144.
- Willach, S.; Brauch, H.-J. and Lange, F. T. (2016). Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. *Chemosphere*, 2016, 145, 342 - 350.
- Xiao, X.; Ulrich, B. A.; Chen, B. and Higgins, C. P. (2017). Sorption of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) Relevant to Aqueous Film-Forming Foam (AFFF)-Impacted Groundwater by Biochars and Activated Carbon. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51, 6342-6351.
- Yang, Q.; Xie, Y.; Eriksson, A. M.; Nelson, B. and DePierre, J. W. (2001). Further evidence for the involvement of inhibition of cell proliferation and development in thymic and splenic atrophy induced by the peroxisome proliferator perfluorooctanoic acid in mice. Abbreviations: PFOA, perfluorooctanoic acid; PP, peroxisome proliferator; FBS, fetal bovine serum; FITC, fluorescein isothiocyanate; and DEHP, di(2-ethylhexyl)phthalate. *Biochemical Pharmacology*, 2001, 62, 1133 - 1140.
- Zaviska, F.; Drogui, P.; Mercier, G. and Blais, J.-F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 2009, 22, 535-564.
- Farn, R. J. (Ed.), **2006**. *Chemistry and technology of Sufractants*. Blackwell Publishing, .

Sitographie

Site de l'USEPA : <https://www.epa.gov/pfas/pfas-laws-and-regulations> [consulté en 06/2019]

Ninth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention, Consulté sur : <http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP9/>, [en 06/19]

ISO 25101: 2009 Qualité de l'eau — Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) — Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés : <https://www.iso.org/fr/standard/42742.html>

Rapport de la Water Search Foundation : https://www.youtube.com/watch?v=mzUm_R3Mpuw

Glossaire

AFFF : Aqueous Figthing Foam (Concentré de mousse filmogène aqueux)

AOF : Adsorbable Organically bound Fluorine

AOP : Advance Oxidation Processus (Procédés d'Oxydation Avancée)

ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry

CAG : Charbon Actif en grains

CAP : Charbon actif en poudre

COP : Conference of the Parties

ECHA : European Chemical Agency

EFSA : European Food Safety Authority

EOF : Extractable Organic Fluorine

EPA : Environmental Protection Agency

FOSA (ou PFOSA) : Perfluorooctane Sulfonamide (Sulfonamide de perfluorooctane ou sulfonamides d'alkyl-perfluorés)

FTOH : fluorotelomers alcools

FTS : fluorotélomères sulfonate

GAC : Granular Activated Carbon : Charbon actif en Grains

HEPA : the Head of EPAs Australia and New-Zealand

IXs : Résines échangeuses d'ions (ion-exchange resine)

nPFAS : « neutral PFAS » (PFAS neutres) désignant un groupe de composés volatils

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Économique

PAC : Powder Activated Carbon (Charbon Actif en Poudre)

PCBs : Polychlorobiphényles

PFAs : Per- et Polyfluoroalkyls

PFAAs : Acides perfluoroalkylés

PFAS : Substances alkyl-perfluorées

PFC : Composés perfluorés, ce terme est de moins en moins employé et laisse place au sigle PFAS. Mais peut aussi désigner les perfluorocarbones constitués uniquement de C et de F.

PFCAs : Acides carboxyliques perfluorés

PFDS : Acide perfluorodécane sulfonique

PFECAs : Acides éther-carboxyliques perfluorés

PFESAs : Acides éther-sulfoniques perfluorés

PFHxS : Acide Perfluorohexane Sulfonique

PFNA : Acide Perfluorooanoïque

PFOS : Acide perfluorooctanesulfonique (perfluorooctane sulfonique) (PFSA à 8 Carbones)

PFOSA : autre terme pour désigner le FOSA (Perfluorooctane Sulfonamide (UK) = *Sulfonamide* de perfluorooctane ou *sulfonamides d'alkyl-perfluorés (FR)*)

PFPAs : Acides perfluorophosphoniques

PFPIAs : Acides perfluorophosphiniques

PFSAs : Acides perfluorosulfoniques

POP : Polluant Organique Persistant

PreFOS : ensemble des précurseurs du PFOS

REACH : Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals (enregistrement, Évaluation et Autorisation des produits Chimiques)

SDWA : Safe Drinking Water Act

SVHC : Substances of Very High Concern

SPE : Solid-Phase Extraction

TDI : Total Daily Intake

USEPA : United State Environmental Protection Agency

VALLME : Vortex Assisted Liquid/Liquid Extraction

Zwitterion : Composé globalement neutre mais qui porte une charge négative et une charge négative

Index des figures

Figure 1: Schématisation de la structure des PFAS : l'exemple de l'acide perfluorononaoïque (PFNA).....	11
Figure 2: Schématisations des familles de PFAS d'après la classification proposée par Buck et al. 2011.....	13
Figure 3: Schématisation de la différence entre Per- et Polyfluoroalkyl à partir d'un composé organique.....	14
Figure 4: Moyenne des concentrations de PFOS et PFOA (en ng/mL) dans les donneurs hommes et femmes du Michigan (U.S.), Japonais, Polonais et Colombiens. L'ensemble des valeurs sanguine du Japon, de Pologne et de Colombie ont été converties en données plasma (x2). Les valeurs en dessous de la limite de quantification n'ont pas été incluses dans le calcul de la moyenne. (Kannan et al. 2004).....	23
Figure 5: Concentrations moyennes en PFAS sur n personnes testées à travers le monde, graphique réalisé d'après Kannan et al. (2004).....	23
Figure 6: Relation entre le BAF et la longueur de chaîne des PFAAs, Ng et al. (2014).....	28
Figure 7: Quantités moyennes (sur 6 ans) de nPFAS mesurées par le réseau GAPS en fonction du type de localisation (urbain, périphérie éloignée, polaire). Les limites de détections moyennes (MDL) sont marquées par une ligne marron.....	31
Figure 8: Schéma proposé par Rhoads et al. (2008) : dégradation du N-EtFOSE dans la boue activée.....	35
Figure 9: Méthodes de traitement des PFAS dans l'eau, Ross et al. (2018).....	40
Figure 10: Classification des méthodes de traitement des PFAS dans le sol en fonction de leur praticité et de leur stade de développement, Ross et al. (2018).....	44

Index des tableaux

Tableau 1: Table décrivant le tri des articles téléchargés par catégories.....	8
Tableau 2: Nomenclature en fonction du nombre de carbones perfluorés, les PFAAs en verts sont les PFAAs à chaîne courte (short-chains) tandis que les PFAAs en bleu sont appelés PFAAs à chaîne longue (long-chain).....	17
Tableau 3: Concentrations en PFAS dans le plasma de retraités ayant travaillé au contact des substances fluorées (Olsen et al. 2007).....	23
Tableau 4: Table des valeurs seuil journalières conseillés par diverses agences gouvernementales.....	23
Tableau 5: Table des valeurs seuil proposées par l'HEPA pour les eaux potables et récréatives.....	24
Tableau 6: Valeurs seuil proposées par l'HEPA vis à vis des terrains résidentiels et communautaires.....	24
Tableau 7: Liste des PFAS candidats pour une réglementation.....	25
Tableau 8: Gammes de concentrations en PFAS détectées dans les eaux potables de Melbourne (Coggan et al. (2019)).....	30
Tableau 9: Concentrations en PFAS détectées dans les eaux de surface suite à une pollution aux AFFFs (Coggan et al. 2019).....	30
Tableau 10: Table des précurseurs et produits intermédiaires majeurs listés par Ruan et al. (2015).....	34
Tableau 11: Table comparative des limites de détection (MDL) et de quantification (MLQ) pour deux méthodes (D'après Coggan et al. (2019) et Gremmel et al. (2017)).....	38

Table des matières

Introduction.....	7
Partie I – Cadre et Mission.....	8
I- Présentation d’InnovaSol.....	8
I.1. Le consortium.....	8
I.2. Domaines de recherche.....	8
II- Mission.....	8
II.1. Présentation.....	8
II.2. La recherche bibliographique.....	9
II.2.1. Démarche.....	9
II.2.2. Sources.....	9
II.2.3. Sélections des documents.....	9
II.2.4. Outils utilisés.....	9
II.2.5. État des lieux.....	10
II.3. Le support.....	11
Partie II – Résultats de la recherche bibliographique sur les substances Per- et Polyfluoroalkylées (PFAS). .	12
I- Que sont les PFAS ?.....	12
I.1. Usages.....	12
II- Familles et nomenclatures.....	13
II.1. Les non-polymères.....	13
II.1.1. Perfluoroalkyles.....	13
II.1.2. Polyfluoroalkyles.....	13
1.2.1. Les fluorotélomères.....	13
1.2.2. Les dérivés des sulfonamides.....	14
1.2.3. Les PFECAs et PFESAs.....	15
II.2. Les polymères.....	15
II.2.1. Les perfluoropolyéthers (PFPEs).....	15
II.2.2. Polymères à ramifications fluorées.....	15
II.2.3. Les fluoro-polymères.....	16
II.3. Nomenclatures des substances individuelles.....	16
II.4. Autres nomenclatures et groupes.....	16
III- Propriétés.....	17
III.1. Polarité.....	17
III.1.1. Amphiphilie.....	17
III.1.2. Lipophilie.....	17
III.1.3. Tensioactif.....	17
III.2. Acidité.....	17
III.3. Stabilité.....	17
III.4. Propriétés de transport.....	18
III.4.1. Sorption.....	18
4.1.1. Influence du milieu.....	18
4.1.2. Influence de la structure chimique.....	18
III.4.2. Volatilisation.....	19
III.4.3. Solubilité.....	19
III.5. Approfondissement.....	19
IV- Toxicité.....	20
IV.1. Impacts sur la santé.....	20
IV.1.1. Chez l’humain.....	20
IV.1.2. Chez les animaux.....	20
IV.2. Exposition.....	21
IV.3. Élimination.....	21
IV.4. Gammes de concentrations dans la population.....	21

IV.5. Seuils Toxicologiques.....	22
IV.5.1. Journaliers.....	22
IV.5.2. Dans l'eau.....	22
5.2.1. Aux États-Unis.....	22
5.2.2. En Australie.....	23
V- Réglementations.....	24
V.1. Chronologie.....	24
V.2. Conséquence du Phase-out.....	24
VI- Les PFAS dans l'environnement.....	26
VI.1. Persistance et Bioaccumulation.....	26
VI.1.1. Persistance.....	26
1.1.1. Définition.....	26
1.1.2. Conséquences.....	26
VI.1.2. Bioamplification et Bioaccumulation.....	26
1.2.1. Définitions.....	26
1.2.2. Le cas des PFAS.....	27
VI.2. Transport et Pollution.....	28
VI.2.1. Sources.....	28
2.1.1. Directes et indirectes.....	28
2.1.2. Ponctuelles et diffuses.....	28
VI.2.2. Contamination de l'eau.....	28
2.2.1. Eau Potable.....	29
2.2.2. Eaux de surface.....	29
2.2.3. Océan.....	29
VI.2.3. Contamination de l'air.....	30
VI.2.4. Études de cas.....	30
2.4.1. En décharge.....	30
A. Lixiviats.....	31
B. Rejets atmosphériques.....	31
2.4.2. Contamination d'une nappe (AFFFs + STEP).....	31
VI.3. Dégradation dans l'environnement.....	32
VI.3.1. Les précurseurs.....	32
VI.3.2. Dégradation des précurseurs.....	32
3.2.1. Les fluorotélomères.....	32
A. Exemple des FTOHs.....	32
B. Exemple des FTSAs.....	33
C. Exemple du FTSaAm et du FTSaB.....	33
3.2.2. Dérivés de Sulfonamides.....	33
A. Exemple du N-EtFOSE.....	33
3.2.3. Les polymères.....	33
VI.3.3. dégradation des PFAAs.....	33
VII- Détection et quantification.....	34
VII.1. Dans l'eau.....	34
VII.1.1. Extraction.....	34
VII.1.2. Détection et quantification.....	34
VII.1.3. Dosage des organo-fluorés.....	35
VII.1.4. Normes.....	35
VII.2. Dans les matrices solides abiotiques.....	35
VII.2.1. Échantillonnage et conditionnement.....	36
VII.2.2. Extraction.....	36
VII.2.3. Nettoyage.....	36
VII.2.4. Analyses.....	36
VIII- Traitement et remédiation.....	37
VIII.1. Traitement de l'eau.....	37

VIII.1.1. Par adsorption.....	37
1.1.1. CAG.....	38
1.1.2. Résines échangeuses d'ions (IXs).....	38
1.1.3. Autres absorbants.....	39
VIII.1.2. Par séparation.....	39
1.2.1. Osmose inversée et Nanofiltration.....	39
VIII.1.3. Procédés d'Oxydation Avancée.....	39
1.3.1. Sonolyse.....	39
1.3.2. Électrolyse.....	40
1.3.3. Procédés photochimiques.....	40
VIII.2. Traitement du sol.....	41
VIII.2.1. Méthodes conventionnelles.....	41
VIII.2.2. Méthodes en développement.....	41
VIII.2.3. Méthodes biologiques.....	42
Conclusion.....	44
Bibliographie.....	45

Annexes

ANNEXE 1: Nom des Composés, Abréviations et propriétés clés des PFAS et du carbone organique (d'après Weber et al. 2017)

compound name	abbrev.	mol formula	mol wt	pK _a ^{53,54}	av log K _{oc} (this study)	av log K _{oc} (lit., laboratory-based) ⁵⁵⁻⁵⁸	av log K _{oc} (lit., field-based) ^{12,59,60}
perfluorinated carboxylates							
perfluorobutanoate	PFBA	C ₃ F ₇ COO ⁻	213	0.4		1.72 ± 0.29–1.88 ± 0.11	2.17 ± 1.10
perfluoropentanoate	PFPeA	C ₄ F ₉ COO ⁻	263	-0.1	2.17 ± 0.77	1.37 ± 0.46–1.71 ± 0.07	1.85 ± 0.70
perfluorohexanoate	PFHxA	C ₅ F ₁₁ COO ⁻	313	-0.16	2.56 ± 0.17	1.31 ± 0.29–1.90 ± 0.04	1.91 ± 0.39–2.06 ± 0.67
perfluoroheptanoate	PFHpA	C ₆ F ₁₃ COO ⁻	363	-0.19	2.76 ± 0.09	0.23 ± 0.92–1.63 ± 0.15	2.04 ± 0.48–2.19 ± 0.65
perfluorooctanoate	PFOA	C ₇ F ₁₅ COO ⁻	413	-0.2	2.61 ± 0.69	-0.22 ± 1.26–2.4 ± 0.12	1.9 ± 0.1–2.31 ± 0.35
perfluorononanoate	PFNA	C ₈ F ₁₇ COO ⁻	463	-0.21	2.82 ± 0.01	1.83 ± 0.43–2.39 ± 0.09	2.33 ± 0.31–2.4 ± 0.1
perfluorodecanoate	PFDA	C ₉ F ₁₉ COO ⁻	513	-0.21	3.39 ± 0.02	2.59 ± 0.45–2.96 ± 0.15	3.17 ± 0.14–3.6 ± 0.1
perfluoroundecanoate	PFUnDA	C ₁₀ F ₂₁ COO ⁻	563	-0.21	4.31 ± 0.08	3.30 ± 0.11–3.56	4.8 ± 0.2
perfluorododecanoate	PFDoDA	C ₁₁ F ₂₃ COO ⁻	613	-0.21			
perfluorinated sulfonates							
perfluorobutane sulfonate	PFBS	C ₄ F ₉ SO ₃ ⁻	299	0.14		-0.76 ± 0.58–1.79 ± 0.10	2.06 ± 0.77
perfluorohexane sulfonate	PFHxS	C ₆ F ₁₃ SO ₃ ⁻	399	0.14	2.32 ± 0.15	0.66 ± 0.65–2.05 ± 0.08	2.28 ± 0.70–3.6 ± 0.1
perfluorooctane sulfonate	PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ ⁻	499	0.14	3.37 ± 0.27	2.40 ± 0.46–3.7 ± 0.56	3.14 ± 0.66–3.8 ± 0.1
perfluorodecane sulfonate	PFDS	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ ⁻	599	0.14	3.63	3.53 ± 0.12	
perfluoroalkyl sulfonamides							
perfluorooctane sulfonamide ^b	FOSA	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂	499	6.52	4.86	4.1 ± 0.35	4.3 ± 0.2
fluorotelomer sulfonates ^b							
6:2 fluorotelomer sulfonate	6:2 FtS	C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻	427	0.36	2.62 ± 1.01		
8:2 fluorotelomer sulfonate	8:2 FtS	C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻	527		3.65 ± 0.54		

^aSee referenced work for details. The poly- and perfluoroalkyl substances are reported in anionic form (except for perfluorooctane sulfonamide). K_{oc} values from this study are calculated from measured K_d values and fraction of organic carbon (f_{oc}) values (see Table S2), and may be uncertain based on the difficulty in quantifying low total organic carbon values (<0.0003). ^bPerfluorooctane sulfonamide and the fluorotelomer sulfonates are specific perfluoroalkyl acid precursor compounds analyzed for this study

The diagram illustrates the biosynthetic pathways for perfluorinated fatty acids. The starting material is 8:2 FTOH (perfluorooctan-1-ol). It can be converted to 8:2 FTAL (perfluorooctanal) and then to 8:2 FTCA (perfluorooctanoic acid). Alternatively, 8:2 FTOH can be converted to 7:2 sFTOH (perfluorooctan-7-ol). 7:2 sFTOH can be converted to 7:2 FT ketone (perfluorooctan-7-one) and then to 2H-PFOA (perfluorooctanoic acid). 7:2 sFTOH can also be converted to 7:3 U Acid (perfluorooct-7-enoic acid). 7:3 U Acid can be converted to 3-OH-7:3 Acid (perfluorooct-7-enoic acid) or to PFHxA (perfluorooctanoic acid). 3-OH-7:3 Acid is converted to 7:3 Acid (perfluorooctanoic acid), which is then converted to PFHpA (perfluorooctanoic acid). The scheme includes chemical structures for each molecule and arrows indicating the reactions, some of which are reversible and involve cofactors like F^- and CO_2 .

ANNEXE 3: Dégradation des PFSAs et PFCAs lors d'une oxydation électrochimique, chemins proposés par Chaplin et al. (2014)

