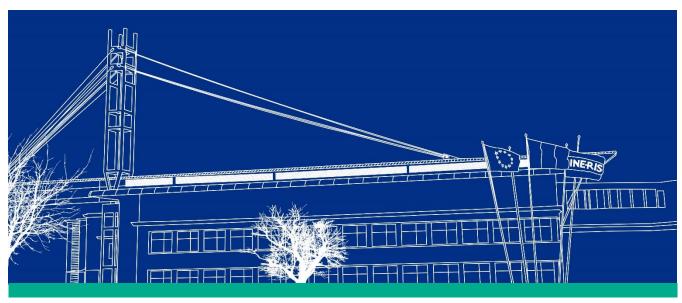




maîtriser le risque | pour un développement durable |



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 213870 - 2789035 - v1.0

30/01/2024

Comportement des substances per et polyfluoroalkylées (PFAS) dans les sols et les eaux souterraines

Rapport d'avancement : synthèse bibliographique menée par l'Ineris en 2023 et perspectives

#### PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION SITES ET TERRITOIRES

Rédaction : MICHEL Julien

Vérification: CHARMOILLE ARNAUD

Approbation: BAROUDI HAFID - le 30/01/2024

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Gwenaëlle TROUVE, Sophie DORGE (UHA)

# Table des matières

1 Contexte et objet du rapport		7		
2	Les PFAS dans les sols et les eaux souterraines		10	
	2.1	Présentation des PFAS	10	
	2.2	Synthèse des PFAS	12	
	2.3	Dégradation des PFAS	12	
	2.4	Origine et occurrence des PFAS dans les sols et les eaux souterraines	14	
	2.5	Comportement des PFAS dans les sols	15	
3	Con	clusion et perspectives : besoins de recherche identifiés	19	
4	Réfe	erences	20	
		Table des figures		
	Figure 1 : La famille des PFAS (ITRC 2022)10			
	Figure 2 : Structure des molécules PFOS et PFOA11			
F	Figure 3 : schéma de la dégradation du 6:2 FTS (Méndez et al., 2022)			

### LISTE DES ABREVIATIONS

ADONA acide 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoïque

DCE directive cadre sur l'eau

**FTS** 

ECHA agence européenne des produits chimiques EDCH eaux destinées à la consommation humaine

EEE espace économique européen
FTAC acrylate de fuorotélomères
FTCA acide carboxylique fluorotélomère
FTMAC méthacrylate de fuorotélomère
FTOH alcool de fluorotélomère

Gen-X acide 2,3,3,3-Tétrafluor-2-(Heptafluoropropoxy)Propanoïque

H4PFUnA acide 2H,2H,3H,3H-perfluorundécanoïque

sulfonate de fluorotélomère

HPFHpA acide 7H-perfluoroheptanoïque IEM interprétation de l'état des milieux

IGEDD inspection générale de l'environnement et du développement durable

MePFBSA N-Méthylperfluoro-1-butane sulfonamide

MTECT ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires

N-EtFOSAA acide N-Ethylperfluorooctanesulfamido acétique

N-MeFOSA N-Méthylperfluoroctanesulfonamide

N-MeFOSAA acide N-Méthylperfluoroctane sulfonamide acétique

NQE norme de qualité environnementale

PBSA perfluorobutanesulfonamide PFAA acides perfluoroalkylés

PFAS substances per et polyfluoroalkylées

PFBA acide perfluorobutanoïque
PFBS acide perfluorobutanesulfonique

PFC perfluorocarbures

PFCA acide carboxylique perfluoré
PFDA acide perfluorodecanoïque
PFDS acide perfluorodecanesulfonique
PFDoDA acide perfluorododecanoïque
PFDoDS acide perfluorododécanesulfonique
PFHDA acide perfluorobettanoïque

acide perfluoroheptanoïque **PFHpA** acide perfluoroheptanesulfonique **PFHpS PFHxA** acide perfluorohexanoïque acide perfluorohexadecanoïque **PFHxDA** acide perfluorohexanesulfonique **PFHxS PFNA** acide perfluorononanoïque **PFNS** acide perfluorononanesulfonique acide perfluorooctanoïque **PFOA** acide perfluorooctadecanoïque PFODA acide perfluorooctane sulfonique **PFOS PFOSA** perfluorooctanesulfonamide **PFPeA** acide perfluoropentanoïque **PFPeS** acide perfluoropentanesulfonique

**PFSA** acide sulfonique perfluoré acide perfluorotetradecanoïque **PFTeDA** acide perfluorotridecanoïque **PFTrDA PFTrDS** acide perfluorotridécanesulfonique acide perfluoroundécanoïque **PFUnDA** acide perfluoroundécanesulfonique **PFUnDS** polluants organiques persistants POP **POSF** fluorure de perfluorooctane sulfonique

PTFE polytétrafluoroéthylène UE union européenne

3,7-DMPFOA Acide 3,7-diméthylperfluorooctanoïque

4:2 FTS 4:2 sulfonate de fluorotélomère

4:3 FTCA
5:2 sFTOH
5:3 FTCA
6:2 FTAB
4:3 acide carboxylique fluorotélomère
5:2 alcool secondaire de fluorotélomère
6:3 acide carboxylique fluorotélomère
6:2 sulfonamidoalkyl bétaïne fluorotélomère

6:2 FTCA 6:2 acide carboxylique fluorotélomère

6:2 FTOH 6:2 alcool de fluorotélomère 6:2 FTS 6:2 sulfonate de fluorotélomère

6:2 FTSAm 6:2 sulfonamido alkyle amine de fluorotélomère 6:2 FTUA 6:2 acide carboxylique fluorotélomère insaturé

8:2 diPAP 8:2 polyfluoroalkylphosphate diester 8:2 FTCA 8:2 acide carboxylique fluorotélomère

8:2 FTS 8:2 sulfonate de fluorotélomère

9CI-PF3ONS acide 9-chloro-hexadecafluoro-3-oxanone-1-sulfonique

10:2 FTS 10:2 sulfonate de fluorotélomère

#### Résumé

Ce rapport présente la synthèse bibliographique menée par l'Ineris en 2023 sur le comportement des PFAS dans les sols. Ces travaux montrent qu'il est nécessaire d'aller plus loin dans la caractérisation du devenir et du transport des PFAS dans les sols et les eaux souterraines. Plusieurs auteurs mettent en évidence le fait qu'il est indispensable de déterminer et de comprendre les paramètres principaux qui gouvernent le relargage et le transport des PFAS à partir de sols contaminés, en zones saturée et non saturée : types de PFAS, effet de l'âge de la contamination, de la présence de co-contaminants et des propriétés du sol (notamment force ionique, pH, rôle relatif des oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium et de la matière organique). Dans ce cadre, les contributions relatives de la sorption des PFAS sur les phases organiques et inorganiques, l'échange d'ions, etc. doivent être mises en évidence, idéalement en s'appuyant sur des expériences à l'échelle du laboratoire permettant d'étudier les mécanismes et en s'appuyant sur des échantillons réels, pour ensuite inclure cela dans des modèles. Un article de revue récent montre que les travaux sur le comportement des PFAS (sorption) restent limités et met en évidence le besoin d'acquérir des connaissances, en plus des domaines cités précédemment, sur la réversibilité des réactions de sorption, le comportement des PFAS lors de leur désorption et l'importance des phénomènes de sorption aux interfaces air/eau. Par ailleurs, les recherches au sujet des précurseurs des acides perfluorés (fluorotélomères) sont encore rares dans la littérature et leur comportement dans les sols et les eaux souterraines nécessiterait d'être étudié.

#### Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Comportement des substances per et polyfluoroalkylées (PFAS) dans les sols et les eaux souterraines, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 213870 2789035- v1.0, 30/01/2024.

#### Mots-clés:

PFAS, bibliographie, comportement dans les sols

# 1 Contexte et objet du rapport

Les substances per et polyfluoroalkylées PFAS (de l'anglais per- and polyfluoroalkyl substances) sont des composés aliphatiques<sup>1</sup> fluorés synthétiques, composés de chaînes carbonées de différentes longueurs et de groupes fonctionnels hydrophiles. Cette famille regroupe plus de 10 000 substances. En raison de leurs propriétés hydrophobes (conférées par la chaîne carbonée), hydrophiles (générées par les groupes fonctionnels) et de leur stabilité chimique, due à la liaison C-F très forte, les PFAS ont été utilisés dans de nombreux produits industriels et de consommation courante depuis les années 1950, comme par exemple des surfactants, des revêtements et des détachants pour le textile, des revêtements anti-salissures et anti-graisses pour les sols, des emballages alimentaires, des ustensiles de cuisine non adhérents, des mousses pour l'extinction des feux, ou encore dans des cosmétiques (Cui et al., 2020 ; Buck et al., 2011). Cependant, ces propriétés, couplées à une résistance à la dégradation physique, chimique et biologique, mènent à une forte persistance dans l'environnement de ces composés, à leur bioaccumulation ainsi qu'à une présence ubiquiste dans l'environnement (Sima et Jaffé 2021; Ochoa-Herrera et al., 2016; Gyllenhammar et al., 2015; Ahrens 2011). Par ailleurs, les PFAS ont des effets toxiques chez l'Homme. Par exemple, le PFOA (acide perfluorooctanoïque) peut provoquer des cancers du rein ou des testicules, un taux élevé de cholestérol ou encore des maladies de la thyroïde (Winquist et Steenland 2014a ; Winquist et Steenland 2014b ; Barry et al., 2013). Les substances les mieux documentées en termes de toxicité sont l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et l'acide perfluorooctanesulfonique PFOS.

Récemment, la mise en lumière médiatique de la contamination de différents milieux environnementaux, dont les sols, par les PFAS, a accéléré, en France, la prise de conscience du risque pour l'Homme et l'Environnement de ces molécules. Par ailleurs, au niveau réglementaire, plusieurs actions nationales et internationales récentes poussent à leur prise en compte lors d'analyses des différents milieux environnementaux.

A l'échelle internationale, certains PFAS sont inclus au règlement POP « Polluants Organiques Persistants » qui interdit sauf dérogation ou restreint sous condition la production, la mise sur le marché et l'utilisation de substances qualifiées de polluants organiques persistants. Le PFOS est interdit depuis 2009, le PFOA depuis 2020 et le PFHxS, ses sels et les composés apparentés au PFHxS depuis juin 2022.

A l'échelle européenne, dans le cadre du règlement REACH, les acides carboxyliques perfluorés (PFCA en C9-14), leurs sels et leurs précurseurs sont soumis à des restrictions dans l'UE/EEE depuis février 2023. Le règlement (UE) 2023/1608 de la commission du 30 mai 2023 modifie l'annexe I du règlement (UE) 2019/1021 du Parlement européen et du Conseil aux fins d'y inscrire l'acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS), ses sels et les composés apparentés au PFHxS. Le 19 juin 2023, la commission européenne a notifié un projet prévoyant la modification du règlement REACH, visant à interdire l'utilisation du PFHxA, ses sels et les substances apparentées. De plus, en janvier 2023, les autorités nationales du Danemark, de l'Allemagne, des Pays-Bas, de la Norvège et de la Suède ont soumis à l'ECHA (agence européenne des produits chimiques), une proposition visant à restreindre les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) dans le cadre de REACH.

De plus, lors de la révision de la **DCE** (Directive Cadre sur l'Eau) en 2013, le PFOS a été introduit dans la liste des substances dangereuses prioritaires dont les émissions doivent être supprimées et une norme de qualité environnementale a été fixée dans les différents milieux et matrices (NQE eaux de surface continentales et littorales :  $0,00065~\mu g/L$ , NQE biote :  $9,1~\mu g/Kgbiote$ ). Une proposition de révision de la directive et de ses directives filles a été adoptée par la commission européenne le 26/10/2022 : elle prévoit d'inclure 23 PFAS supplémentaires à la liste des substances dangereuses prioritaires à surveiller dans les eaux de surface et d'inclure le groupe de **24 PFAS pour les eaux** 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Un composé organique est aliphatique lorsqu'il contient une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée ouverte ou lorsqu'il comprend un ou plusieurs cycles non aromatiques.

**souterraines** (PFOS et 23 PFAS eaux de surface). La révision de la DCE incluant des PFAS est donc probable, sous réserve de modifications apportées par le parlement et le conseil. La date de révision n'est pas connue à ce jour. Une NQE qui correspond à la somme de ces 24 PFAS est proposée pour l'évaluation de l'état chimique des eaux de surface et des eaux souterraines (4,4 ng/L). Elle est exprimée en équivalent PFOA (pondération des PFAS par rapport au PFOA).

La directive concernant la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (**directive EDCH**, directive 2020/184 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2020) a été transposée en droit national en décembre 2022. Elle inclut de nouvelles normes de qualité dans l'eau potable (annexe I de la directive) au regard des PFAS :

- « total PFAS » (0,5 μg/L) : il s'agit de la totalité des substances alkylées per et polyfluorées,
- « somme PFAS » (0,1 µg/L) : il s'agit de la somme de 20 substances listées en annexe III de la directive, sous-ensemble des substances constituant le « total PFAS », comportant les acides carboxyliques et sulfoniques perfluorés ayant des longueurs de chaînes carbonées de C4 à C13.

De même, l'arrêté du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement (dit « arrêté surveillance ») intègre, pour les eaux souterraines, les 20 PFAS de la directive EDCH de décembre 2020.

Par ailleurs, le 20 juin 2023, un arrêté a été publié, concernant l'analyse des substances per et polyfluoroalkylées dans les rejets aqueux des installations classées pour la protection de l'environnement relevant du régime de l'autorisation.

En plus des obligations réglementaires qui s'appliquent au niveau national, d'autres actions ont vu le jour en 2022 et en 2023 en France. Ainsi, par lettre de mission en date du 8 février 2022, le ministère chargé de l'environnement a demandé à l'inspection générale de l'environnement et du développement durable (IGEDD) de :

- présenter une analyse de présence de PFAS dans les différents compartiments environnementaux, sur la base de rapports existants,
- faire des propositions quant aux études et recherches à mener pour disposer de méthodes de caractérisation de la présence de ces substances dans l'environnement, quant aux moyens de limiter les risques de transfert vers les eaux, de tester plus efficacement les eaux et effluents contaminés et de réhabiliter les sites contaminés.

Ce rapport met en évidence la **nécessité de prise en compte des PFAS dans les études de diagnostics exigés lors des cessations d'activité en lien avec la politique de gestion des sites et sols pollués** (les PFAS sont intégrés à la base ActiviPoll depuis 2022).

En janvier 2023, le MTECT (ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires) a publié le « Plan d'action ministériel sur les PFAS » visant dans un premier temps à mieux quantifier et mesurer les PFAS dans l'environnement afin ensuite de mettre en place des actions de réduction à la source chez les principaux émetteurs. Ce plan s'inscrit dans les travaux européens visant à interdire l'usage de ces substances. Il est composé de 6 axes d'action. En particulier, l'axe d'action 3 vise à améliorer la connaissance des rejets et de l'imprégnation des milieux, en particulier des milieux aquatiques, pour réduire l'exposition des populations. La réduction de l'exposition des populations passe par la compréhension du comportement de ces composés dans les différents milieux environnementaux, notamment les sols et les eaux souterraines, afin de pouvoir prédire leur relargage à partir des sources de pollution ainsi que leur transfert dans ces milieux et mettre en place des mesures de gestion des pollutions donc de réduction des risques sanitaires, adaptées.

Cependant, à ce jour, il n'y a pas de consensus dans la littérature sur l'influence des propriétés principales du sol sur la sorption des PFAS (Campos-Pereira et al., 2023; Liu et al., 2020). En effet, le comportement des PFAS dans les sols sera différent de celui des autres polluants organiques persistants en raison d'une chaîne carbonée poly ou perfluorée hydrophobe, associée à un groupe

fonctionnel hydrophile (Campos Pereira *et al.,* 2018). Ainsi, il est nécessaire d'aller plus loin dans la caractérisation du devenir et du transport des PFAS dans les sols (Naidu *et al.,* 2020). Il est en effet indispensable de déterminer et de comprendre les paramètres principaux qui gouvernent le relargage et le transport des PFAS à partir de sols contaminés, en zones saturée et non saturée : familles de PFAS, effet de l'âge de la contamination, de la présence de co-contaminants et des propriétés du sol (notamment la force ionique, le pH, la nature de la matière organique) (Li *et al.,* 2019 ; Li *et al.,* 2018 ; Du *et al.,* 2014). Dans ce cadre, les contributions relatives de la sorption des PFAS sur les phases organiques et inorganiques, l'échange d'ions, *etc.* doivent être mises en évidence, idéalement en s'appuyant sur des expériences à l'échelle du laboratoire permettant d'étudier les mécanismes et en s'appuyant sur des échantillons réels (Sharifan *et al.,* 2021), pour ensuite inclure ces résultats dans des modèles. **Il est donc nécessaire d'acquérir des données scientifiques solides sur ces points**.

Les travaux en cours de l'Ineris sur le comportement des PFAS dans les sols vont dans ce sens. L'objectif de ce rapport est de présenter la synthèse bibliographique réalisée par l'Ineris en 2023 sur ce sujet. Ainsi, après une description de la famille des PFAS, la synthèse des connaissances sur leur comportement dans les sols et les eaux souterraines est présentée. Les besoins de recherche sont également identifiés dans ce rapport.

### 2 Les PFAS dans les sols et les eaux souterraines

#### 2.1 Présentation des PFAS

Les PFAS (substances per et polyfluoroalkylées) sont des composés aliphatiques fluorés synthétiques, qui peuvent être caractérisés en fonction de leur structure chimique et en particulier en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée et de leur groupe fonctionnel. Cette famille regroupe plus de 10 000 substances. Certains PFAS sont neutres, présentent une grande volatilité et une solubilité dans l'eau faible alors que d'autres sont des espèces ioniques peu volatiles et très solubles dans l'eau (Seo et al., 2019). Les PFAS sont des molécules amphiphiles, possédant à la fois des propriétés hydrophobes (chaîne carbonée) et hydrophiles (groupes fonctionnels). Ce sont des molécules très stables chimiquement, à cause des liaisons C-F, qui sont parmi les liaisons les plus fortes de la chimie organique.

Selon l'ITRC (voir Figure 1), cette famille peut être divisée en deux grandes classes : les PFAS polymères et les PFAS non polymères (ITRC 2022). Les **PFAS polymères** sont des molécules de haut poids moléculaires formées par la combinaison de plusieurs unités similaires (monomères). Il s'agit des fluoropolymères comme le PTFE, des perfluoropolyéthers et des polymères à chaînes latérales fluorées.

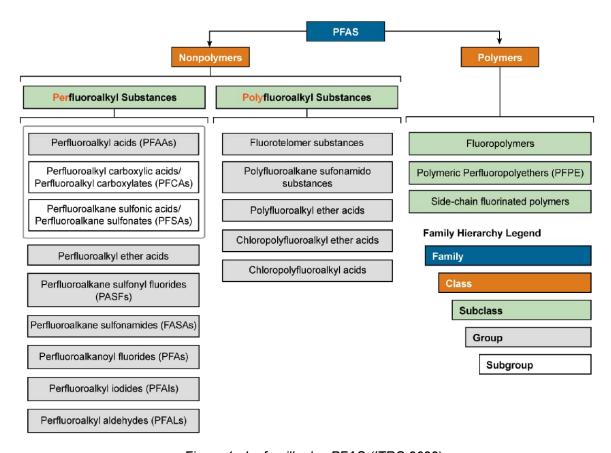


Figure 1 : La famille des PFAS (ITRC 2022)

Les **PFAS** non polymères correspondent à la catégorie de PFAS la plus fréquemment détectée à ce jour chez l'Homme, le biote et les autres compartiments de l'environnement. Ils comprennent les substances **perfluorées** et les substances **polyfluorées**. Dans les substances perfluorées, tous les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor sur tous les atomes de carbone (par rapport aux composés non fluorés). Les substances perfluorées ont pour formule  $C_nF_{2n+1}R$ , R étant le groupe fonctionnel. En revanche, les substances polyfluorées contiennent au moins un atome de carbone (mais pas tous) pour lequel les atomes de fluor remplacent les atomes d'hydrogène. Elles possèdent donc un groupe  $C_nF_{2n+1}$  (Buck *et al.*, 2011).

Les PFAS pour lesquels les recherches sont prépondérantes dans la littérature sont les **acides perfluoroalkylés (PFAA)**, parmi les substances perfluorées. La dégradation biotique et abiotique de certaines substances polyfluorées peut former des PFAA. Les PFAA sont des composés finaux de dégradation, ce qui signifie qu'aucun produit de dégradation ne peut se former à partir des PFAA dans les conditions environnementales (ITRC 2022). Les substances polyfluorées qui se dégradent en PFAA sont appelées les précurseurs. Les PFAA sont donc les PFAS qui suscitent le plus d'intérêt puisque d'une part, il s'agit de substances très persistantes qui ont été directement rejetées dans l'environnement et d'autre part, ils peuvent être formés suite à la dégradation de précurseurs (Buck *et al.*, 2011). Les PFAA sont divisés en deux sous-groupes principaux :

- les acides carboxyliques perfluorés (PFCA): ils comportent des groupes fonctionnels carboxyles et ont pour formule C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>COOH,
- les acides sulfoniques perfluorés (PFSA): ils comportent des groupes fonctionnels sulfonyles et ont pour formule C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub>H.

Il est à noter que d'autres sous-groupes de PFAA existent mais sont très rarement cités dans la littérature. Il s'agit des acides sulfiniques, phosphoniques et phosphiniques.

Les PFAA correspondent à la plupart des PFAS classiquement inclus dans les packs analytiques des principaux laboratoires commerciaux, même si des précurseurs sont venus récemment enrichir le catalogue analytique. De ce fait, les PFAA sont généralement les PFAS sur lesquels les investigations sur site et les opérations de dépollution s'appuient. Parmi les PFAA les plus utilisés et les plus étudiés dans la littérature, on trouve le PFOA (acide perfluorooctanoïque) et le PFOS (acide perfluorooctanesulfonique). Ces deux molécules sont présentées Figure 2.

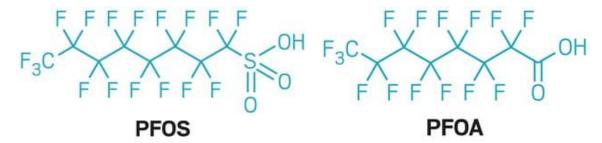


Figure 2 : Structure des molécules PFOS et PFOA

Dans la littérature, la notion de PFAA à courte chaîne et à longue chaîne carbonée a été définie comme suit (Buck *et al.*, 2011) :

- les acides carboxyliques perfluorés sont considérés comme ayant des longues chaînes carbonées à partir de 8 atomes de carbone (soit 7 atomes de carbone perfluorés),
- les acides sulfoniques perfluorés sont considérés comme ayant des longues chaînes carbonées à partir de 6 atomes de carbone (soit 6 atomes de carbone perfluorés).

Ainsi, le PFOA est un exemple d'acide carboxylique perfluoré à longue chaîne carbonée (structure F- $[CF_2]_n$ -COOH avec n = 7) et le PFOS un exemple d'acide sulfonique perfluoré (PFSA) à longue chaîne carbonée (structure F- $[CF_2]_n$ -SO<sub>3</sub>H avec n = 8).

Les noms donnés pour les formes acides et anioniques des PFAA sont souvent utilisés de manière indifférenciée (par exemple acide perfluorooctane sulfonique et sulfonate de perfluorooctane pour le PFOS). Cependant, la plupart des PFAA sont présents dans l'environnement sous forme anionique (ITRC 2022), ce qui en fait des composés potentiellement mobiles dans ce milieu.

Parmi les composés **polyfluoroalkylés**, on trouve les **fluorotélomères**, précurseurs des PFAA. Les fluorotélomères sont des composés à base de fluorocarbures, obtenus par télomérisation. La télomérisation est un processus chimique qui crée des polymères à chaîne courte, appelés oligomères, composés de deux à dix unités répétitives. Les fluorotélomères les plus communément détectés dans l'environnement sont les alcools de fluorotélomères (FTOH), les sulfonates de fluorotélomères (FTS) et les acides carboxyliques fluorotélomères (FTCA) (ITRC 2022).

### 2.2 Synthèse des PFAS

Afin de mieux comprendre la présence des PFAS dans l'environnement et leur comportement, les deux principales techniques de synthèse de ces molécules sont brièvement décrites dans ce paragraphe. Les relations entre les différentes familles de PFAS sont approchées à partir de leur dégradation.

Il existe deux procédés pour la fabrication des PFAS. Le premier est la fluoration électrochimique, utilisée par le principal producteur historique (3M). Au cours de ce procédé, un composé organique (par exemple le fluorure d'octanesulfonyle C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>F) subit une électrolyse dans l'acide fluorhydrique anhydre, menant au remplacement de tous les atomes de H par des atomes de F. La nature radicalaire de la réaction mène à des réarrangements et des ruptures de la chaîne carbonée, résultant en un mélange d'isomères perfluorés linéaires et ramifiés ainsi que des PFC (perfluorocarbures) et d'autres espèces. En particulier, la fluoration électrochimique du fluorure d'octanesulfonyle produit du fluorure de perfluorocatane sulfonique (POSF, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>F), précurseur du PFOS ainsi que des sulfamides et sulfamidoalcools fluorés, des monomères sulfonamidoacrylates, des surfactants et des polymères dérivés. Avec ce procédé, sont principalement produits des perfluoroalcanes sulfonés (PFSA) dont la longueur de la chaîne carbonée est de 6, 8 et dans une moindre mesure 10 carbones.

Le second procédé pour la synthèse des PFAS correspond à la télomérisation, initialement développée par l'entreprise DuPont. Dans ce procédé, un iodure de perfluoroalkyle ( $C_mF_{2m+1}I$ ), le plus souvent l'iodure de perfluoroéthyle ( $C_2F_5I$ ), réagit avec le tétrafluoroéthylène pour donner un mélange d'iodures de perfluoroalkyle dont la chaîne carbonée perfluorée est plus longue ( $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nI$ ). Ce mélange subit une deuxième réaction avec de l'éthylène, pour donner des composés de formule  $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I$ . Les iodures de perfluoroalkyle  $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nI$  et les fluorotélomères iodés  $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I$  sont les intermédiaires utilisés pour produire des fluorotélomères et des polymères. Ainsi, des alcools de fluorotélomères (FTOH) sont produits, ainsi que des sulfonates de fluorotélomères (FTS). Les FTOH sont ensuite utilisés pour produire des dérivés comme des acrylates (FTAC) ou des méthacrylates (FTMAC) de fuorotélomères, qui sont utilisés comme monomères dans la fabrication de polymères.

### 2.3 Dégradation des PFAS

Les FTS (ou FTSA) (sulfonates de fluorotélomères) sont des composés polyfluorés. La chaîne du fluorotélomère se compose d'un nombre n d'atomes de carbone fluorés et de 2 atomes de carbone non fluorés (n:2 FTS). Les fluorotélomères (FTOH et FTS) sont des précurseurs des PFAA (acides perfluoroalkylés). Les précurseurs sont des molécules qui peuvent être transformées ou dégradées en PFAA. Selon le procédé de télomérisation, des PFAA principalement linéaires sont produits.

L'un des sulfonates de fluorotélomère le plus connu est le 6:2 FTS (n = 6, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-). L'utilisation de ce composé en tant que substituant de composés perfluorés dont la chaîne carbonée comporte au moins 7 atomes de carbone comme le PFOS, le PFOA et le PFHxS dans les mousses d'extinction d'incendie par exemple est en augmentation (Méndez *et al.*, 2022; Hamid *et al.*, 2020). Les FTS sont aussi les composants principaux du Capstone FS-17, utilisé dans les peintures, les revêtements, les adhésifs, les cires et les produits de polissage et d'entretien (Méndez *et al.*, 2022). Les FTS sont principalement utilisés comme surfactants mais ont aussi été retrouvés sur des sites où des mousses d'extinction d'incendie ont été utilisées, ce qui indique qu'ils pourraient également provenir de la dégradation de composés utilisés dans ces mousses (Dauchy *et al.*, 2017). En effet, le 6:2 FTAB (sulfonamidoalkyl bétaïne fluorotélomère) est l'un des composés principaux des mousses d'extinction d'incendies et le 6:2 FTS correspond à l'un de ses produits de dégradation (Shaw *et al.*, 2019).

La transformation biologique du 6:2 FTS peut mener à la formation d'acides carboxyliques perfluorés (PFCA) à chaînes courtes (C4-C6) en conditions aérobies (Field et Seow 2017). La dégradation biotique du 6:2 FTS par différentes bactéries donne du 4:3 FTCA, du 5:3 FTCA, du 6:2 FTCA, du 6:2 FTUA, du PFBA, du PFPeA, du PFHxA, du 5:2 fluorotélomère cétone, du 5:2 alcool secondaire de fluorotélomère (5:2 sFTOH) et du 6:2 FTOH (Shaw et al., 2019; Zhang et al., 2016; Wang et al., 2011). La dégradation du 6:2 FTS nécessite la présence limitée de soufre (sources de soufre autres que le 6:2 FTS) (Van Hamme et al., 2013; Key et al., 1997). Du PFHpA peut également être généré par certaines bactéries. En effet, l'acide carboxylique 6:2 FTCA est transformé soit en 6:2 FTUA, soit en PFHpA (Méndez et al., 2022). La Figure 3 présente un schéma d'une voie de dégradation du 6:2 FTS (Méndez et al., 2022). La dégradation biotique du 6:2 FTAB en conditions aérobies donne les mêmes produits de dégradation

(Shaw *et al.*, 2019; D'Agostino et Mabury 2017). Cette dégradation s'accompagne également de la formation abiotique de 6:2 FTSAm (sulfonamido alkyle amine de fluorotélomère).

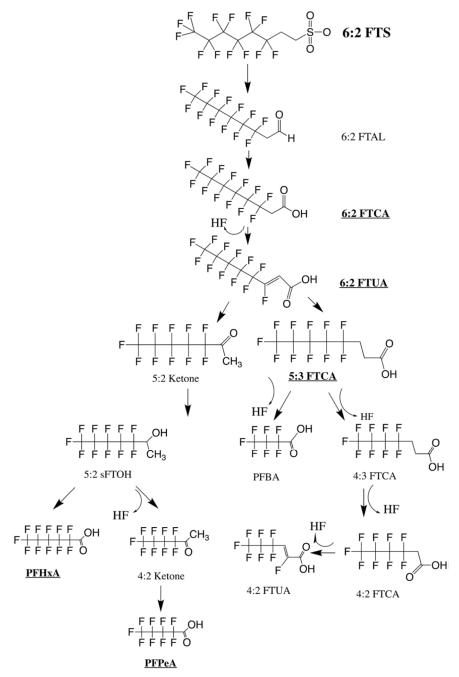


Figure 3 : schéma de la dégradation du 6:2 FTS (Méndez et al., 2022)

Par ailleurs, des PFCA, en particulier le PFBA (acide perfluorobutanoïque), le PFPeA et le PFHxA, peuvent aussi provenir de la dégradation du 6:2 FTOH (Wang *et al.*, 2011). Le groupe hydroxyle labile des FTOH mène à leur transformation rapide dans différents systèmes microbiens en conditions aérobies, avec ou sans co-substrat carboné (Shaw *et al.*, 2019).

Cependant, les recherches au sujet des précurseurs des PFAA (fluorotélomères) sont encore rares dans la littérature et leur comportement dans les sols et les eaux souterraines nécessiterait d'être étudié (Cai et al., 2022).

### 2.4 Origine et occurrence des PFAS dans les sols et les eaux souterraines

Les sources de PFAS dans les sols et dans les eaux souterraines sont principalement l'utilisation de mousses pour l'extinction d'incendies (Milley *et al.*, 2018 ; Ahrens *et al.*, 2015 ; Baduel *et al.*, 2015 ; Filipovic *et al.*, 2015), les décharges (Benskin *et al.*, 2012 ; Busch *et al.*, 2010) et les stations d'épuration, par l'application de boues contaminées sur les sols (Sorengard *et al.*, 2019). Les déchets d'équipements électriques et électroniques ainsi que les sites manipulant les PFAS (producteurs et utilisateurs) peuvent être également une source de relargage de PFAS vers l'environnement (Garg *et al.*, 2020).

La mesure des PFAS dans les sols a fait l'objet de nombreuses publications. Certaines études concernent la mesure de ces contaminants dans des sols loin de sources de contamination de PFAS (Tang et al., 2021; Zhang et al., 2019b; Meng et al., 2018; Wang et al., 2018; Rankin et al., 2016; Strynar et al., 2012). Par exemple, la distribution de 32 PFAS a été mesurée dans des sols de surface sur 62 sites n'avant pas d'impact connu vis-à-vis de ces composés (Rankin et al., 2016). Dans tous les échantillons, les concentrations étaient au-dessus de la limite de quantification pour au moins 3 PFCA, avec une somme des PFCA allant de 29 à 14 300 ng/kg. Par ailleurs, les PFSA ont été quantifiés dans tous les échantillons sauf 1, avec une somme des PFSA allant jusqu'à 3,27 µg/kg. De même, 13 PFAS (9 PFCA et 4 PFSA) ont été mesurés dans des échantillons de sols de surface collectés sur 60 sites dans 6 pays, loin de sources de contamination (Strynar et al., 2012). Les PFAS étaient présents sur tous les sites, le PFOS étant le plus répandu car retrouvé dans 48% des échantillons à des concentrations allant jusqu'à 10 µg/kg. Le PFOA était également très répandu, puisque mesuré à des concentrations supérieures aux limites de quantification dans 28 % des échantillons, à des concentrations allant jusqu'à 32 µg/kg. Le PFHpA était le PFAS mesuré à des concentrations les plus élevées, allant jusqu'à 79 µg/kg et retrouvé dans 17% des échantillons. Sur ces sites considérés comme n'ayant aucun lien direct avec une source contamination en PFAS, leur somme peut ainsi aller jusqu'à 237 µg/kg (Brusseau et al., 2020). D'une manière générale, toutes ces recherches ont montré que les PFAS sont ubiquistes dans les sols, même à distance des sources de pollution. Par ailleurs, en plus du PFOA et du PFOS, le PFNA (acide perfluorononanoïque), le PFBA (acide perfluorobutanoïque), le PFHxS (acide perfluorohexane sulfonique) et le PFBS (acide perfluorobutane sulfonique) sont aussi fréquemment détectés dans l'environnement (Xu et al., 2021).

Les concentrations en PFAS dans les sols de sites contaminés sont plus élevées et peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de mg/kg (Dauchy *et al.*, 2019 ; Høisæter *et al.*, 2019 ; Hunter Anderson *et al.*, 2019 ; Mejia-Avendaño *et al.*, 2017 ; Anderson *et al.*, 2016 ; Filipovic *et al.*, 2015 ; Wang *et al.*, 2013 ; Ruan *et al.*, 2010). Par exemple, au droit d'un site d'entraînement au feu, les concentrations en PFOS allaient jusqu'à 6,5 mg/kg, ce composé correspondant à 96% du total des PFAS dans le sol (Høisæter *et al.*, 2019). Les concentrations dans les sols impactés par l'application de boues contaminées ou encore irrigués avec de l'eau contaminée présentent des concentrations inférieures, de l'ordre de quelques centaines de µg/kg (Sepulvado *et al.*, 2011 ; Washington *et al.*, 2010 ; Yoo *et al.*, 2010).

Les PFAS ont également été mesurés dans les eaux souterraines, au droit ou en aval de sites utilisant ou fabriquant des PFAS. Ainsi, sur 10 sites en activité de l'armée américaine, les concentrations en PFOS dans les eaux souterraines pouvaient atteindre 4 300 µg/L (Anderson et al., 2016). En aval d'un site d'entraînement au feu, les concentrations en PFOS dans les eaux souterraines étaient plus modérées, comprises entre 6,5 et 44,4 µg/L, correspondant à 71% de la concentration totale en PFAS (Høisæter et al., 2019). Par ailleurs, 10 PFAS ont été analysés dans les eaux souterraines à des distances de 0,2 à 1,5 km en aval d'un site de production de produits chimiques fluorés (Bao et al., 2019). La somme des concentrations de ces 10 PFAS montrait une tendance à la décroissance lors de l'éloignement au site (concentrations comprises entre 0,216 et 26,7 μg/L). Sur ce site, le PFBS était le PFAS dominant à proximité du site (79 à 84 % de la somme des PFAS entre 200 et 600 m en aval). En s'éloignant du site, le PFOA dominait (entre 49 et 68 % de la somme des PFAS). Ceci montre qu'en fonction des sources de pollution, les PFAS prépondérants dans les eaux souterraines peuvent être différents. En aval d'un site de production de polymères fluorés, les concentrations en PFOA dans les eaux souterraines pouvaient aller jusqu'à 78 µg/L (Davis et al., 2007). En dehors de sources de pollution en PFAS, les concentrations dans les eaux souterraines sont plus faibles. Par exemple, après la découverte en Suède de PFAS dans l'eau potable d'une ville, la somme des concentrations en PFAS dans des prélèvements d'eaux souterraines issus de 21 piézomètres sur 2 ans était inférieure à 1 µg/L (Gyllenhammar et al., 2015).

Par ailleurs, sur les sites d'entraînement au feu, d'autres surfactants fluorés (anionique, cationique et zwitterionique) ont été récemment identifiés, comportant des groupes fonctionnels sulfonyle, thioéther,

amine, ammonium quaternaire, oxyde d'amine et bétaïne (Zhi et Liu 2019). Ce sont les fluorotélomères, précurseurs des acides perfluoroalkylés (PFAA). Les recherches sur le comportement de ces précurseurs dans les sols sont très rares dans la littérature. Il a été montré que la rétention de ces précurseurs sur la matière organique du sol était similaire à la rétention des PFAA ayant des chaînes carbonées de même longueur (Zhi et Liu 2019).

De plus, les PFAS peuvent être mesurés dans les sols et les eaux souterraines en présence d'autres contaminants. En effet, les mousses utilisées pour l'extinction d'incendie contiennent un mélange complexe de surfactants fluorés, d'hydrocarbures, de solvants, de polymères et d'autres additifs. Les hydrocarbures seraient plus abondants (5 à 10% de la composition) que les PFAS (0,9 à 1,5%) (Kookana et al., 2023). Par ailleurs, des métaux et des PFAS peuvent être relargués dans l'environnement simultanément. Par exemple, le PFOS est utilisé en tant qu'anti-buée dans l'industrie du placage au chrome (Kookana et al., 2023). Cependant, dans la littérature, le rôle éventuel que peuvent jouer d'autres familles de polluants organiques persistants dans le relargage des PFAS dans les sols n'est pas étudié.

### 2.5 Comportement des PFAS dans les sols

Dans la littérature, les deux PFAS les plus étudiés sont le PFOA et le PFOS avec des recherches concernant leur sorption sur différentes phases solides, principalement des argiles, des sédiments ou des boues mais également des sols (Saeidi et al., 2020 ; Pietrini et al., 2019 ; Simon et al., 2019 ; Kucharzyk et al., 2017 ; Miao et al., 2017 ; Wei et al., 2017 ; Zhang et al., 2014 ; Yang et al., 2013 ; Zareitalabad et al., 2013 ; Chen et al., 2012 ; Wang et al., 2012 ; Yu et al., 2012 ; Ahrens et al., 2011 ; Wang et Shih 2011 ; You et al., 2010 ; Zhou et al., 2010b ; Zhou et al., 2010a). Ces deux composés font partie des PFAS les plus abondants dans l'environnement, directement relargués ou provenant de la dégradation de précurseurs (Milinovic et al., 2015). En revanche, on dispose de très peu de données sur le comportement des autres PFAS dans les sols (Hunter Anderson et al., 2019 ; Li et al., 2019), qui ont plutôt été étudiés dans les sédiments (Higgins et Luthy 2006) ou les argiles (Zhao et al., 2014). Dans les systèmes multiphasiques tels que le sol, le transport des PFAS est gouverné par plusieurs mécanismes de rétention, qui sont notamment fonction des propriétés géochimiques du milieu (phases solide et liquide), des propriétés physico-chimiques des PFAS et de la saturation en eau.

#### Mécanismes responsables de la rétention des PFAS dans les sols

A ce jour, il n'y a pas de consensus dans la littérature sur l'influence des propriétés principales du sol sur la sorption des PFAS (Liu et al., 2020). En effet, le comportement des PFAS dans les sols sera différent de celui des autres polluants organiques persistants en raison d'une chaîne carbonée poly ou perfluorée hydrophobe associée à un groupe fonctionnel hydrophile (Campos Pereira et al., 2018). C'est pour cela que, contrairement aux autres polluants organiques persistants, le comportement des PFAS dans les sols est gouverné non seulement par des interactions hydrophobes (correspondant à l'affinité des molécules hydrophobes à l'agrégation entre elles en solution aqueuse et à la répulsion des molécules d'eau (Chandler 2005)), mais aussi par des interactions électrostatiques, qui seraient l'une des forces principales gouvernant l'adsorption des PFAS, notamment entre les PFAS anioniques comme le PFOS et le PFOA et les adsorbants positivement chargés (Du et al., 2014). Ce sont surtout des mécanismes par rétention de charges et interactions électrostatiques qui sont mis en évidence à la surface des particules de sol, faisant intervenir les ions carboxylates ou sulfoniques des PFAS. Des mécanismes faisant intervenir des cations bi ou trivalents (Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) sont également proposés dans la littérature (Cai et al., 2022 ; Li et al., 2018). D'une manière générale, il a été montré que les interactions électrostatiques, les interactions hydrophobes, l'échange d'ions et de ligands, la complexation de surface et les liaisons hydrogènes jouent un rôle dans la sorption du PFOS et d'autres PFAS dans le sol (Zhang et al., 2019a ; Wei et al., 2017 ; Du et al., 2014 ; Zhao et al., 2014 ; Jeon et al., 2011).

Afin de déterminer le rôle des interactions hydrophobe et électrostatique dans la sorption du PFOS dans les sols, des isothermes de sorption du PFOS ont été mesurées sur différents sols, à différents pH et à différentes forces ioniques (Liu et al., 2020). L'effet de co-contaminants comme le plomb et le PFOA ainsi que le taux de carbone organique dissous a de plus été investigué. Les résultats ont montré que la sorption du PFOS était dominée par des interactions hydrophobes pour des sols à fort taux de carbone organique (COT), quels que soient le pH et la force ionique. En revanche, les interactions électrostatiques sont prépondérantes à pH faible et dans des sols à faible teneur en COT. Ces auteurs

ont montré que l'ajout de carbone organique dissous et de co-contaminants comme le plomb (sous forme Pb<sup>2+</sup>) et le PFOA augmente la sorption du PFOS.

Par ailleurs, les atomes d'oxygène contenus dans le groupe fonctionnel des PFAS peuvent jouer le rôle d'accepteurs dans la liaison hydrogène avec les groupes fonctionnels des adsorbants (Gao et Chorover 2012; Takayose *et al.*, 2012). En effet, la liaison hydrogène implique un atome d'hydrogène et un atome électronégatif porteur d'un doublet non liant comme l'oxygène, l'azote ou encore le fluor. De ce fait, il peut y avoir une compétition dans la sorption avec les molécules d'eau qui peuvent créer une liaison hydrogène avec les groupes fonctionnels des adsorbants.

Enfin, une étude a montré que la sorption du PFOS dans les sols était non réversible et non linéaire (Wang *et al.*, 2021).

#### Influence des propriétés du sol sur la rétention des PFAS

La sorption des PFAS dans les sols ne peut pas être prédite à partir d'une seule propriété du sol comme le carbone organique pour d'autres composés comme les HAP par exemple (Sharifan *et al.*, 2021 ; Li *et al.*, 2018 ; Barzen-Hanson *et al.*, 2017), bien que beaucoup d'études ont conclu que le taux de carbone organique du sol est le paramètre principal contrôlant la sorption des PFAS (Li *et al.*, 2019). En effet, la matière organique naturelle qui est plutôt négativement chargée (Jia *et al.*, 2010) va avoir des interactions répulsives pour les PFAS anioniques comme le PFOS et le PFOA par exemple (Du *et al.*, 2014).

Ainsi, en plus de la matière organique, les composants minéraux du sol comme les oxydes d'aluminium ou de fer jouent également un rôle dans la sorption des PFAS ioniques (Lyu et al., 2020; Li et al., 2018; Wei et al., 2017). Plus ces composants sont présents, plus le PFOS et le PFOA sont retenus dans les sols (Lyu et al., 2019). Les PFAS pourraient remplacer les groupes hydroxyles dans les oxydes d'aluminium par échange de ligand (Wei et al., 2017; Wang et al., 2012). De même, le groupe carboxyle du PFOA forme des complexes de sphère interne avec les carboxylates de fer et les PFAS contenant des groupes sulfonates forment des complexes de sphère externe via des interactions électrostatiques sur les surfaces des oxydes de fer (Gao et Chorover 2012).

De ce fait, puisque la sorption des PFAS peut être contrôlée par des interactions électrostatiques, qui dépendent de la charge de surface des PFAS et aussi des particules de sol, les conditions physicochimiques, et notamment le **pH**, peuvent avoir une **influence sur leur rétention** (Hunter Anderson *et al.*, 2019 ; Li *et al.*, 2018). Lors d'une augmentation de pH, les surfaces des adsorbants vont avoir tendance à être plus négativement chargées, ce qui implique une plus faible attraction pour les PFAS anioniques. Ainsi, leur sorption augmente lors d'une diminution de pH dans les sols (Campos Pereira *et al.*, 2018). En revanche, une augmentation de la force ionique de la solution peut comprimer la double couche électrique des sorbants ce qui affaiblit les interactions électrostatiques (attraction et répulsion) et diminue l'effet d'un changement de pH (Du *et al.*, 2014). Lors d'expériences en conditions non saturées sur la migration du PFOA, il a été montré que l'augmentation de la force ionique retardait sa percée (Lyu et Brusseau 2020). Ces auteurs ont par ailleurs montré que, dans les conditions expérimentales utilisées, le PFOA était mobile puisque sa percée a eu lieu en 3 à 6 volumes poreux environ (en comparaison avec des HAP pour lesquels la percée peut s'étendre sur plusieurs milliers de volumes poreux par exemple).

Plus particulièrement, au sein de la matière organique, le **taux de protéines** joue un rôle dans la sorption des PFAS (Jones *et al.*, 2003 ; Giesy et Kannan 2002) et pourrait expliquer la forte rétention des PFAS à chaîne longue (Li *et al.*, 2019). Certains auteurs ont montré que le taux de protéines est la propriété du sol dominante contrôlant la sorption des PFAS, suivie de la capacité d'échange anionique et du taux d'oxydes de fer (Li *et al.*, 2019). Ces auteurs ont montré que l'influence des acides fulviques et des oxydes d'aluminium était dépendante du PFAS considéré alors qu'il n'y avait **pas d'effet des saccharides, des acides humiques, de la surface spécifique et de la capacité d'échange cationique sur la sorption des PFAS. Par ailleurs, la nature de la MO influence la sorption des PFAS : ils sont plus fortement sorbés sur la matière organique pyrogénique présente notamment sur les sites d'entraînement au feu que sur la matière organique du sol (Zhi et Liu 2018).** 

D'autres auteurs ont montré que la sorption des PFAS dans les sols pouvait être expliquée par le COT et la teneur en argile (Hunter Anderson *et al.*, 2019), le taux de carbone organique, le taux de limons et d'argile ainsi que le pH du sol (Knight *et al.*, 2019) ou encore le taux de carbone organique, les oxydes métalliques ainsi que la fraction de limons et d'argile (Wang *et al.*, 2021).

La teneur en eau est également un paramètre influençant la rétention des PFAS dans le sol (Brusseau et Guo 2022). Ces auteurs ont montré que pour un sol donné, le rapport des concentrations des PFAS fixés à l'interface air/eau et des PFAS présents dans l'eau est plus grand pour les PFAS à chaîne plus longue. De plus, pour un PFAS donné, plus les zones interfaciales air/eau dans le sol sont grandes, plus ce rapport est élevé. Cependant, les études sur la sorption des PFAS à l'interface air/eau sont rares et des recherches sont nécessaires pour déterminer l'importance relative de la rétention des PFAS à l'interface air/eau dans les mécanismes globaux de rétention des PFAS dans les sols (Kookana et al., 2023).

Par ailleurs, lors d'expériences de lixiviation en batch, il a été montré que les concentrations mesurées dans les lixiviats d'échantillons non séchés étaient plus faibles que celles mesurées dans les lixiviats d'échantillons séchés au préalable (Lange et al., 2020), montrant à nouveau l'influence de la teneur en eau sur le comportement des PFAS dans les sols. La vitesse d'infiltration joue également un rôle, puisqu'il a été montré, lors de l'étude de la migration du PFOS en colonne en conditions non saturées non permanentes (conditions naturelles d'écoulement), que sa mobilité était dépendante de la vitesse d'infiltration : plus la vitesse d'infiltration était élevée, plus le PFOS était mobile (Høisæter et al., 2019).

#### > Influence de la nature du PFAS considéré sur sa rétention dans les sols

Le type de PFAS considéré, en particulier la longueur de la chaîne carbonée de la molécule ainsi que son groupe fonctionnel, influence également sa rétention dans les sols. En effet, les PFAS à longue chaîne carbonée ont plus d'affinité pour le sol que les PFAS à chaîne carbonée plus courte (Zhang et al., 2020). Soumis à des extractions successives en batch par une solution acide (5 extractions de 24h), les PFAS ayant une chaîne carbonée plus courte sont plus facilement désorbés à partir d'un sol contaminé (Kabiri et McLaughlin 2021). La désorption des PFAS à chaîne carbonée longue est néanmoins favorisée à pH élevé (Kabiri et al., 2021). Les PFAS avec des groupes fonctionnels carboxyles sont lixiviés plus rapidement dans ce type d'expérience que ceux possédant des groupes fonctionnels sulfonyles (Kabiri et McLaughlin 2021).

De plus, lors d'une augmentation de force ionique, la rétention dans les sols est augmentée pour les PFAS avec des chaînes carbonées de longueur intermédiaire (C5-C8) (Campos Pereira *et al.*, 2018). En revanche, il n'y a pas d'effet pour les PFAS avec de plus longues chaînes (C9-C13).

Au sein de la matière organique, les PFAS avec les plus longues chaînes carbonées sont par ailleurs plutôt fixés sur l'humine alors que ceux avec les plus courtes chaînes sont liés aux acides humiques et fulviques (Campos Pereira *et al.*, 2018).

Lors de l'étude du comportement de PFAA en lysimètre sur des sols contaminés artificiellement, il a été montré que leur relargage dans l'eau était négativement corrélé au nombre d'atomes de carbone liés à des atomes de fluor (McLachlan *et al.*, 2019). Par ailleurs, plus les sols étaient contaminés à des concentrations élevées, plus le relargage des PFAA était rapide.

De plus, les PFCA à chaîne courte sont très persistants (Liu et Mejia Avendaño 2013) et très mobiles (log Kow de la forme neutre 2,82-4,6; solubilité supérieure à 20 g/L, log Koc 2,7-3,6) (Brendel *et al.*, 2018).

### > Constantes de partage sol/eau

Dans la littérature, les données concernant les constantes de partage sol/eau (Kd) des PFAS sont relativement limitées. Elles ont été obtenues principalement au moyen d'expérimentations en batch et couvrent des gammes relativement étendues, par exemple entre 19 et 295 L/kg pour le PFOS, entre 0,6 et 387 L/kg pour le PFOA et entre 0,4 et 6,8 L/kg pour le PFBS, indiquant, en fonction de la nature des sols, une rétention plus ou moins forte (Knight *et al.*, 2019; Milinovic *et al.*, 2015). D'une manière générale, les travaux concernant le comportement des PFAS dans les sols et notamment leur transfert sont récents et de nombreuses questions restent en suspens (Brusseau *et al.*, 2019). A ce jour, très peu d'études ont été conduites au laboratoire pour évaluer la rétention et le transport des PFAS (Gan *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2021). En particulier, les travaux qui s'appuient sur des expériences en colonne de laboratoire sont plutôt rares. Elles concernent uniquement l'étude de la migration du PFOS en conditions saturées (Brusseau *et al.*, 2019) et non saturées (Wang *et al.*, 2021; Brusseau *et al.*, 2019; Høisæter *et al.*, 2019) et du PFOA en conditions saturées (Lyu et Brusseau 2020; Lyu *et al.*, 2020) et non saturées (Lyu et Brusseau 2020; Lyu *et al.*, 2019). Par ailleurs, seul un nombre limité d'études se

sont intéressées au comportement de mélanges de PFAS. De plus, la plupart des recherches depuis cinq ans se concentre essentiellement sur des PFAA ayant 4 à 10 atomes de carbone et particulièrement sur le PFOA (acide perfluorooctanoïque), le PFNA (acide perfluorononanoïque), le PFOS (acide perfluorooctanesulfonique), le PFNS (acide perfluorononanesulfonique) et le PFDS (acide perfluorodécanesulfonique).

La sorption des PFAS dans les sols s'explique donc par la prise en compte de plusieurs propriétés du sol simultanément. Cependant, les articles de revue publiés récemment sur le sujet montrent que, même s'il est désormais bien établi que la sorption des PFAS dans les sols est corrélée positivement à la longueur de la chaîne carbonée et inversement corrélée au pH, les mécanismes gouvernant l'intensité de la rétention et surtout les rôles relatifs des différents composants du sol, tels que le carbone organique, les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium et les argiles restent à comprendre, notamment comment leurs contributions relatives peuvent changer lors d'un changement de pH (Campos-Pereira et al., 2023).

## 3 Conclusion et perspectives : besoins de recherche identifiés

Cette synthèse bibliographique montre qu'il est nécessaire d'aller plus loin dans la caractérisation du devenir et du transport des PFAS dans les sols et les eaux souterraines (Naidu et al., 2020). Plusieurs auteurs mettent en évidence le fait qu'il est indispensable de déterminer et de comprendre les paramètres principaux qui gouvernent le relargage et le transport des PFAS à partir de sols contaminés, en zones saturée et non saturée : types de PFAS, effet de l'âge de la contamination, de la présence de co-contaminants et des propriétés du sol (notamment force ionique, pH, rôle relatif des oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium et de la matière organique) (Li et al., 2019 ; Li et al., 2018 ; Du et al., 2014). Dans ce cadre, les contributions relatives de la sorption des PFAS sur les phases organiques et inorganiques, l'échange d'ions, etc. doivent être mises en évidence, idéalement en s'appuyant sur des expériences à l'échelle du laboratoire permettant d'étudier les mécanismes et en s'appuyant sur des échantillons réels (Sharifan et al., 2021), pour ensuite inclure cela dans des modèles. Une revue récente montre que les travaux sur le comportement des PFAS (sorption/désorption) restent limités et met en évidence le besoin d'acquérir des connaissances, en plus des domaines cités précédemment, sur la réversibilité des réactions de sorption, le comportement des PFAS lors de leur désorption et l'importance des phénomènes de sorption aux interfaces air/eau (Kookana et al., 2023). Par ailleurs, les recherches au sujet des précurseurs des PFAA (fluorotélomères) sont encore rares dans la littérature et leur comportement dans les sols et les eaux souterraines nécessiterait d'être étudié (Cai et al., 2022).

### 4 Références

Ahrens, L. (2011). "Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate." J Environ Monit **13**(1): 20-31.

Ahrens, L., K. Norström, T. Viktor, A. P. Cousins et S. Josefsson (2015). "Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish." <a href="Chemosphere">Chemosphere</a> 129: 33-38. Ahrens, L., L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu, P. K. S. Lam et N. Yamashita (2011). "Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment." <a href="Chemosphere">Chemosphere</a> 85(5): 731-737.

Anderson, R. H., G. C. Long, R. C. Porter et J. K. Anderson (2016). "Occurrence of select perfluoroalkyl substances at U.S. Air Force aqueous film-forming foam release sites other than fire-training areas: Field-validation of critical fate and transport properties." <u>Chemosphere</u> **150**: 678-685.

Baduel, C., J. F. Mueller, A. Rotander, J. Corfield et M.-J. Gomez-Ramos (2017). "Discovery of novel per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) at a fire fighting training ground and preliminary investigation of their fate and mobility." Chemosphere **185**: 1030-1038.

Baduel, C., C. J. Paxman et J. F. Mueller (2015). "Perfluoroalkyl substances in a firefighting training ground (FTG), distribution and potential future release." <u>Journal of Hazardous Materials</u> **296**: 46-53.

Bao, J., W.-J. Yu, Y. Liu, X. Wang, Y.-H. Jin et G.-H. Dong (2019). "Perfluoroalkyl substances in groundwater and home-produced vegetables and eggs around a fluorochemical industrial park in China." <u>Ecotoxicology and Environmental Safety</u> **171**: 199-205.

Barry, V., A. Winquist et K. Steenland (2013). "Perfluorooctanoic acid (PFOA) exposures and incident cancers among adults living near a chemical plant." <u>Environ Health Perspect</u> **121**(11-12): 1313-1318.

Barzen-Hanson, K. A., S. E. Davis, M. Kleber et J. A. Field (2017). "Sorption of Fluorotelomer Sulfonates, Fluorotelomer Sulfonamido Betaines, and a Fluorotelomer Sulfonamido Amine in National Foam Aqueous Film-Forming Foam to Soil." <u>Environmental Science & Technology</u> **51**(21): 12394-12404.

Benskin, J. P., B. Li, M. G. Ikonomou, J. R. Grace et L. Y. Li (2012). "Per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachate: patterns, time trends, and sources." <u>Environ Sci Technol</u> **46**(21): 11532-11540.

Brendel, S., É. Fetter, C. Staude, L. Vierke et A. Biegel-Engler (2018). "Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH." <u>Environmental Sciences Europe</u> **30**(1): 9.

Brusseau, M., R. Anderson et B. Guo (2020). "PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites." <u>Science of The Total Environment</u> **740**: 140017.

Brusseau, M. L. et B. Guo (2022). "PFAS concentrations in soil versus soil porewater: Mass distributions and the impact of adsorption at air-water interfaces." <u>Chemosphere</u> **302**: 134938.

Brusseau, M. L., N. Yan, S. Van Glubt, Y. Wang, W. Chen, Y. Lyu, B. Dungan, K. C. Carroll et F. O. Holguin (2019). "Comprehensive retention model for PFAS transport in subsurface systems." <u>Water Research</u> **148**: 41-50.

Buck, R. C., J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. de Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury et S. P. van Leeuwen (2011). "Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins." <a href="Integrated Environmental Assessment and Management">Integrated Environmental Assessment and Management</a> 7(4): 513-541.

Busch, J., L. Ahrens, R. Sturm et R. Ebinghaus (2010). "Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates." Environ Pollut **158**(5): 1467-1471.

Cai, W., D. A. Navarro, J. Du, G. Ying, B. Yang, M. J. McLaughlin et R. S. Kookana (2022). "Increasing ionic strength and valency of cations enhance sorption through hydrophobic interactions of PFAS with soil surfaces." <u>Science of The Total Environment</u> **817**: 152975.

Campos-Pereira, H., D. B. Kleja, L. Ahrens, A. Enell, J. Kikuchi, M. Pettersson et J. P. Gustafsson (2023). "Effect of pH, surface charge and soil properties on the solid–solution partitioning of perfluoroalkyl substances (PFASs) in a wide range of temperate soils." <u>Chemosphere</u> **321**: 138133.

Campos Pereira, H., M. Ullberg, D. B. Kleja, J. P. Gustafsson et L. Ahrens (2018). "Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon – Effect of cation composition and pH." Chemosphere **207**: 183-191.

Chandler, D. (2005). "Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly." <u>Nature</u> **437**(7059): 640-647.

Chen, H., C. Zhang, Y. Yu et J. Han (2012). "Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on marine sediments." <u>Marine Pollution Bulletin</u> **64**(5): 902-906.

Cui, D., X. Li et N. Quinete (2020). "Occurrence, fate, sources and toxicity of PFAS: What we know so far in Florida and major gaps." <u>TrAC Trends in Analytical Chemistry</u> **130**: 115976.

- D'Agostino, L. A. et S. A. Mabury (2017). "Aerobic biodegradation of 2 fluorotelomer sulfonamide-based aqueous film-forming foam components produces perfluoroalkyl carboxylates." <u>Environ Toxicol Chem</u> **36**(8): 2012-2021.
- Dauchy, X., V. Boiteux, C. Bach, A. Colin, J. Hemard, C. Rosin et J.-F. Munoz (2017). "Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility." <u>Science of The Total Environment</u> **576**: 549-558.
- Dauchy, X., V. Boiteux, A. Colin, J. Hémard, C. Bach, C. Rosin et J.-F. Munoz (2019). "Deep seepage of per- and polyfluoroalkyl substances through the soil of a firefighter training site and subsequent groundwater contamination." <u>Chemosphere</u> **214**: 729-737.
- Davis, K. L., M. D. Aucoin, B. S. Larsen, M. A. Kaiser et A. S. Hartten (2007). "Transport of ammonium perfluorooctanoate in environmental media near a fluoropolymer manufacturing facility." <u>Chemosphere</u> **67**(10): 2011-2019.
- Du, Z., S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang et G. Yu (2014). "Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review." <u>Journal of Hazardous Materials</u> **274**: 443-454.
- Field, J. A. et J. Seow (2017). "Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates." <u>Critical Reviews in Environmental Science and Technology</u> **47**(8): 643-691.
- Filipovic, M., A. Woldegiorgis, K. Norström, M. Bibi, M. Lindberg et A.-H. Österås (2015). "Historical usage of aqueous film forming foam: A case study of the widespread distribution of perfluoroalkyl acids from a military airport to groundwater, lakes, soils and fish." <u>Chemosphere</u> **129**: 39-45.
- Gan, C.-d., M.-y. Peng, H.-b. Liu et J.-y. Yang (2022). "Concentration and distribution of metals, total fluorine, per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) in vertical soil profiles in industrialized areas." <a href="https://doi.org/10.2012/j.chemosphere">Chemosphere</a> **302**: 134855.
- Gao, X. et J. Chorover (2012). "Adsorption of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid to iron oxide surfaces as studied by flow-through ATR-FTIR spectroscopy." <u>Environmental Chemistry</u> **9**: 148.
- Garg, S., P. Kumar, V. Mishra, R. Guijt, P. Singh, L. F. Dumée et R. S. Sharma (2020). "A review on the sources, occurrence and health risks of per-/poly-fluoroalkyl substances (PFAS) arising from the manufacture and disposal of electric and electronic products." <u>Journal of Water Process Engineering</u> **38**: 101683.
- Giesy, J. P. et K. Kannan (2002). "Peer Reviewed: Perfluorochemical Surfactants in the Environment." <u>Environmental Science & Technology</u> **36**(7): 146A-152A.
- Gyllenhammar, I., U. Berger, M. Sundström, P. McCleaf, K. Eurén, S. Eriksson, S. Ahlgren, S. Lignell, M. Aune, N. Kotova et A. Glynn (2015). "Influence of contaminated drinking water on perfluoroalkyl acid levels in human serum A case study from Uppsala, Sweden." <u>Environmental Research</u> **140**: 673-683. Hamid, H., L. Y. Li et J. R. Grace (2020). "Formation of perfluorocarboxylic acids from 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTS) in landfill leachate: Role of microbial communities." <u>Environmental Pollution</u> **259**: 113835.
- Higgins, C. P. et R. G. Luthy (2006). "Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments." <u>Environmental Science & Technology</u> **40**(23): 7251-7256.
- Høisæter, Å., A. Pfaff et G. D. Breedveld (2019). "Leaching and transport of PFAS from aqueous film-forming foam (AFFF) in the unsaturated soil at a firefighting training facility under cold climatic conditions." <u>Journal of Contaminant Hydrology</u> **222**: 112-122.
- Hunter Anderson, R., D. T. Adamson et H. F. Stroo (2019). "Partitioning of poly- and perfluoroalkyl substances from soil to groundwater within aqueous film-forming foam source zones." <u>Journal of Contaminant Hydrology</u> **220**: 59-65.
- ITRC (2022). "Naming conventions for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)." **ITRC fact sheets**. Jeon, J., K. Kannan, B. J. Lim, K. G. An et S. D. Kim (2011). "Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles." <u>Journal of Environmental Monitoring</u> **13**(6): 1803-1810.
- Jia, C., C. You et G. Pan (2010). "Effect of temperature on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate on humic acid." <u>Journal of Environmental Sciences</u> **22**(3): 355-361.
- Jones, P. D., W. Hu, W. De Coen, J. L. Newsted et J. P. Giesy (2003). "Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins." <u>Environmental Toxicology and Chemistry</u> **22**(11): 2639-2649.
- Kabiri, S., M. Centner et M. J. McLaughlin (2021). "Durability of sorption of per- and polyfluorinated alkyl substances in soils immobilised using common adsorbents: 1. Effects of perturbations in pH." <u>Science of The Total Environment</u> **766**: 144857.
- Kabiri, S. et M. J. McLaughlin (2021). "Durability of sorption of per- and polyfluorinated alkyl substances in soils immobilized using common adsorbents: 2. Effects of repeated leaching, temperature extremes, ionic strength and competing ions." Science of The Total Environment **766**: 144718.

- Key, B. D., R. D. Howell et C. S. Criddle (1997). "Fluorinated Organics in the Biosphere." <u>Environmental Science & Technology</u> **31**(9): 2445-2454.
- Knight, E. R., L. J. Janik, D. A. Navarro, R. S. Kookana et M. J. McLaughlin (2019). "Predicting partitioning of radiolabelled 14C-PFOA in a range of soils using diffuse reflectance infrared spectroscopy." <u>Science of The Total Environment</u> **686**: 505-513. Kookana, R. S., D. A. Navarro, S. Kabiri et M. J. McLaughlin (2023). "Key properties governing sorption—
- Kookana, R. S., D. A. Navarro, S. Kabiri et M. J. McLaughlin (2023). "Key properties governing sorption—desorption behaviour of poly- and perfluoroalkyl substances in saturated and unsaturated soils: a review." <u>Soil Research</u> **61**(2): 107-125.
- Kucharzyk, K. H., R. Darlington, M. Benotti, R. Deeb et E. Hawley (2017). "Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review." <u>Journal of Environmental Management</u> **204**: 757-764.
- Lange, F. T., M. Scheurer, C. Bierreth, W. Borho, A.-K. Seeger, P. Dreher et T. Nöltner (2020). "Airdrying of soil samples A crucial step in the determination of leachable concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances." Chemosphere: 128745.
- Li, F., X. Fang, Z. Zhou, X. Liao, J. Zou, B. Yuan et W. Sun (2019). "Adsorption of perfluorinated acids onto soils: Kinetics, isotherms, and influences of soil properties." <u>Science of The Total Environment</u> **649**: 504-514.
- Li, Y., D. P. Oliver et R. S. Kookana (2018). "A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs)." Science of The Total Environment **628-629**: 110-120.
- Liu, J. et S. Mejia Avendaño (2013). "Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review." <u>Environment International</u> **61**: 98-114.
- Liu, Y., F. Qi, C. Fang, R. Naidu, L. Duan, R. Dharmarajan et P. Annamalai (2020). "The effects of soil properties and co-contaminants on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in contrasting soils." Environmental Technology & Innovation **19**: 100965.
- Lyu, X., X. Liu, Y. Sun, R. Ji, B. Gao et J. Wu (2019). "Transport and retention of perfluorooctanoic acid (PFOA) in natural soils: Importance of soil organic matter and mineral contents, and solution ionic strength." Journal of Contaminant Hydrology **225**: 103477.
- Lyu, X., X. Liu, X. Wu, Y. Sun, B. Gao et J. Wu (2020). "Importance of Al/Fe oxyhydroxide coating and ionic strength in perfluorooctanoic acid (PFOA) transport in saturated porous media." <u>Water Research</u> **175**: 115685.
- Lyu, Y. et M. L. Brusseau (2020). "The influence of solution chemistry on air-water interfacial adsorption and transport of PFOA in unsaturated porous media." <u>Science of The Total Environment</u> **713**: 136744. McLachlan, M. S., S. Felizeter, M. Klein, M. Kotthoff et P. De Voogt (2019). "Fate of a perfluoroalkyl acid mixture in an agricultural soil studied in lysimeters." <u>Chemosphere</u> **223**: 180-187.
- Mejia-Avendaño, S., G. Munoz, S. Vo Duy, M. Desrosiers, P. Benoît, S. Sauvé et J. Liu (2017). "Novel Fluoroalkylated Surfactants in Soils Following Firefighting Foam Deployment During the Lac-Mégantic Railway Accident." Environmental Science & Technology **51**(15): 8313-8323.
- Méndez, V., S. Holland, S. Bhardwaj, J. McDonald, S. Khan, D. O'Carroll, R. Pickford, S. Richards, C. O'Farrell, N. Coleman, M. Lee et M. J. Manefield (2022). "Aerobic biotransformation of 6:2 fluorotelomer sulfonate by Dietzia aurantiaca J3 under sulfur-limiting conditions." <u>Science of The Total Environment</u> **829**: 154587.
- Meng, J., T. Wang, S. Song, P. Wang, Q. Li, Y. Zhou et Y. Lu (2018). "Tracing perfluoroalkyl substances (PFASs) in soils along the urbanizing coastal area of Bohai and Yellow Seas, China." <a href="Environmental Pollution">Environmental Pollution 238: 404-412.</a>
- Miao, Y., X. Guo, P. Dan, T. Fan et C. Yang (2017). "Rates and equilibria of perfluorooctanoate (PFOA) sorption on soils from different regions of China." <u>Ecotoxicology and Environmental Safety</u> **139**: 102-108.
- Milinovic, J., S. Lacorte, M. Vidal et A. Rigol (2015). "Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils." Science of The Total Environment **511**: 63-71.
- Milley, S. A., I. Koch, P. Fortin, J. Archer, D. Reynolds et K. P. Weber (2018). "Estimating the number of airports potentially contaminated with perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances from aqueous film forming foam: A Canadian example." <u>Journal of Environmental Management</u> **222**: 122-131.
- Naidu, R., P. Nadebaum, C. Fang, I. Cousins, K. Pennell, J. Conder, C. J. Newell, D. Longpré, S. Warner, N. D. Crosbie, A. Surapaneni, D. Bekele, R. Spiese, T. Bradshaw, D. Slee, Y. Liu, F. Qi, M. Mallavarapu, L. Duan, L. McLeod, M. Bowman, B. Richmond, P. Srivastava, S. Chadalavada, A. Umeh, B. Biswas, A. Barclay, J. Simon et P. Nathanail (2020). "Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS): Current status and research needs." Environmental Technology & Innovation 19: 100915.
- Ochoa-Herrera, V., J. A. Field, A. Luna-Velasco et R. Sierra-Alvarez (2016). "Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs)." Environmental Science: Processes & Impacts 18(9): 1236-1246.

- Pietrini, F., L. Passatore, E. Fischetti, S. Carloni, C. Ferrario, S. Polesello et M. Zacchini (2019). "Evaluation of morpho-physiological traits and contaminant accumulation ability in Lemna minor L. treated with increasing perfluorooctanoic acid (PFOA) concentrations under laboratory conditions." Science of The Total Environment **695**: 133828.
- Rankin, K., S. A. Mabury, T. M. Jenkins et J. W. Washington (2016). "A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: Distribution patterns and mode of occurrence." Chemosphere **161**: 333-341.
- Ruan, T., Y. Wang, T. Wang, Q. Zhang, L. Ding, J. Liu, C. Wang, G. Qu et G. Jiang (2010). "Presence and Partitioning Behavior of Polyfluorinated Iodine Alkanes in Environmental Matrices around a Fluorochemical Manufacturing Plant: Another Possible Source for Perfluorinated Carboxylic Acids?" Environmental Science & Technology **44**(15): 5755-5761.
- Saeidi, N., F.-D. Kopinke et A. Georgi (2020). "Understanding the effect of carbon surface chemistry on adsorption of perfluorinated alkyl substances." <u>Chemical Engineering Journal</u> **381**: 122689.
- Seo, S.-H., M.-H. Son, E.-S. Shin, S.-D. Choi et Y.-S. Chang (2019). "Matrix-specific distribution and compositional profiles of perfluoroalkyl substances (PFASs) in multimedia environments." <u>Journal of Hazardous Materials</u> **364**: 19-27.
- Sepulvado, J. G., A. C. Blaine, L. S. Hundal et C. P. Higgins (2011). "Occurrence and Fate of Perfluorochemicals in Soil Following the Land Application of Municipal Biosolids." <u>Environmental Science & Technology</u> **45**(19): 8106-8112.
- Sharifan, H., M. Bagheri, D. Wang, J. G. Burken, C. P. Higgins, Y. Liang, J. Liu, C. E. Schaefer et J. Blotevogel (2021). "Fate and transport of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the vadose zone." <u>Science of The Total Environment</u> **771**: 145427.
- Shaw, D. M. J., G. Munoz, E. M. Bottos, S. V. Duy, S. Sauvé, J. Liu et J. D. Van Hamme (2019). "Degradation and defluorination of 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine and 6:2 fluorotelomer sulfonate by Gordonia sp. strain NB4-1Y under sulfur-limiting conditions." <u>Science of The Total Environment</u> **647**: 690-698.
- Sima, M. W. et P. R. Jaffé (2021). "A critical review of modeling Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in the soil-water environment." <u>Science of The Total Environment</u> **757**: 143793.
- Simon, J. A., S. Abrams, T. Bradburne, D. Bryant, M. Burns, D. Cassidy, J. Cherry, S.-Y. Chiang, D. Cox, M. Crimi, E. Denly, B. DiGuiseppi, J. Fenstermacher, S. Fiorenza, J. Guarnaccia, N. Hagelin, L. Hall, J. Hesemann, E. Houtz, S. S. Koenigsberg, F. Lauzon, J. Longsworth, T. Maher, A. McGrath, R. Naidu, C. J. Newell, B. L. Parker, T. Singh, P. Tomiczek et R. Wice (2019). "PFAS Experts Symposium: Statements on regulatory policy, chemistry and analytics, toxicology, transport/fate, and remediation for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) contamination issues." Remediation Journal 29(4): 31-48. Sorengard, M., D. B. Kleja et L. Ahrens (2019). "Stabilization of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) with colloidal activated carbon (PlumeStop®) as a function of soil clay and organic matter content." Journal of Environmental Management 249: 109345.
- Strynar, M. J., A. B. Lindstrom, S. F. Nakayama, P. P. Egeghy et L. J. Helfant (2012). "Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils." <u>Chemosphere</u> **86**(3): 252-257.
- Takayose, M., K. Nishimoto et J. Matsui (2012). "A fluorous synthetic receptor that recognizes perfluorooctanoic acid (PFOA) via fluorous interaction obtained by molecular imprinting." <u>Analyst</u> **137**(12): 2762-2765.
- Tang, L., X. Liu, G. Yang, J. Xia, N. Zhang, D. Wang, H. Deng, M. Mao, X. Li et B.-J. Ni (2021). "Spatial distribution, sources and risk assessment of perfluoroalkyl substances in surface soils of a representative densely urbanized and industrialized city of China." <u>CATENA</u> **198**: 105059.
- Van Hamme, J. D., E. M. Bottos, N. J. Bilbey et S. E. Brewer (2013). "Genomic and proteomic characterization of Gordonia sp. NB4-1Y in relation to 6 : 2 fluorotelomer sulfonate biodegradation." <u>Microbiology (Reading)</u> **159**(Pt 8): 1618-1628.
- Wang, F., C. Liu et K. Shih (2012). "Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite." <u>Chemosphere</u> **89**(8): 1009-1014.
- Wang, F. et K. Shih (2011). "Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: Influence of solution pH and cations." Water Research **45**(9): 2925-2930.
- Wang, N., J. Liu, R. C. Buck, S. H. Korzeniowski, B. W. Wolstenholme, P. W. Folsom et L. M. Sulecki (2011). "6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants." Chemosphere **82**(6): 853-858.
- Wang, P., T. Wang, J. P. Giesy et Y. Lu (2013). "Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China." <u>Chemosphere</u> **91**(6): 751-757.

- Wang, Q., Z. Zhao, Y. Ruan, J. Li, H. Sun et G. Zhang (2018). "Occurrence and distribution of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in natural forest soils: A nationwide study in China." Science of The Total Environment **645**: 596-602.
- Wang, Y., N. Khan, D. Huang, K. C. Carroll et M. L. Brusseau (2021). "Transport of PFOS in aquifer sediment: Transport behavior and a distributed-sorption model." <u>Science of The Total Environment</u> **779**: 146444.
- Washington, J. W., H. Yoo, J. J. Ellington, T. M. Jenkins et E. L. Libelo (2010). "Concentrations, Distribution, and Persistence of Perfluoroalkylates in Sludge-Applied Soils near Decatur, Alabama, USA." <a href="mailto:Environmental Science & Technology">Environmental Science & Technology</a> <a href="mailto:44">44</a>(22): 8390-8396.
- Wei, C., X. Song, Q. Wang et Z. Hu (2017). "Sorption kinetics, isotherms and mechanisms of PFOS on soils with different physicochemical properties." <u>Ecotoxicology and Environmental Safety</u> **142**: 40-50.
- Winquist, A. et K. Steenland (2014a). "Modeled PFOA exposure and coronary artery disease, hypertension, and high cholesterol in community and worker cohorts." <u>Environ Health Perspect</u> **122**(12): 1299-1305.
- Winquist, A. et K. Steenland (2014b). "Perfluorooctanoic acid exposure and thyroid disease in community and worker cohorts." <u>Epidemiology</u> **25**(2): 255-264.
- Xu, B., S. Liu, J. L. Zhou, C. Zheng, J. Weifeng, B. Chen, T. Zhang et W. Qiu (2021). "PFAS and their substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and remediation." <u>Journal of Hazardous</u> Materials **412**: 125159.
- Yang, K.-H., Y.-C. Lin, M.-D. Fang, C.-H. Wu, S. C. Panchangam, P.-K. A. Hong et C.-F. Lin (2013). "Sorption of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) onto Sediment in the Presence of Dissolved Natural Organics." <u>Separation Science and Technology</u> **48**(10): 1473-1478.
- Yoo, H., J. W. Washington, J. J. Ellington, T. M. Jenkins et M. P. Neill (2010). "Concentrations, Distribution, and Persistence of Fluorotelomer Alcohols in Sludge-Applied Soils near Decatur, Alabama, USA." <u>Environmental Science & Technology</u> **44**(22): 8397-8402.
- You, C., C. Jia et G. Pan (2010). "Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface." <u>Environmental Pollution</u> **158**(5): 1343-1347.
- Yu, J., L. Lv, P. Lan, S. Zhang, B. Pan et W. Zhang (2012). "Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon." <u>Journal of Hazardous Materials</u> **225-226**: 99-106.
- Zareitalabad, P., J. Siemens, M. Hamer et W. Amelung (2013). "Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater A review on concentrations and distribution coefficients." <u>Chemosphere</u> **91**(6): 725-732.
- Zhang, D. Q., M. Wang, Q. He, X. Niu et Y. Liang (2020). "Distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in aquatic plant-based systems: From soil adsorption and plant uptake to effects on microbial community." <u>Environmental Pollution</u> **257**: 113575.
- Zhang, D. Q., W. L. Zhang et Y. N. Liang (2019a). "Adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from aqueous solution A review." <u>Science of The Total Environment</u> **694**: 133606. Zhang, G., Z. Pan, Y. Wu, R. Shang, X. Zhou et Y. Fan (2019b). "Distribution of Perfluorinated Compounds in Surface Water and Soil in Partial Areas of Shandong Province, China." <u>Soil and Sediment Contamination: An International Journal</u> **28**(5): 502-512.
- Zhang, R., W. Yan et C. Jing (2014). "Mechanistic study of PFOS adsorption on kaolinite and montmorillonite." <u>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</u> **462**: 252-258.
- Zhang, S., X. Lu, N. Wang et R. C. Buck (2016). "Biotransformation potential of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment." <u>Chemosphere</u> **154**: 224-230. Zhao, L., J. Bian, Y. Zhang, L. Zhu et Z. Liu (2014). "Comparison of the sorption behaviors and
- Zhao, L., J. Bian, Y. Zhang, L. Zhu et Z. Liu (2014). "Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals." <a href="https://doi.org/10.2014/j.jps.150/2014">Chemosphere 114: 51-58</a>.
- Zhi, Y. et J. Liu (2018). "Sorption and desorption of anionic, cationic and zwitterionic polyfluoroalkyl substances by soil organic matter and pyrogenic carbonaceous materials." <u>Chemical Engineering Journal</u> **346**: 682-691.
- Zhi, Y. et J. Liu (2019). "Column chromatography approach to determine mobility of fluorotelomer sulfonates and polyfluoroalkyl betaines." <u>Science of The Total Environment</u> **683**: 480-488.
- Zhou, Q., S. Deng, Q. Yu, Q. Zhang, G. Yu, J. Huang et H. He (2010a). "Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites." <u>Chemosphere</u> **78**(6): 688-694.
- Zhou, Q., S. Deng, Q. Zhang, Q. Fan, J. Huang et G. Yu (2010b). "Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge." Chemosphere 81(4): 453-458.