

# Analyse de PFAS : comparaison de méthodes ciblées et indiciaires

Janvier 2025

## **Auteur(s)**

---

*Nina Huynh*  
Ineris  
*Nina.huynh@ineris.fr*

*Yann Aminot*  
IFREMER  
*Yann.aminot@ifremer.fr*

*Anne Togola*  
BRGM  
*a.togola@brgm.fr*

*Jean-Philippe Ghestem*  
BRGM  
*jp.ghestim@brgm.fr*

*Hugues Biaudet*  
Ineris  
*Hugues.biaudet@ineris.fr*

## **Vérification du document**

---

*Bertille Bonnaud, Béatrice Lalère*  
LNE

## **Les correspondants**

---

OFB : Pierre-François Staub  
*pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr*

Aquaref : Caroline Marchand, Ineris

## **Référence et droits d'usage**

---

Référence du document : Nina Huynh, Anne Togola, Yann Aminot, Jean-Philippe Ghestem, Hugues Biaudet – Analyse de PFAS : comparaison de méthodes ciblées et indiciaires – Rapport AQUAREF 2025 – 29 p.

Droits d'usage : Accès libre

## SOMMAIRE

---

1	Introduction .....	6
1.1	Contexte et enjeux.....	6
1.2	Définition des méthodes et de la problématique .....	7
1.2.1	Méthodes existantes .....	7
1.2.2	Méthode ciblée par LC-MS/MS.....	8
1.2.3	Méthode AOF .....	9
1.2.4	Méthode TOP .....	9
1.3	Objectifs.....	10
2	Stratégie.....	10
2.1	Sélection des laboratoires .....	10
2.2	Matériaux d'essais.....	10
3	Résultats .....	11
3.1	Comparaison d'une même méthode .....	11
3.1.1	Analyses ciblées .....	11
3.1.2	AOF.....	15
3.1.3	TOP.....	16
3.1.3.1	Observations générales.....	16
3.1.3.2	Comparaison des variations de concentrations .....	16
3.1.3.3	Comparaison des profils PFCA ciblé et TOP après oxydation .....	20
3.2	Comparaison des différentes méthodes.....	20
3.2.1	Par laboratoire .....	20
3.2.2	Global.....	22
4	Conclusion et recommandations.....	24
5	Références.....	25

## Liste des annexes

---

Annexe 1 : Liste des 20 PFAS concernés par la directive EDCH et l'arrêté ICPE et des 8 complémentaires pour l'arrêté ICPE (marqués d'une *) .....	26
Annexe 2 : Caractérisation physico-chimique globale des échantillons étudiés.....	27
Annexe 3 : Composition des échantillons synthétiques dopés.....	28
Annexe 4 : Somme maximales des concentrations obtenues pour les différentes méthodes et différents échantillons .....	29

## Résumé

Les composés per et polyfluoralkylés (PFAS) représentent une famille de plusieurs milliers de molécules pour lesquelles une préoccupation grandissante, à la fois d'enjeu environnemental et sanitaire, a émergé ces dernières années. Ces molécules sont désormais retrouvées dans tous les compartiments environnementaux, et sont soupçonnées d'être cancérigènes ou perturbatrices endocriniennes par exemple.

En réponse à ces préoccupations, de nombreuses réglementations et plans de surveillance à l'échelle européenne et française ont été publiés ou sont en projet.

De plus en plus, l'utilisation de méthodes dites indiciaires sont préconisées pour l'analyse de ces composés. En effet, les méthodes classiques sont des méthodes ciblées qui permettent de quantifier de manière précise une liste définie de composés, mais au vu de la diversité des PFAS, elles ne permettent pas de caractériser de manière exhaustive la contamination en PFAS. Au contraire, les méthodes indiciaires permettraient d'avoir une vision plus globale, mais elles sont pour le moment moins harmonisées entre les laboratoires et fournissent des résultats plus dispersés. Par ailleurs, les informations obtenues par ces analyses ne sont parfois pas totalement spécifiques à cette famille de substances.

Ce rapport a donc pour but de comparer les informations obtenues par l'application d'une méthode ciblée classique et par deux méthodes indiciaires : AOF (mesure du fluor organique après adsorption et combustion de l'échantillon) et TOP assay (oxydation de l'échantillon qui permettrait de dégrader les plus gros PFAS, en PFAS connus et ainsi analysés de manière ciblée pour estimer la quantité totale de PFAS initialement présents) souvent discutées dans le cadre de la mise en place de nouveaux arrêtés de surveillance. L'analyse de 5 échantillons de rejet de station d'épuration et de 5 échantillons de rejet de sites classés pour la protection de l'environnement par au moins 3 laboratoires différents par méthode permet d'avoir un aperçu de la reproductibilité de la méthode et du stade d'harmonisation des pratiques.

Les résultats montrent :

- Pour les méthodes ciblées : une cohérence entre les résultats des laboratoires (i.e., peu de dispersion sur les concentrations reportées), avec cependant des listes plus ou moins larges de PFAS analysés et des différences très significatives sur les limites de quantification selon les laboratoires ;
- Pour la méthode indiciaire AOF : une dispersion acceptable des résultats entre laboratoires, et notamment pour les teneurs les plus élevées (pour lesquelles les éventuels interférents ont un impact plus limité) ;
- Pour la méthode indiciaire TOP assay : une cohérence dans les tendances majeures par famille de PFAS mais une grande dispersion des teneurs en partie expliquée par le nombre et le type de substances analysées après la phase d'oxydation.

La comparaison des résultats entre les 3 méthodes montre que seule une fraction limitée de la teneur en AOF peut être expliquée par l'analyse ciblée des PFAS ou par la méthode indiciaire TOP. La méthode indiciaire TOP, plus spécifique des PFAS, donne des résultats intermédiaires entre la méthode ciblée et la méthode indiciaire AOF. Lorsque les PFAS présents dans l'échantillon font partie de la liste des PFAS analysés, les résultats des analyses ciblées et de la méthode indiciaire TOP convergent.

Ces résultats montrent le besoin d'harmoniser les pratiques pour les différentes méthodes, de fournir des informations plus détaillées sur celles-ci, de mieux comprendre le niveau de comparabilité entre les méthodes et d'harmoniser les demandes d'analyse associées à ces méthodes pour faciliter l'utilisation des résultats.

**Mots clés** (thématique et géographique) :

PFAS, méthodes indiciaires, AOF, méthode TOP, comparaison, eaux de rejet

## Abstract

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) represent a family of several thousand molecules for which there has been growing concern in recent years. This concern is both environmental, since these molecules are now found in all environmental compartments, and health-related, since some are suspected to be carcinogenic or endocrine disrupting compounds.

In response to these concerns, numerous regulations and monitoring plans at European and French levels have been issued or are currently in discussion.

In recent texts, the use of so-called global methods (i.e., analytical methods based on indices) is being recommended more often for the analysis of these compounds. Conventional target methods can help quantifying a precise list of compounds but given the diversity of molecules belonging to this PFAS family, these targeted methods are not able to provide an exhaustive characterization of PFAS contamination. Index methods would give a more global picture, but for the moment they are less harmonized between laboratories and less robust. In addition, the information obtained by these analyses is sometimes not totally specific to this family of PFAS.

The aim of this report is therefore to compare the information obtained by applying a traditional targeted method and two index-based methods that are often discussed in connection with the introduction of new monitoring programs. The analysis of 5 wastewater treatment plant samples and 5 samples from sites classified for environmental protection by at least 3 different laboratories per method also provides an overview of the robustness of the method and the degree of harmonization of practices.

The results show:

- For the targeted methods: consistency between the results of the laboratories, with however more or less wide lists of PFAS analyzed and significant differences on the limits of quantification according to the laboratories;
- For the AOF method: relative consistency of results between laboratories, particularly for the highest levels (for which any interferences may have a more limited impact);
- For the TOP index method: consistency in the major trends by PFAS family, but a wide dispersion of levels, partly explained by the number and type of substances analyzed after the oxidation phase.

Comparison of the results between the 3 methods shows that only a limited fraction of the AOF content can be explained by the targeted analysis of PFAS or even by the TOP index method. The TOP index method, which is more specific for PFAS, gives intermediate results between the targeted method and the AOF index method. When the PFASs present in the sample are included in the list of PFAS analyzed, the results of the targeted and TOP methods are converging. These results demonstrate the need to harmonize the methods, provide more detailed information about them and harmonize the analysis requests associated with these methods to make it easier to use and interpret the results.

## **Key words** (thematic and geographical area):

PFAS, index methods, AOF, TOP assay, comparison, wastewater

# 1 Introduction

## 1.1 Contexte et enjeux

Les composés per et polyfluoroalkylés (PFAS), sont une famille regroupant des milliers de composés individuels formés de chaînes carbonées où les atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor. Ces composés sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels en raison de leurs propriétés (impermeabilité, anti-chaleur, isolant, antiadhésif, ...). Cependant, ces mêmes propriétés rendent ces molécules très persistantes dans l'environnement et elles sont aujourd'hui présentes dans tous les milieux. Les PFAS sont divisés en différentes sous-familles en fonction de leur groupement fonctionnel (Figure 1). Les plus étudiés à ce jour sont les acides carboxyliques perfluorés (PFCA) et les acides sulfoniques perfluorés (PFSA).

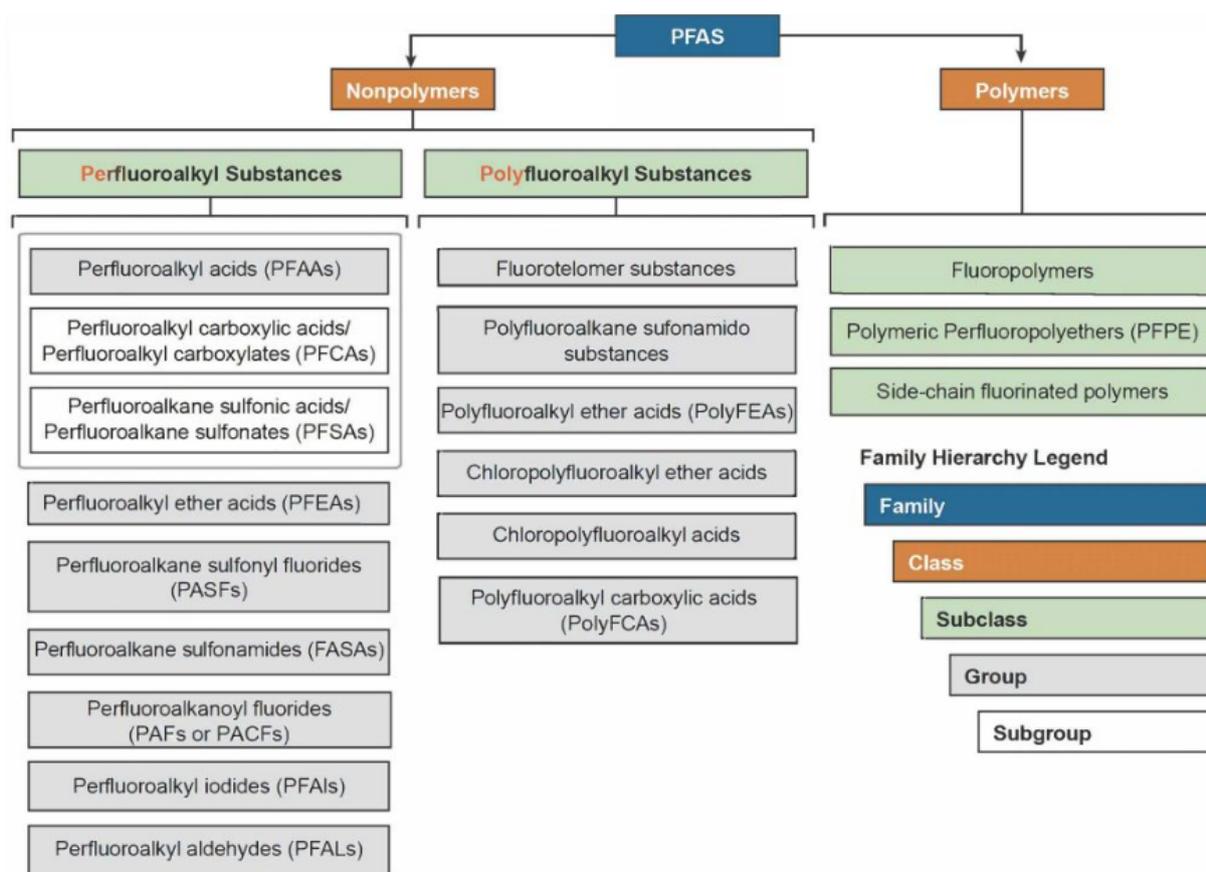


Figure 1 : Exemples de familles courantes de PFAS, selon ITRC<sup>1</sup>

Au cours des dernières années, la communauté scientifique, les médias et les pouvoirs publics se sont de plus en plus intéressés aux contaminations en PFAS à proximité de certains sites industriels. Cela a conduit à de nombreuses campagnes de mesures sur tout le territoire et à la mise en place de nouvelles mesures réglementaires. Parmi celles-ci, l'arrêté du 20 juin 2023 relatif aux rejets d'Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE)<sup>2</sup> impose la surveillance de 20 PFAS individuels, avec une liste complémentaire de 8 PFAS (Annexe 1), ainsi que l'application de la méthode AOF dont l'objectif est une évaluation du paramètre « Total PFAS ». Cette occurrence du paramètre « Total PFAS » n'est pas la première, puisque la directive EDCH 2020/2184<sup>3</sup> évoque également la possibilité d'application de ce paramètre (avec une valeur limite de 0,5 µg/L) en complément ou à la place du paramètre somme de 20 PFAS individuels pour lequel un seuil limite de 0,1 µg/L est fixé. Un guide technique complémentaire<sup>3</sup> a proposé différentes méthodes pour estimer une concentration pour ce

<sup>1</sup> <https://pfas-1.itrcweb.org/2-2-chemistry-terminology-and-acronyms/>

<sup>2</sup> <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000047739535>

<sup>3</sup> Commission Notice – Technical guidelines regarding methods of analysis for monitoring of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water intended for human consumption

paramètre, dont l'EOF-CIC (Chromatographie à échange d'ions par combustion après extraction du fluor) et la méthode TOP (Tota Oxidazable Precursors).

Au niveau de la transposition française de cette directive, il est à noter que c'est le paramètre « somme des 20 PFAS » qui a été retenu.

Par ailleurs, comme détaillé dans un rapport Aquaref dédié à ce paramètre « Total PFAS » (Togola, 2023), deux définitions de la famille PFAS coexistent actuellement. Dans la définition utilisée dans la directive EDCH 2020/2184<sup>4</sup>, les PFAS sont définis comme étant le « *sous-ensemble des substances alkylées per et polyfluorées qui contiennent un groupement de substances perfluoroalkylées comportant trois atomes de carbone ou plus ( $C_nF_{2n}$ ,  $n \geq 3$ ) ou un groupement de perfluoroalkyléthers comportant deux atomes de carbone ou plus (à savoir,  $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}$ ,  $n$  et  $m \geq 1$ ) 5 ».*

En revanche, la définition de l'OCDE<sup>5</sup> stipule que les PFAS regroupent « *toute substance qui contient au moins un groupement  $CF_3$  ou  $(-CF_2)$  sans aucun atome H/Cl/Br/I, à l'exclusion des molécules de structure  $CF_3-X$  ou  $X-CF_2-X'$ ,*

• où  $X = -OR$  ou  $-NRR'$

• et  $X' = (-CH_3)$ ,  $(-CH_2)$ , un groupe aromatique, ou carbonyle  $(-C(O)-)$ ,  $-OR''$ ,  $-SR''$  ou  $-NR''R'''$ ,

• et où  $R/R'/R''/R'''$  est un  $(-H)$ , méthyl  $(-CH_3)$ , méthylène  $(-CH_2)$ , un groupe aromatique, ou carbonyle. ».

## 1.2 Définition des méthodes et de la problématique

### 1.2.1 Méthodes existantes

Le sujet de l'analyse des PFAS dans l'environnement remonte déjà à quelques décennies. Durant celles-ci de nombreuses méthodes ont été publiées pour l'analyse de composés individuels dans diverses matrices, généralement par LC-MS/MS, ou pour GC-MS/MS pour certaines familles de PFAS. Elles restent cependant limitées en termes de proportions de composés analysés par rapport à cette famille de composés qui regroupe des milliers de molécules. En complément de ces méthodes ciblées, différentes méthodes indiciaires ont donc été développées dans le but de pouvoir combler cette lacune. Ces méthodes indiciaires regroupent des méthodes qui permettent de donner, de façon indirecte (i.e., par la mesure d'un proxy), une caractérisation de la concentration en PFAS globale dans l'échantillon. Smith et al., discutent notamment de ce sujet dans une opinion scientifique (Smith et al., 2024) montrant la complémentarité des différentes méthodes d'analyse des PFAS qui existent actuellement (Figure 2).

Parmi ces méthodes, seules trois seront discutées dans ce rapport. Elles ont été choisies pour leur pertinence quant aux matrices d'intérêt, à l'état de connaissance actuel de la communauté scientifique et des autorités, à leur degré de maturité, leur applicabilité en analyse de routine et à leur capacité à apporter une réponse aux réglementations en vigueur ou en projet.

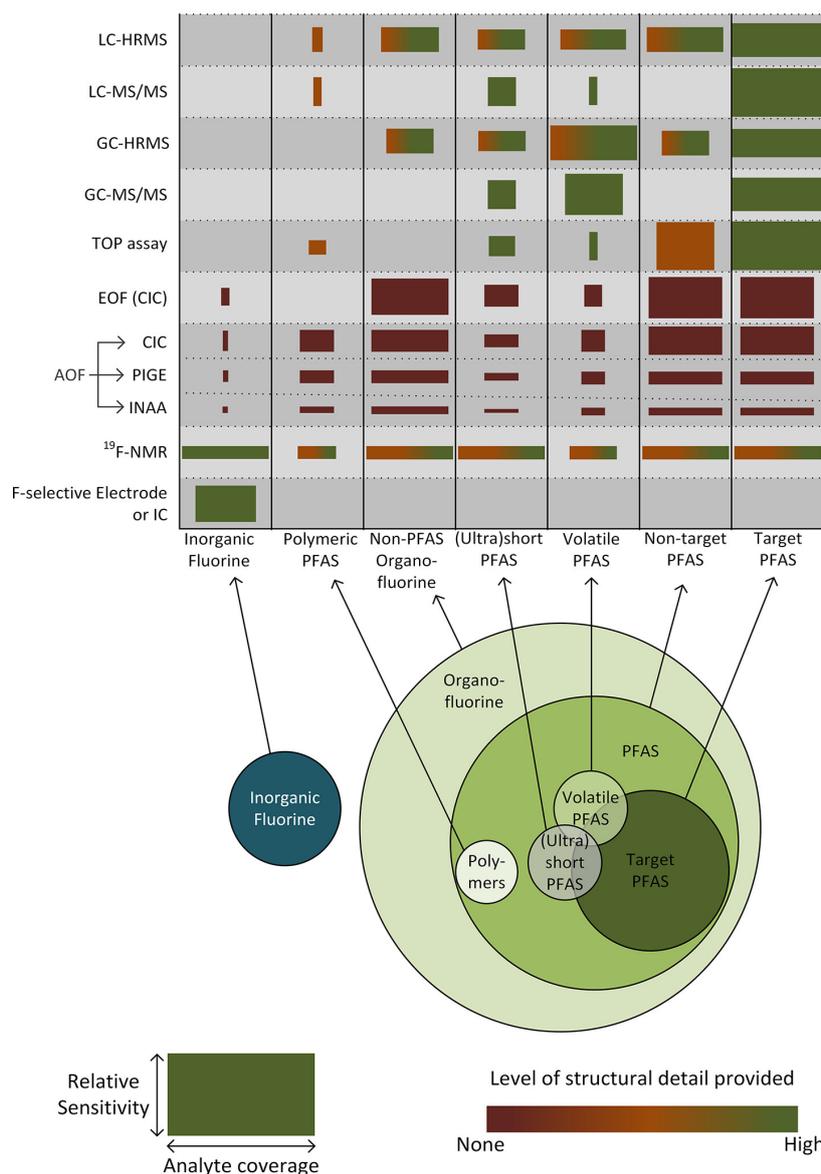
---

<https://eur-lex.europa.eu/eli/C/2024/4910/oj/eng>

<sup>4</sup> <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=CELEX%3A32020L2184>

<sup>5</sup> OECD (2021), Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance, OECD Series on Risk Management, No. 61, OECD Publishing, Paris

## Methods for Closing the Fluorine Mass Balance



**Figure 2 :** Aperçu des méthodes disponibles pour l'analyse des PFAS, de leur spectre de composés couverts, de leur sensibilité et du niveau de détails structurels fournis, tiré de (Smith et al., 2024)

### 1.2.2 Méthode ciblée par LC-MS/MS

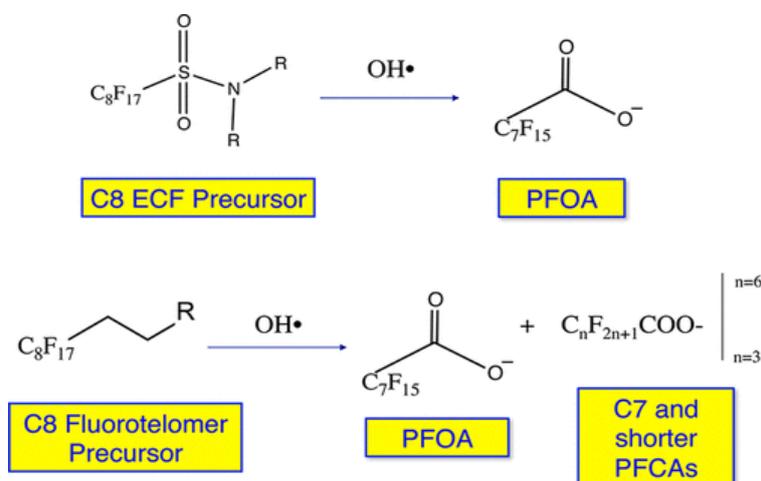
La méthode d'analyse ciblée des PFAS par LC-MS/MS est la plus couramment employée. Elle permet d'analyser et quantifier les composés individuels. C'est la méthode la plus fréquemment retrouvée pour l'analyse des PFAS dans différentes normes (par exemple ISO 21675, DIN 38407-42, US EPA 1633, WAC IV A 025 ou encore PR NF EN 17892). Aquaref a fourni plusieurs fiches méthodes dans différentes matrices (Beaumont et al., 2018; Chatellier et al., 2013; Chatellier and Lestremau, 2013) et un rapport sur l'analyse des PFAS dans les eaux résiduaires (Blanquet et al., 2023). Avec des instruments analytiques qui évoluent, les limites de quantification de ces composés sont de plus en plus basses. Cependant, le nombre de composés analysés par cette méthode reste limité. D'une part, pour les composés neutres et volatils, des méthodes par GC-MS/MS sont préférables, bien que certaines études proposent de les analyser en LC-MS/MS (Szostek et al., 2006). D'autre part, que ce soit par LC-MS/MS ou par GC-MS/MS, ces méthodes ciblées ne pourront jamais caractériser l'ensemble des PFAS présents dans les échantillons, puisque les PFAS regroupent plusieurs milliers de substances individuelles différentes.

### 1.2.3 Méthode AOF

La méthode *Adsorbable Organic Fluorine* (AOF), pour fluor organique adsorbable, avec analyse par chromatographie ionique précédée d'une combustion (CIC) est la méthode prévue par l'arrêté relatif aux rejets ICPE comme proxy du paramètre « Total PFAS ». Elle consiste en une adsorption des substances organiques contenant du fluor sur du charbon actif, puis, après élimination des fluorures, le fluor adsorbé est désorbé par combustion et piégé dans une solution aqueuse qui est analysée par chromatographie ionique. L'AOF est donc considérée comme une méthode indiciaire pour l'analyse des PFAS puisqu'elle permet de doser théoriquement toutes les molécules fluorées. Cependant, certaines molécules fluorées, prise en compte par cette méthode, ne font pas partie de la famille des PFAS. À l'inverse, des molécules considérées comme des PFAS suivant la définition OCDE ne sont pas ou que partiellement prises en compte dans le paramètre AOF (exemple des PFAS à chaînes ultra-courtes comme le TFA). Par ailleurs, les limites de quantification de cette méthode sont de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  en eau propre. En fonction des matrices concernées et des exigences réglementaires, l'adéquation de cette méthode, avec des LQ déclarées, pourrait poser un problème. Cette méthode a cependant été choisie dans le cadre de l'arrêté relatif aux rejets ICPE car c'est la méthode la plus avancée, facilement disponible dans les laboratoires et elle fait actuellement l'objet de l'élaboration d'une norme Pr ISO 18127 (déjà normée en Allemagne depuis 2022 : DIN 38409-59).

### 1.2.4 Méthode TOP

La méthode *Total Oxidizable Precursors* (TOP, ou *TOP assay*), pour précurseurs oxydables totaux, est une méthode intermédiaire entre les deux précédentes, initialement développée en 2012 (Houtz and Sedlak, 2012). Elle consiste en une première quantification de PFCA et PFSA (généralement avec des chaînes carbonées entre  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_{13}$ ) par analyse ciblée via LC-MS/MS dans l'échantillon avant et après oxydation. L'oxydation de l'échantillon est effectuée en milieu alcalin par des radicaux dans le but de transformer des possibles précurseurs en PFCA et PFSA (Figure 3).



**Figure 3** : Exemple de dégradation de précurseurs de PFAS en PFAS élémentaire par des radicaux hydroxylés (tiré de (Houtz and Sedlak, 2012))

La différence de concentration entre l'échantillon oxydé et l'échantillon non oxydé permet ainsi de déterminer, en équivalent fluorures ou en équivalent PFAS, la quantité de précurseurs présents dans l'échantillon. Cette méthode permet donc d'avoir une caractérisation plus exhaustive de la présence de PFAS dans l'échantillon que des méthodes ciblées classique et est plus spécifique des PFAS que la méthode par AOF. Cependant, elle est pour le moment peu harmonisée entre les différents laboratoires, que ce soit pour l'étape d'oxydation qui est parfois incomplète et peut ainsi mener à des résultats divergents (Slee et al., 2019) ou pour la liste des molécules analysées après oxydation. Une étude menée au sein du réseau NORMAN montre également que malgré de légères différences en termes de méthodes appliquées et des performances comparables (au moins pour les matrices aqueuses), il y a une nécessité d'harmonisation des méthodes (notamment en termes de traitement des blancs) et de disponibilité d'un étalon marqué (ou mélange d'étalons marqués) permettant d'évaluer le processus d'oxydation (James et al., 2023).

## 1.3 Objectifs

Les objectifs de ce rapport sont : (i) d'évaluer la comparabilité des résultats entre les laboratoires et les méthodes, (ii) d'identifier les verrous et points à harmoniser sur les différentes méthodes d'analyse des PFAS afin de pouvoir évaluer l'applicabilité de ces méthodes dans un cadre de surveillance réglementaire, (iii) dans le cadre de l'arrêté relatif aux rejets ICPE qui impose la méthode AOF comme méthode indiciaire à des fins de surveillance, ce rapport permettra de documenter le niveau d'harmonisation des pratiques et la complémentarité des différentes méthodes existantes.

## 2 Stratégie

### 2.1 Sélection des laboratoires

Afin d'évaluer la comparabilité des résultats fournis par différents laboratoires, la sélection des laboratoires a été effectuée pour avoir un minimum de trois laboratoires différents par méthode considérée. Au moins un laboratoire prestataire (i.e., autre que partenaire Aquaref) par méthode a été sélectionné et au moins un laboratoire appliquant les trois méthodes d'intérêt a été retenu. Outre les points énoncés précédemment, la seule exigence supplémentaire concerne la méthode ciblée par LC-MS/MS où une liste minimale correspondant aux 20 composés individuels listés dans la directive EDCH et l'arrêté relatif aux rejets ICPE a été exigée en respectant l'exigence de limite de quantification individuelle à 100 ng/L requise dans les eaux de rejets d'ICPE.

À noter que cette étude n'a en aucun cas pour objectif d'être une comparaison interlaboratoire. Aucune étude statistique approfondie ne sera menée puisque seuls trois laboratoires sont sélectionnés par méthode. Le Tableau 1 résume les méthodes appliquées par les laboratoires sélectionnés (anonymisés).

**Tableau 1** : Répartition des méthodes appliquées pour les laboratoires sélectionnés

	Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo 4	Labo 5	Labo 6
<b>Ciblé</b>	X	X	X		X	X
<b>TOP</b>		X	X		X	X
<b>AOF</b>			X	X		X

### 2.2 Matériaux d'essais

Cette action fait suite à la publication de l'arrêté relatifs aux rejets ICPE. Dans ce sens, le choix des matrices à étudier s'est porté sur des rejets ICPE et des rejets de Station de Traitement des Eaux Usées (STEU). Le Tableau 2 liste les échantillons et leur nature, l'annexe 2 précise leurs paramètres globaux.

**Tableau 2** : Echantillons envoyés aux différents laboratoires participant à cette étude

Dénomination	Type d'échantillon
ICPE 1	Rejet d'industrie de transformation de polymères (ICPE 2661)
ICPE 2	Rejet industrie chimique (ICPE 3410 et 3420)
ICPE 3	Rejet industrie textile (ICPE 2330)
ICPE 4	Rejet industrie traitement déchets dangereux (ICPE 3510)
ICPE 5	Eau synthétique dopée par BRGM*
STEU 1	Rejet de STEU
STEU 2	Rejet synthétique (B.4.3) préparé selon FDT90-230 dopé par Ineris*
STEU 3	Rejet synthétique (B.4.4) préparé selon FDT90-230 dopé par Ineris*
STEU 4	Rejet de STEU
STEU 5	Rejet de STEU

\* Les détails des dopages sont précisés en Annexe 3

## 3 Résultats

### 3.1 Comparaison d'une même méthode

#### 3.1.1 Analyses ciblées

Concernant l'analyse ciblée, la concentration moyenne entre les cinq laboratoires a été prise en compte (en supprimant les valeurs aberrantes si elles existent) pour pouvoir comparer les résultats de la méthode ciblée aux résultats des méthodes indiciaires dans la suite du rapport. En effet, la comparaison des performances des laboratoires ne fait pas l'objet de cette étude. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.

Les composés de la liste complémentaire ont, majoritairement, tous été rendus par les laboratoires sauf le 6:2 FTOH (CAS : 647-42-7), 8:2 FTOH (CAS : 678-39-7) et le C6O4 (CAS : 1190931-27-1). Concernant le 6:2 FTOH et le 8:2 FTOH, ceci s'explique par le fait qu'ils sont plus communément analysés par GC-MS/MS alors que les méthodes d'analyse PFAS dans l'eau appliquées sont très majoritairement des méthodes par LC-MS/MS. Pour ce qui est du C6O4, il existe des difficultés quant à l'approvisionnement de l'étalon analytique. Il est donc assez peu commun de retrouver des laboratoires qui proposent cette molécule dans leurs offres, sans demande spécifique du client. Sur les 66 molécules rendues, 22 molécules ont été analysées par tous les laboratoires, 5 ont été analysées par 4 laboratoires, 11 par 3 laboratoires (principalement les FASA et les PFAS de nouvelles génération), 13 par 2 laboratoires (FASA et FTCA) et 15 par seulement 1 laboratoire (chaînes très courtes et FTCA).

La plage des LQ reportées est très étendue, avec des valeurs de l'ordre du dixième de ng/l jusqu'à la centaine de ng/L. Pour les PFAS de l'arrêté ICPE, les LQ reportées respectent toutes la limite imposée de 100 ng/L y compris pour les composés de la liste complémentaire.

Parmi les 10 échantillons analysés, les composés les plus souvent retrouvés sont les PFCA et PFSA inclus dans les listes réglementaires ainsi que les FTSA qui ne sont pour le moment pas mentionnés dans ces listes. Les FASA sont retrouvés plus régulièrement dans les échantillons STEU que dans les échantillons ICPE. En complément des composés de l'arrêté ICPE, il serait intéressant d'ajouter les FTSA et le 6:2 FTAB qui sont fréquemment quantifiés dans les échantillons

**Tableau 3** : Résultats des analyses ciblées dans les 10 échantillons (moyenne des résultats quantifiés (n=1 à 5))

En vert les valeurs < 100 ng/L, en orange 100 ng/L < valeur < 1000 ng/L et en rouge >1000 ng/L

Abréviation	N°CAS	N <sub>max</sub> = 5 Nb de résultats	(ng/L)		STEU (ng/L)					ICPE (ng/L)				
			LQmin	LQmax	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
<b>PFCA (Acides perfluoroalkyl carboxyliques)</b>														
PFPPrA	422-64-0	1	3,9	3,9	4,6	159,9	5,2	4,1	12,6	< LQ	5,0	< LQ	< LQ	56,4
PFBA	375-22-4	5	0,3	100	4,4	170,5	< LQ	5,0	2,1	0,61	10,9	10,8	953,3	309,4
PFPeA	2706-90-3	5	0,3	20	12,7	170,7	< LQ	109,7	4,9	0,3	23,5	47,1	731,8	195,6
PFHxA	307-24-4	5	0,3	20	8,1	186,3	< LQ	35,4	6,1	< LQ	87,2	20,1	2364	4658
PFHpA	375-85-9	5	0,3	20	4,8	< LQ	< LQ	24,5	5,7	0,395	24,9	24,4	370,2	59,8
HPFHpA	1546-95-8	2	0,3	4	0,3	188,0	0,3	0,5	0,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFOA	335-67-1	5	0,3	20	4,4	< LQ	< LQ	26	116,1	0,41	67,1	1,9	85,7	50,2
3:7-DMPFOA	172155-07-6	2	2	10	< LQ	152,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFNA	375-95-1	5	0,3	20	0,4	488,9	< LQ	0,5	0,6	< LQ	1,9	< LQ	1,9	< LQ
PFDA	335-76-2	5	0,3	20	0,3	79,2	< LQ	< LQ	0,4	< LQ	1,2	< LQ	0,6	6,3
PFUnDA	2058-94-8	5	0,3	20	< LQ	47,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3
PFDODA	307-55-1	5	0,3	20	< LQ	38,8	0,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,3
PFTTrDA	72629-94-8	5	0,3	50	< LQ	39,7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFTeDA	376-06-7	5	0,3	20	< LQ	< LQ	25,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFPeDA	141074-63-7	1	0,3	0,3	< LQ	62,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFHxDA	67905-19-5	4	0,3	20	< LQ	63,5	1,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFODA	16517-11-6	3	0,3	50	< LQ	159,9	299,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<b>PFSA (Acides perfluoroalkyl sulfoniques)</b>														
PFPPrS	423-41-6	1	4	4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFBS	375-73-5	5	0,2	20	1	170,7	< LQ	2,0	1,0	< LQ	24,1	1,7	31,6	< LQ
PFPeS	2706-91-4	5	0,2	20	1,2	179,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	29,3	1,3	9,3	< LQ
PFHxS	355-46-4	5	0,3	20	3,6	163,4	< LQ	1,1	0,9	< LQ	212,5	2,2	67,7	1,0
PFHpS	375-92-8	5	0,3	20	< LQ	168,7	1,8	< LQ	< LQ	< LQ	52,9	< LQ	1,1	< LQ

Abréviation	N°CAS	N <sub>max</sub> = 5	(ng/L)		STEU (ng/L)					ICPE (ng/L)				
		Nb de résultats	LQmin	LQmax	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
PFOS	1763-23-1	5	0,2	20	3,1	131,9	413,3	1,3	2,0	< LQ	2882	2,0	41,0	< LQ
PFNS	68259-12-1	5	0,3	20	< LQ	70,8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFDS	335-77-3	5	0,3	20	< LQ	36,9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFUnDS	749786-16-1	4	0,3	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFD <sub>o</sub> DS	79780-39-5	5	0,3	50	< LQ	30,9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFT <sub>r</sub> DS	791563-89-8	5	0,3	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFECHS	646-83-3	3	0,3	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<b>d-FASA (Dérivés de per- ou polyfluoroalcanes sulfonamides)</b>														
PFBSA	30334-69-1	3	0,3	20	6,8	< LQ	< LQ	6,1	< LQ	< LQ	27,3	< LQ	1507	< LQ
N-MeFBSA	68298-12-4	2	10	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	85,7	< LQ
N-MeFBSAA	159381-10-9	2	4	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	80,6	< LQ
FHpSA	82765-77-3	5	0,3	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
FOSA	754-91-6	2	0,3	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	< LQ	< LQ
FDSA	4262-70-8	1	0,7	0,7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
FOSAA	2806-24-8	2	0,3	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PFHxSA	41997-13-1	3	0,7	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	56,1	< LQ	13,8	< LQ
PFHxSAM	41997-13-1	1	10	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	14,5	< LQ	< LQ	< LQ
N-EtFOSA	4151-50-2	3	1	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
N-EtFOSAA	2991-50-6	3	0,3	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
N-MeFOSA	31506-32-8	3	1	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
N-MeFOSAA	2355-31-9	3	0,3	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
N-Me FOSE	24448-09-7	1	1	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
N-Et FOSE	1691-99-2	1	1	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
6:2 FTAB	34455-29-3	1	20	20	< LQ	< LQ	< LQ	147,6	267,4	< LQ	1538	< LQ	106588	160154

Abréviation	N°CAS	N <sub>max</sub> = 5	(ng/L)		STEU (ng/L)					ICPE (ng/L)				
		Nb de résultats	LQmin	LQmax	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
<b>PFAS de substitution / de nouvelle génération (Substitut)</b>														
HPFO-DA	13252-13-6	3	20	40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
DONA	919005-14-4	3	4	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
9CI-PF3ONS	756426-58-1	3	0,3	20	< LQ	196,8	138,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
11CI-PF3OUdS	763051-92-9	1	4	4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<b>FTSA (Acides fluorotelomer sulfoniques)</b>														
4:2-FTSA	757124-72-4	4	0,3	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	237,4	1623
6:2-FTSA	27619-97-2	5	0,3	20	13,2	714,7	434,9	55,3	4,7	0,8	595,4	< LQ	13051	627220
8:2-FTSA	39108-34-4	5	0,3	20	< LQ	0,4	< LQ	< LQ	0,5	< LQ	2,9	< LQ	3,3	1217
10:2-FTSA	120226-60-0	4	2,6	50	< LQ	< LQ	45,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	283,9
12:2-FTSA	149246-64-0	1	2,6	2,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<b>Fluorotelomer phosphate diester (di-PaP)</b>														
6:2-diPAP	57677-95-9	2	10	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
8:2-diPAP	678-41-1	2	20	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
6:2/8:2-diPAP	943913-15-3	1	50	50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<b>FTCA (Acides fluorotelomer carboxyliques)</b>														
6:2 FTCA	53826-12-3	1	200	200	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
8:2 FTCA	27854-31-5	1	200	200	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
3:3 FTCA	356-02-5	1	20	20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
5:3 FTCA	914637-49-3	2	0,3	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	12,9	14,3	< LQ
7:3 FTCA	812-70-4	2	0,3	4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
8:3 FTCA	34598-33-9	2	0,7	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
9:3 FTCA	/	1	0,3	0,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
11:3 FTCA	/	1	0,3	0,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,8
8:2 FTUCA	70887-84-2	1	4	4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

### 3.1.2 AOF

Le Tableau 4 présente les résultats AOF des trois laboratoires ayant appliqué cette méthode sur les 10 échantillons de cette étude. Les LQ données par les trois laboratoires sont similaires (2 µg/L). Les coefficients de variation et moyennes entre les résultats des 3 laboratoires par échantillon ont été calculés en prenant uniquement les valeurs quantifiées (i.e., si un laboratoire a rendu un résultat <LQ, la moyenne et le coefficient de variation ont été calculés en prenant en compte seulement les résultats des deux autres laboratoires). Ces résultats ont été classés suivant 3 niveaux : les échantillons pour lesquels  $CV \leq 20 \%$ ,  $20 \% < CV \leq 50 \%$  et  $CV > 50 \%$ .

**Tableau 4** : Résultats AOF pour les 10 échantillons étudiés  
(N.A : non applicable)

µg/L	Labo 3	Labo 4	Labo 6	Moyenne	CV %
<b>STEU 1</b>	23	14	11,3	16,1	38
<b>STEU 2</b>	3,1	3	3,8	3,3	13
<b>STEU 3</b>	< 2	4,3	< 2	4,3	N.A
<b>STEU 4</b>	2,9	2	4,1	3,0	35
<b>STEU 5</b>	3,3	8,4	4,6	5,4	49
<b>ICPE 1</b>	< 2	< 2	11,4	11,4	N.A
<b>ICPE 2</b>	5,0	< 20*	18,9	12	82
<b>ICPE 3</b>	< 2	4,8	2,3	3,6	49
<b>ICPE 4</b>	270	150	193,4	204,5	30
<b>ICPE 5</b>	1800	1200	1532	1510	20

\*LQ réhaussée pour ce laboratoire car problème analytique rencontrés pour cet échantillon nécessitant une dilution

Les résultats sont similaires (même ordre de grandeur) entre les laboratoires pour la majorité des échantillons, malgré certains CV élevés. Seuls les échantillons ICPE 1 et 2 posent question puisque deux laboratoires rapportent une valeur < 2 µg/L tandis que le troisième annonce une valeur à 11,4 µg/L pour ICPE 1, et un CV de 82 % est obtenu entre les mesures pour ICPE 2.

Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons (annexe 2) ont été étudiées afin d'essayer d'expliquer les CV élevés. Le premier paramètre connu pouvant poser des problèmes pour l'analyse AOF est les ions fluorures. Les échantillons de cette étude ne permettent pas de conclure sur l'influence (positive ou négative) de ce paramètre puisque de faibles concentrations en fluorures n'amènent pas nécessairement à une variabilité plus faible entre les résultats des trois laboratoires (e.g., ICPE 3). De manière similaire, ICPE 4 pour lequel la concentration en fluorures est la plus élevée montre un coefficient de variation de 30 % avec des teneurs AOF cohérentes. L'autre paramètre est la concentration en COT. Les échantillons avec les mesures extrêmes pour ce paramètre sont STEU 2 (103,5 mg/L) et ICPE 1 (10 mg/L). Concernant STEU 2, il présente l'un des résultats les plus cohérents entre laboratoires ( $CV < 15 \%$ ). A contrario, ICPE 1 pose le plus de questions car 2 laboratoires sur 3 indiquent une valeur < LQ alors que le troisième indique une valeur à 11,4 µg/L. Il apparaît donc difficile, à ce stade et pour ces échantillons, de conclure sur des paramètres pouvant impacter significativement les résultats AOF.

Bien que cette méthode soit très récente, qu'elle ne soit pas encore normalisée et que les laboratoires n'aient eu que très peu de temps pour se familiariser avec la méthode au moment du lancement de l'étude, les résultats sont, à quelques exceptions près, assez peu dispersés.

### 3.1.3 TOP

#### 3.1.3.1 Observations générales

Le Tableau 5 montre le nombre de PFAS par famille qui sont analysés avant et après oxydation par chacun des laboratoires ayant appliqué la méthode TOP dans le cadre de cette étude.

**Tableau 5** : Nombre de PFAS analysés pour chaque étape de la méthode TOP

	<b>Labo 2</b>	<b>Labo 3</b>	<b>Labo 5</b>	<b>Labo 6</b>
<b>PFCA (n = 17)</b>	14 / 14	13 / 9	14 / 14	15 / 15
<b>PFSA (n = 12)</b>	10 / 5	11 / 5	9 / 9	12 / 12
<b>d-FASA (n = 16)</b>	8 / 8	9 / 0	5 / 5	12 / 12
<b>Substitut (n = 4)</b>	0 / 0	2 / 0	1 / 1	4 / 4
<b>FTSA (n = 5)</b>	3 / 3	4 / 0	4 / 4	4 / 4
<b>Di-PaP (n = 3)</b>	0 / 0	3 / 0	0 / 0	2 / 2
<b>FTCA (n = 9)</b>	0 / 0	0 / 0	5 / 5	7 / 7
<b>Total (n = 66)</b>	35 / 30	42 / 14	37 / 37	56 / 56

Nb de PFAS analysés avant oxydation / Nb de PFAS analysés après oxydation

Le nombre de molécules analysées diffère en fonction des laboratoires, ce qui n'est pas surprenant au vu des résultats rendus dans la partie ciblée.

Certains laboratoires n'analysent pas le même nombre de composés avant et après oxydation. Cela peut notamment se justifier par le fait que certains profils de produit de dégradation commencent à être de plus en plus documentés. Ces derniers montrent ainsi que certaines familles sont représentatives de la dégradation des précurseurs (notamment les PFCA), alors que d'autres familles sont bien caractérisées comme précurseurs (par exemple les FTSA), ce qui explique que ces dernières ne soient pas toujours analysées après oxydation. Cependant, le fait d'analyser les familles de précurseurs après oxydation reste intéressant, notamment dans le cadre de cette étude. En effet, l'étape d'oxydation est la plus critique puisqu'une oxydation incomplète des échantillons a déjà pu être observée par ailleurs (Macorps, 2022; Oye-Bamgbose, 2024). En l'absence d'étalon ou de contrôle d'oxydation bien défini à ce jour, la mesure de la concentration résiduelle de précurseurs de PFAS connus permet ainsi d'apprécier, dans une certaine mesure, l'état d'avancement de l'oxydation.

Le nombre et l'identité des PFAS analysés variant entre les différents laboratoires entraînent une diversité sur la nature des résultats et montrent un besoin fort d'harmonisation des méthodes entre les différents laboratoires pour la mesure de ce paramètre. La comparaison directe des résultats est difficile ou nécessite de faire l'hypothèse d'une oxydation complète par tous les laboratoires et pour tous les échantillons.

#### 3.1.3.2 Comparaison des variations de concentrations

Une première comparaison a été effectuée afin de voir, par famille de PFAS et par échantillon, l'évolution (exprimée en ngF-/L) entre les concentrations avec et sans oxydation (Tableau 6).

De manière générale, il est rassurant de constater que la différence entre la concentration après oxydation par rapport à la concentration sans oxydation est systématiquement négative pour les familles des FASA et des FTSA, montrant la dégradation partielle ou totale des composés de ces familles. *A contrario*, pour les PFCA, cette différence est majoritairement positive ce qui confirme que la dégradation des précurseurs conduit, au moins en partie, à une transformation en PFCA.

Malgré une différence entre les concentrations rapportées pour chaque famille due en partie au nombre de PFAS analysés par chaque laboratoire, les résultats entre les quatre laboratoires sont globalement cohérents puisque les évolutions au global (positive ou négative) sont généralement dans le même sens et pointent donc vers les mêmes hypothèses :

- Lorsque l'évolution globale est positive, l'échantillon contient certainement des précurseurs de PFAS qui n'ont pas été analysés sans oxydation et qui se sont certainement dégradés en PFCA analysés post-oxydation

- Lorsque l'évolution globale est négative, la transformation de PFAS durant l'oxydation a conduit à la formation de produits non-analysés post-oxydation ou le biais lié à la quantification (et difficilement pris en compte) est élevé.

Sur les 10 échantillons analysés, 3 d'entre eux amènent des questions en analyse TOP : STEU 2, STEU 3 et ICPE 5. En effet, pour ces trois échantillons, la différence totale en ngF/L, entre les concentrations rapportées après et avant oxydation, est négative pour la majorité des laboratoires. Cette observation signifie que la formation de PFAS qui ont été dosés ne permet pas de rendre compte de tous les PFAS transformés par oxydation. Ces échantillons sont également les 3 échantillons synthétiques de l'étude, dopés à l'Ineris ou au BRGM (Annexe 3).

En ce qui concerne l'échantillon STEU 2, cette différence négative s'explique en grande partie par l'oxydation de PFCA de longueur de chaîne supérieure au PFDA (i.e., C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>), qui, d'une part, dans les autres échantillons ne sont pas quantifiés avant oxydation, et d'autre part, pour lesquels peu de données existent quant à leurs produits de transformation. Il est important de noter que le choix a été porté sur l'expression des résultats en ngF/L dans cette étude afin de pouvoir comparer facilement aux résultats AOF. Ces variations post-oxydation pourraient aussi être plutôt exprimées en mol/L de PFCA, ce qui permettrait de donner un poids un peu moins important aux PFCA de longues chaînes et d'avoir, dans ce cas, un bilan négatif un peu moins prononcé. La différence entre les deux manières de rapporter les résultats et son influence fera l'objet d'une prochaine étude afin d'uniformiser les résultats.

De manière similaire, STEU 3 a été dopé avec des PFCA à longues chaînes (PFTeDA, PFODA) qui semblent avoir été perdus durant l'oxydation en des composés qui ne sont pas classiquement analysés. Deux laboratoires ont également observé une augmentation des concentrations en PFOS qui avait été dopé à une concentration de l'ordre de 400 ng/L et du 9CI-PF3ONS, dopé à une concentration de l'ordre 150 ng/L, composés pour lesquels la littérature a pourtant démontré une stabilité vis-à-vis de l'oxydation TOP.

Il est intéressant de noter que le laboratoire 6 a analysé le plus de molécules lors de cette étude. Parmi les composés qui sont seulement reportés par ce laboratoire et qui ont été quantifiés dans au moins un échantillon : le PFPrS, le PFHxSAM et le 6:2 FTAB. En particulier, le 6:2 FTAB est retrouvé dans les échantillons STEU 4 et STEU 5 avec une concentration de l'ordre de la centaine de ng/L, de l'ordre du µg/L pour ICPE 2, de la centaine de µg/L pour ICPE 4 et de l'ordre du mg/L pour ICPE 5. Ce composé est bien identifié comme précurseurs de PFAS et différentes études ont étudié son profil de produit de dégradation par la méthode TOP, montrant la répartition suivante : PFHpA, PFHxA, PFPeA, PFBA, PFPrA et TFA. Les deux derniers font partie des PFCA considérés comme à chaîne ultra-courte (C3 et C2 respectivement) qui n'ont pas été analysés ici, mais qui constituent à eux deux, 25 % du rendement molaire de dégradation de 6:2 FTAB (Tsou et al., 2023).

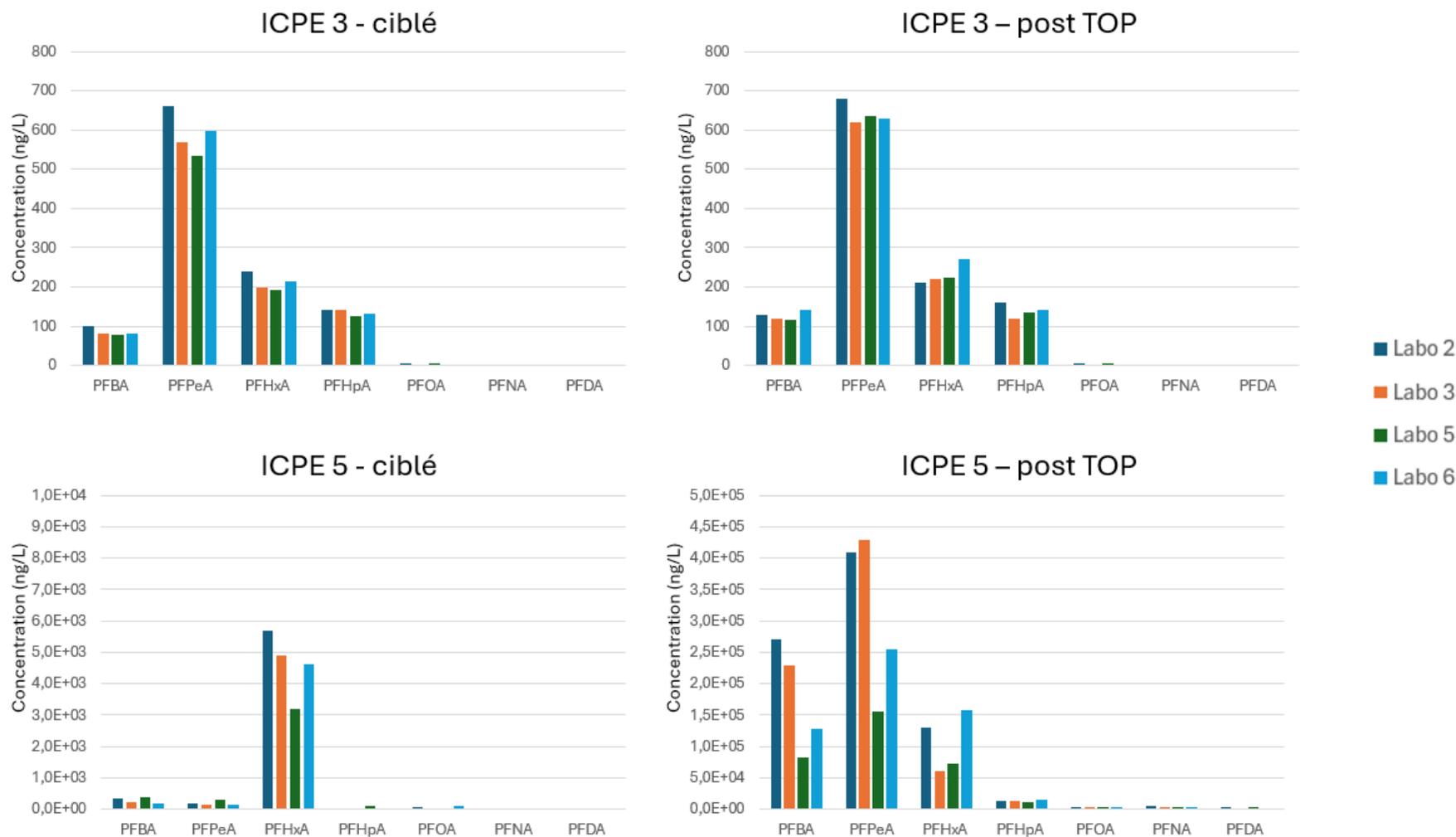
L'ensemble de ces résultats montre une cohérence entre les différents laboratoires dans les tendances majeures (à la baisse ou à la hausse des teneurs de certaines familles après la phase d'oxydation), mais aussi une hétérogénéité assez grande entre les teneurs mesurées. Cette hétérogénéité peut être due à la fois à des méthodes d'oxydation différentes, et au nombre et type de PFAS analysés avant et après oxydation.

Ces observations soulèvent plusieurs hypothèses :

- Certains profils de produits de dégradation sont encore peu étudiés / documentés
- Lorsque la matrice est « simple » (eau synthétique dopée), l'oxydation pourrait être plus avancée sur des composés, qui, généralement ne sont pas impactés
- La dégradation de précurseurs de PFAS peut amener à des produits PFAS qui ne sont habituellement pas dosés (e.g., chaînes ultra-courtes ou minéralisation partielle en HF).

**Tableau 6** : Variation de la concentration des différentes familles de PFAS mesurée en ngF/L  
(concentration mesurée après oxydation – concentration mesurée sans oxydation)

ngF/L	Labo	PFCA	PFSA	FASA	Substitut	FTSA	FTCA	Total
STEU1	2	+16	< 0	N.A	N.A	< 0	N.A	+13
	3	N.A	N.A	N.A	N.A	- 19	N.A	-19
	5	+10	> 0	N.A	N.A	> 0	N.A	+11
	6	+57	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	+57
STEU2	2	+43	-30	N.A	N.A	-432	N.A	-420
	3	+114	< 0	N.A	N.A	-392	N.A	-282
	5	-43	+38	N.A	+11	-36	N.A	-30
	6	-630	-327	-263	-91	-669	N.A	-1 900
STEU3	2	+73	-77	N.A	N.A	-265	N.A	-270
	3	N.A	+110	N.A	N.A	-225	N.A	-115
	5	+288	> 0	N.A	-20	-83	N.A	+187
	6	-280	-148	N.A	-47	-225	N.A	-700
STEU4	2	+118	< 0	N.A	N.A	-32	N.A	+86
	3	-14	N.A	N.A	N.A	-35	N.A	-49
	5	+62	> 0	< 0	N.A	-19	N.A	+39
	6	+61	> 0	-40	N.A	N.A	N.A	+27
STEU5	2	+76	< 0	N.A	N.A	< 0	N.A	+71
	3	+55	+129	N.A	N.A	N.A	N.A	+184
	5	+49	< 0	N.A	N.A	< 0	N.A	+48
	6	+44	< 0	-111	N.A	N.A	N.A	-69
ICPE1	2	> 0	> 0	N.A	N.A	< 0	N.A	> 0
	3	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
	5	> 0	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	> 0
	6	+42	> 0	N.A	N.A	N.A	N.A	+44
ICPE2	2	+1000	-131	N.A	N.A	-306	N.A	+589
	3	+1000	+2000	-18	N.A	-306	N.A	+3 000
	5	+758	-74	-76	N.A	< 0	N.A	+600
	6	+1000	-633	-677	N.A	-498	N.A	-752
ICPE3	2	+21	< 0	< 0	N.A	N.A	N.A	+21
	3	+57	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	+57
	5	+147	< 0	> 0	N.A	N.A	< 0	+138
	6	+102	< 0	N.A	N.A	N.A	N.A	+100
ICPE4	2	+36000	> 0	N.A	N.A	-14000	N.A	+22 000
	3	+38000	+40	-947	N.A	-1000	N.A	+38 000
	5	+18000	+46	-1000	N.A	-154	N.A	+17 000
	6	+26000	-56	-60000	N.A	-14000	< 0	-49 000
ICPE5	2	+544000	+150	N.A	N.A	-163000	N.A	+381 000
	3	+478000	+419	N.A	N.A	-694000	N.A	-215 000
	5	+247000	+15	N.A	N.A	-391	< 0	+246 000
	6	+371000	+488	-846000	N.A	-615000	N.A	-1 100 000



**Figure 4** : Comparaison des profils PFCA (C3 -> C10) entre l'analyse ciblée et le post-TOP

\*Attention changement d'échelle pour ICPE 5 entre les deux graphes

### 3.1.3.3 Comparaison des profils PFCA ciblé et TOP après oxydation

L'oxydation par TOP conduit généralement à des profils relativement spécifiques des PFCA (i.e., des proportions respectives entre les différents PFCA assez typiques), une comparaison complémentaire a été effectuée pour deux échantillons afin de vérifier que ces tendances sont effectivement observées par tous les laboratoires. Les échantillons synthétiques de STEU n'ont pas été retenus pour cette comparaison puisqu'ils conduiraient à des profils particuliers (e.g. dopage à des concentrations équivalentes pour tous les PFAS ce qui n'est pas « naturel » et engendrerait des profils d'oxydation correspondants, non « naturels » également). L'échantillon ICPE 3, pour lequel les quatre laboratoires s'accordent sur une évolution positive post-oxydation, et ICPE 5 (bien que synthétique, mais représentatif de mousses anti-incendie) pour lequel les résultats sont plus partagés, ont été sélectionnés (Figure 4).

Dans les deux cas, les profils obtenus post-TOP sont cohérents entre les laboratoires et avec ce qui est retrouvé habituellement, à savoir la prédominance du PFPeA généralement attribuée à l'oxydation de fluorotélomères en 6:2. En revanche, ces deux exemples montrent deux interprétations différentes :

- Pour ICPE 3, la différence entre l'analyse ciblée avant oxydation et après oxydation TOP est assez faible (de l'ordre de la dizaine de ng/L au maximum par composé) ce qui laisse penser que la liste des 20 PFAS réglementaires analysés en ciblé semble suffisante pour caractériser les PFAS présents dans les échantillons.
- Pour ICPE 5, il y a un facteur 500 entre les concentrations mesurées avec la méthode TOP après oxydation par rapport aux concentration mesurées avec la méthode ciblée. Cela suggère que beaucoup de molécules présentes dans l'échantillon et dégradés lors de l'oxydation ne sont pas couvertes par la liste des 20 PFAS réglementaires. Il apparaît donc nécessaire d'aller au-delà de ces 20 PFAS réglementaires pour pouvoir caractériser cet échantillon de manière plus exhaustive. Il est également intéressant d'observer une plus grande variabilité sur les concentrations rapportées pour cet échantillon (Figure 4) pour lequel des fortes quantités en PFAS ont été ajoutées (Annexe 3).

Il est à ce stade difficile de comparer les résultats fournis par les différents laboratoires et une harmonisation des pratiques et des substances à analyser pour la comparaison est indispensable.

## 3.2 Comparaison des différentes méthodes

Dans cette partie, afin de pouvoir comparer les résultats des différentes méthodes, les concentrations en PFAS individuels rapportées par les méthodes ciblée et TOP sont converties en ngF/L sur la base du pourcentage massique de fluor dans chacun des PFAS. La somme de ces concentrations en ngF/L est ensuite effectuée, en considérant nulles les valeurs < LQ. Lorsque toutes les concentrations rapportées sont < LQ, la somme est notée NQ (non quantifié) et ne correspond pas à une limite de quantification de somme (Ghestem et al., 2019).

### 3.2.1 Par laboratoire

Dans un premier temps, les méthodes d'analyse ont été comparées pour les deux laboratoires qui ont effectué les trois types d'analyse sur ces dix échantillons (Tableau 7).

Deux niveaux de comparaison ont été effectués :

- Entre les 3 méthodes par laboratoire afin de comprendre la spécificité et la complémentarité de chaque méthode vis-à-vis de l'évaluation de la concentration en PFAS dans l'échantillon,
- Entre les deux laboratoires pour les 3 méthodes afin de voir, si, malgré de potentielles différences entre les résultats des 2 laboratoires, les interprétations étaient les mêmes.

De manière générale, la concentration en AOF est toujours supérieure aux concentrations obtenues par les deux autres méthodes, excepté dans le cas de ICPE 2 analysé par le laboratoire 3 avec une mesure post-TOP légèrement supérieure à l'AOF. Cela peut être liée aux incertitudes de mesures des deux méthodes. En considérant l'ensemble des PFAS analysés en ciblé par les 2 laboratoires (42 pour l'un et 56 pour l'autre), la concentration TOP mesurée après oxydation est souvent inférieure à celle déterminée en analyse ciblée (i.e., sans oxydation) ce qui rejoint les hypothèses émises précédemment d'oxydation de précurseurs en produits non-analysés post-oxydation ou le biais de quantification existant, mais difficile à prendre en compte (incertitude de mesure évaluée sur les quantifications individuelles alors que le résultat TOP est la somme des quantifications individuelles sans incertitude associable).

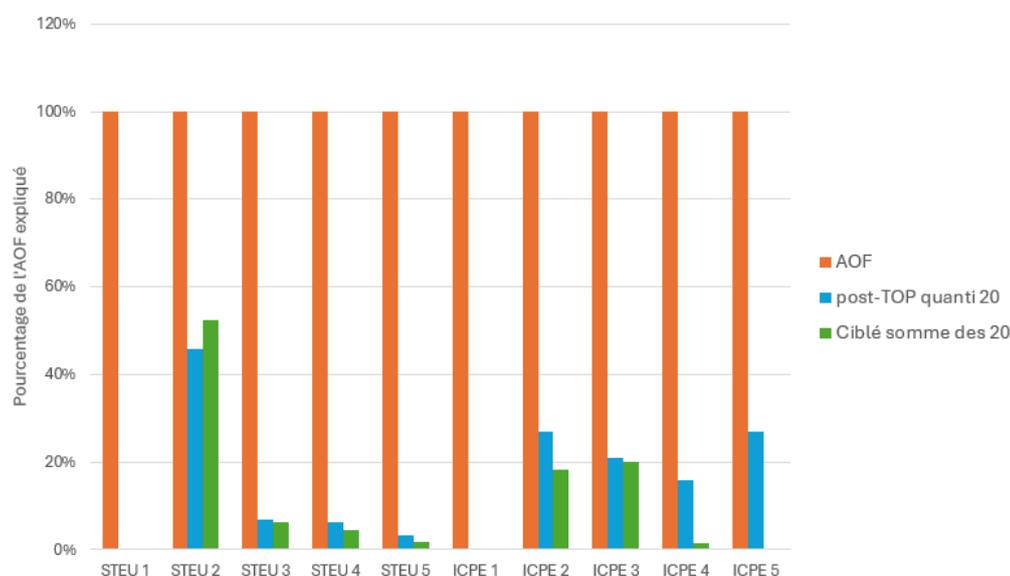
**Tableau 7** : Comparaison des trois méthodes appliquées par un laboratoire donné

ngF/L	Labo 3			Labo 6			Observations*
	AOF	TOP (n=14)	Ciblé (n=42)	AOF	TOP (n=56)	Ciblé (n=56)	
<b>STEU 1</b>	23 000	NQ	19	11 300	84	15	Résultats cohérents entre les deux laboratoires Valeurs de AOF élevées par rapport au TOP et ciblé
<b>STEU 2</b>	3 100	1 830	2 112	3 800	1 391	2 526	Valeurs cohérentes entre analyses et entre laboratoires mais résultats TOP mesuré après oxydation < ciblé
<b>STEU 3</b>	< 2000	297	412	< 2000	210	619	Valeurs cohérentes entre analyses et entre laboratoires mais résultats TOP mesuré après oxydation < ciblé
<b>STEU 4</b>	2 900	97	146	4 100	214	220	Valeurs cohérentes entre laboratoires résultats TOP mesuré après oxydation < ciblé et AOF légèrement élevé
<b>STEU 5</b>	3 300	267	83	4 600	135	191	Valeurs cohérentes entre laboratoires
<b>ICPE 1</b>	< 2000	NQ	NQ	11 400	59	NQ	Valeur d'AOF élevée pour le labo 6 par rapport aux autres analyses et au labo 3
<b>ICPE 2</b>	5 000	5 217	2 217	18 900	2 280	3 421	Valeurs globalement cohérentes entre analyses et entre laboratoires, avec AOF légèrement élevé pour le labo 6 par rapport aux autres analyses
<b>ICPE 3</b>	< 2000	704	647	2 300	778	690	Valeurs globalement cohérentes entre analyses et entre laboratoires, avec AOF légèrement élevé pour le labo 6 par rapport aux autres analyses
<b>ICPE 4</b>	270 000	42 771	4 771	193 400	29 080	65 060	Valeurs plus dispersées entre les 2 laboratoires et AOF élevé par rapport aux autres analyses et résultats TOP mesuré après oxydation << ciblé pour labo 6. Différence en ciblé entre laboratoires expliqué par le nombre de composés analysés
<b>ICPE 5</b>	1 800 000	482 727	697 726	1 532 400	375 811	1 290 770	Valeurs cohérentes entre laboratoire, sauf pour le ciblé, expliqué par le nombre et la nature des composés analysés. Fortes valeurs d'AOF relevées, mais forte cohérence avec ciblé du labo 6. Post TOP << ciblé pour labo 6. Différence en ciblé expliqué par le nombre de composés analysés

\*les cohérences discutées sont en termes d'ordre de grandeur entre méthodes et/ou entre les résultats des deux laboratoires

### 3.2.2 Global

Une comparaison a été effectuée en prenant en compte les résultats de tous les laboratoires pour les trois méthodes d'analyse en restreignant la liste ciblée aux 20 composés obligatoires de l'arrêté sur les rejets d'ICPE. Ce choix a été effectué afin d'avoir une base commune de comparaison, mais également afin de montrer l'intérêt ou non d'avoir des analyses indiciaires en complément. Le Tableau 8 résume, par laboratoire et par échantillon, la concentration totale (exprimée en ngF/L) obtenue par les trois méthodes. Les méthodes ont été comparées en normalisant les concentrations déterminées à l'aide des méthodes post-TOP et ciblée, par échantillon, par rapport à la concentration en AOF. Cela a permis de montrer le pourcentage de l'AOF expliqué par les deux autres méthodes (Figure 5). L'annexe 4 vient compléter pour information cette figure en représentant les mêmes résultats sans se restreindre aux 20 PFAS réglementaires pour la méthode TOP et la méthode ciblée.



**Figure 5** : Pourcentage d'AOF expliqué par les analyses TOP et ciblées avec une quantification des 20 PFAS réglementaires

Ces résultats mettent en évidence plusieurs choses :

- Il existe une grande différence entre les résultats obtenus avec la méthode AOF et ceux obtenus avec les deux autres méthodes. Cette observation est cohérente puisque la méthode AOF est moins spécifique des PFAS que les deux autres méthodes et prend en compte toute autre molécule fluorée qui pourrait se trouver dans l'échantillon. Notamment, cette différence est d'autant plus marquée pour les eaux de STEU par rapport aux eaux ICPE, et peut notamment se traduire par la présence de molécules phytopharmaceutiques fluorées plus probable dans les rejets de STEU. La bonne compréhension des molécules prises en compte par la méthode AOF (PFAS, autres molécules, interférences, ...) reste un enjeu fort pour l'interprétation des résultats de ce paramètre.
- L'analyse ciblée des 20 PFAS réglementaires suffit rarement à exprimer la diversité des PFAS présents dans l'échantillon. Dans le cadre de cette étude, seuls les deux échantillons synthétiques (STEU 2 et STEU 3) et ICPE 3 montrent peu de différences entre ciblé et TOP.
- De façon générale, hors eaux synthétiques, les PFAS (hors 20 réglementaires) retrouvés fréquemment et avec de fortes teneurs dans ces échantillons sont les 6 :2 FTSA, 6 :2 FTAB et PFPrA.

L'analyse TOP peut être considérée comme une méthode intermédiaire, par rapport à la méthode AOF (très inclusive) et la méthode ciblée (très exclusive), qui permettrait de déterminer s'il est nécessaire ou non de rechercher des PFAS complémentaires aux 20 réglementaires.

**Tableau 8** : Résultats des différentes méthodes pour les différents laboratoires et différents échantillons

L'annexe 4 vient compléter ce tableau pour donner la somme maximale obtenue pour l'analyse ciblée et TOP (i.e., prise en compte de tous les PFAS quantifiés).

ngF/L	Ciblé (somme des 20)						Post TOP (somme des 20)					AOF			
Labo	1	2	3	5	6	Moyenne (± écart- type)	2	3	5	6	Moyenne (± écart- type)	3	4	6	Moyenne (± écart- type)
STEU 1	< LQ	33	< LQ	23	15	<b>29 (±9)</b>	48	< LQ	36	84	<b>56 (±25)</b>	23 000	14 000	11 300	<b>16 100 (±6 126)</b>
STEU 2	1 816	1 762	1 720	1 500	1 834	<b>1 736 (±134)</b>	1 634	1 753	1 501	1 152	<b>1 510 (±260)</b>	3 100	3 000	3 800	<b>3 300 (±436)</b>
STEU 3	255	421	187	225	249	<b>268 (±90)</b>	427	297	291	153	<b>292 (±112)</b>	< 2 000	4 300	< 2 000	<b>4 300</b>
STEU 4	158	158	112	113	118	<b>135 (±24)</b>	275	97	158	214	<b>186 (±76)</b>	2 900	2 000	4 100	<b>3 000 (±1 054)</b>
STEU 5	122	107	83	79	76	<b>106 (±20)</b>	182	267	136	135	<b>180 (±62)</b>	3 300	8 400	4 600	<b>5 433 (±2 650)</b>
ICPE 1	< LQ	1	< LQ	0.3	< LQ	<b>1 (±1)</b>	9	< LQ	7	59	<b>25 (±30)</b>	< 2 000	< 2 000	11 400	<b>11 400</b>
ICPE 2	2 357	2 067	1 893	2 287	2 359	<b>2 203 (±205)</b>	2 945	5 061	2 869	2 061	<b>3 234 (±1282)</b>	5 000	< 20 000	18 900	<b>11 950 (±9 829)</b>
ICPE 3	873	754	647	613	690	<b>889 (±103)</b>	778	704	727	778	<b>747 (±37)</b>	< 2 000	4 800	2 300	<b>3 550 (±1 768)</b>
ICPE 4	3 352	3 445	2 585	2 785	3 036	<b>3 045 (±365)</b>	39 284	40 669	20 757	28 974	<b>32 400 (±9 364)</b>	270 000	150 000	193 400	<b>204 500 (±60 800)</b>
ICPE 5	78 951*	4 203	3 554	2 637	3 561	<b>24 700 (±644)</b>	544 746	481 681	220 185	371 803	<b>404 600 (±142 000)</b>	1 800 000	1 200 000	1 532 400	<b>1 510 000 (±301 000)</b>

\*Valeur aberrante, le laboratoire ayant rendu ce résultat en précisant une forte pollution au PFBA, cette concentration n'a pas été prise en compte pour le calcul de la moyenne

## 4 Conclusion et recommandations

Cette étude visait à apporter des informations sur la comparabilité des méthodes et des pratiques d'analyse globale des PFAS ainsi que sur les complémentarités possibles des résultats par rapport aux méthodes ciblées. En particulier, dans un contexte réglementaire très évolutif et avec une volonté des autorités de mettre en place des méthodes de type indiciaire pour caractériser de façon plus globale la présence de PFAS dans l'environnement, ce rapport montre que les résultats obtenus, bien que riches, nécessitent d'être interprétés en regard les uns des autres.

En ce qui concerne les analyses ciblées, le choix du laboratoire est généralement dirigé par le nombre et la nature des composés proposés, les limites de quantifications affichées, les prix de l'analyse et l'existence d'une accréditation ou non. Les laboratoires ont des limites de quantification généralement plus basses que celles imposées par l'arrêté sur les rejets ICPE pour tous les composés de la liste obligatoire et pour la majorité des composés de la liste complémentaire. De manière générale, les laboratoires prestataires proposent actuellement des packs d'analyse avec 20, 30 ou 35 PFAS individuels, dont au moins une dizaine de composés sous accréditation, voire les 20 obligatoires de l'arrêté. L'AOF, méthode indiciaire retenue dans ce même arrêté, montre que les résultats obtenus entre différents laboratoires sont globalement cohérents (i.e., résultats du même ordre de grandeur) mais il existe encore des disparités (CV qui peuvent être élevés). Une fois le projet de norme officiellement publié et appliqué, les déviations entre les pratiques qui existent encore à ce jour, pourraient diminuer et permettre d'améliorer la comparabilité des résultats. Quant au TOP, cette étude confirme que les pratiques et résultats obtenus sont encore très dispersés. De manière générale, les concentrations des PFCA entre C4 et C10 augmentent bien après oxydation avec une distribution généralement attendue, et les concentrations en FASA et FTSA diminuent bien, montrant leur dégradation au cours du processus. Cependant, malgré des tendances générales observées sur la majorité des échantillons étudiés (i.e., augmentation ou diminution globale de la somme des concentrations en équivalent fluorure), les résultats entre différents laboratoires sont difficilement comparables car le nombre de composés analysés sans et avec-oxydation sont différents entre les laboratoires, mais peuvent aussi différer entre les étapes pour un même laboratoire (i.e., nombre de molécules analysés sans oxydation plus élevé qu'avec oxydation). Généralement, pour les échantillons de cette étude, un bilan global est positif, suggérant une dégradation de précurseurs de PFAS qui n'ont pas été analysés sans oxydation. Néanmoins, pour certains échantillons, les résultats montrent un bilan négatif, suggérant que tous les produits formés suite à l'oxydation ne sont pas couverts par les analyses ciblées post-oxydation. Une hypothèse sur la formation de chaînes ultra-courtes de PFCA (<C3), voire fluorures, serait à approfondir afin de mieux comprendre ce processus de dégradation. D'autre part, il est important de pouvoir déterminer une manière de prendre en compte le biais analytique pour l'analyse sans et avec oxydation qui pourrait également être une source du bilan négatif observé. En effet, le bilan est effectué sur la différence entre la somme (par sous-famille) de plusieurs PFAS après oxydation et la somme de ces mêmes PFAS avant oxydation en prenant les concentrations converties (ici, en ngF/L). L'incertitude de mesure est, quant à elle, donnée par PFAS individuel en ng/L et difficile à évaluer pour ces sommes en ngF/L pour déterminer le seuil à partir duquel la variation observée (avant/après oxydation) est significative.

Par comparaison des trois types de méthodes (ciblé, AOF et TOP), il est observé dans la grande majorité des cas, une concentration en AOF beaucoup plus élevée que pour les autres types d'analyse. La compréhension de ces différences importantes reste un enjeu pour l'utilisation et l'interprétation des résultats du paramètre AOF. Sur la base des 20 composés de la liste obligatoire de l'arrêté ICPE, les concentrations TOP mesurées après oxydation obtenues sont également plus élevées que la mesure ciblée. Ce dernier point montre ainsi la présence dans les échantillons d'autres PFAS non couverts par cette liste réglementaire. Notamment, l'ajout de FTSA et de quelques FASA à la place de PFCA ou PFSA > C10 pourrait permettre d'avoir une meilleure quantification des PFAS dans l'échantillon. En ce qui concerne la différence entre la mesure AOF et les deux autres analyses, elle met en évidence une possible non-spécificité de la méthode AOF vis-à-vis des PFAS puisqu'elle peut soit prendre en compte des composés organiques fluorés non-PFAS, soit prendre en compte des PFAS qui ne sont pas pris en compte par les autres méthodes, soit des interférences. En revanche, elle paraît plus robuste (CV acceptables) et bien plus harmonisée (normalisation en cours et matériels basés sur le même principe) que la méthode TOP à l'heure actuelle. À noter également que certains PFAS ou famille de PFAS (e.g., les éthers acides et éthers acides chlorés) ne sont pas oxydés par la méthode TOP (Zhang et al., 2019) et pas toujours analysés en ciblé. Néanmoins, ces composés ne sont pas considérés comme étant les plus abondants, et ils n'ont pas été retrouvés dans le cadre de cette étude. D'autres familles de PFAS

peu ou pas dégradables par la méthode du TOP peuvent exister et permettre d'expliquer la différence entre AOF et TOP. Ces méthodes sont donc bien complémentaires les unes des autres, et permettent d'obtenir différents niveaux d'informations sur la quantité et la nature des PFAS présents dans les échantillons. En complément de ces méthodes et pour mieux expliquer la différence entre les mesures AOF et TOP/ciblé, une méthode complémentaire qualitative (ou, au mieux, semi-quantitative) peut être mise en place par spectrométrie de masse à haute résolution, via une analyse suspecte ou une analyse non-ciblée. Ces méthodes sont cependant loin de pouvoir être utilisées et proposées par des laboratoires prestataires et en routine.

## 5 Références

- Beaumont, J., El Masri, A., Lestremau, F., 2018. Fiche méthode Aquaref : MA-74 - Composés Perfluorés PFCs.
- Blanquet, J.-P., Huynh, N., Masri, A.E., Assoumani, A., 2023. Évaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : composés perfluorés.
- Chatellier, C., Diago, O., AGUERRE-CHARIOL, O., 2013. Composés perfluorés dans les boues | AQUAREF - Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques [WWW Document]. URL <https://www.aquaref.fr/composes-perfluores-boues> (accessed 7.18.24).
- Chatellier, C., Lestremau, F., 2013. Composés perfluorés dans les biotes | AQUAREF - Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques [WWW Document]. URL <https://www.aquaref.fr/composes-perfluores-biotes> (accessed 7.18.24).
- Ghestem, J.-P., Moreau, P., Lardy-Fontan, S., Lalere, B., Lestremau, F., Yari, A., Grouhel, A., 2019. Réalisation de sommes de résultats dans un contexte de surveillance environnementale DCE et de surveillance des rejets.
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342–9349. <https://doi.org/10.1021/es302274g>
- James, alun, gonzales-gaya, B., Göckener, B., Kause, R., Bandow, N., Yeung, L.W., Labadie, P., Flanagan, K., Jacobs, G., 2023. 2023 PFAS analytical exchange TOP Assay Method Comparison.pdf.
- Macorps, N., 2022. Présence et transfert des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) historiques et émergentes dans les écosystèmes aquatiques (phdthesis). Université de Bordeaux.
- Oye-Bamgbose, E., 2024. Oxidative transformation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS): applications for destruction and chemical measurement [WWW Document]. URL <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/5q47rt34k> (accessed 2.28.25).
- Slee, D., Lavetz, R., Lim, C., Lewin, M., Centner, M., McGrath, S., Symons, B., Thompson, J., Nolan, A., 2019. Improving Measurement Reliability of the PFAS Top Assay | ALGA [WWW Document]. URL <https://landandgroundwater.com/event/improving-measurement-reliability-of-the-pfas-top-assay> (accessed 7.18.24).
- Smith, S.J., Lauria, M., Higgins, C.P., Pennell, K.D., Blotvogel, J., Arp, H.P.H., 2024. The Need to Include a Fluorine Mass Balance in the Development of Effective Technologies for PFAS Destruction. *Environ. Sci. Technol.* 58, 2587–2590. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c10617>
- Szostek, B., Prickett, K.B., Buck, R.C., 2006. Determination of fluorotelomer alcohols by liquid chromatography/tandem mass spectrometry in water. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20, 2837–2844. <https://doi.org/10.1002/rcm.2667>
- Togola, A., 2023. Note d'information sur les enjeux analytiques concernant le paramètre « Total PFAS ».
- Tsou, K., Antell, E., Duan, Y., Olivares, C.I., Yi, S., Alvarez-Cohen, L., Sedlak, D.L., 2023. Improved Total Oxidizable Precursor Assay for Quantifying Polyfluorinated Compounds Amenable to Oxidative Conversion to Perfluoroalkyl Carboxylic Acids. *ACS EST Water* 3, 2996–3003. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00224>
- Zhang, C., Hopkins, Z.R., McCord, J., Strynar, M.J., Knappe, D.R.U., 2019. Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Ether Acids in the Total Oxidizable Precursor Assay and Implications for the Analysis of Impacted Water. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6, 662–668. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00525>

Annexe 1 : Liste des 20 PFAS concernés par la directive EDCH et l'arrêté ICPE et des 8 complémentaires pour l'arrêté ICPE (marqués d'une \*)

Nom	Abréviation	Formule brute	Code Sandre	N°CAS
Acide perfluorobutanoïque	PFBA	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	5980	375-22-4
Acide perfluoropentanoïque	PFPeA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	5979	2706-90-3
Acide perfluorohexanoïque	PFHxA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	5978	307-24-4
Acide perfluoroheptanoïque	PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	5977	375-85-9
Acide perfluorooctanoïque	PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	5347	335-67-1
Acide perfluorononanoïque	PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	6508	375-95-1
Acide perfluorodécanoïque	PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	6509	335-76-2
Acide perfluoroundécanoïque	PFUnDA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	6510	2058-94-8
Acide perfluorododécanoïque	PFDoDA	C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	6507	307-55-1
Acide perfluorotridécanoïque	PFTTrDA	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	6549	72629-94-8
Acide perfluorobutane sulfonique	PFBS	C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	6025	375-73-5
Acide perfluoropentane sulfonique	PFPeS	C <sub>5</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub> S	8738	2706-91-4
Acide perfluorohexane sulfonique	PFHxS	C <sub>6</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S	6830	355-46-4
Acide perfluoroheptane sulfonique	PFHpS	C <sub>7</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S	6542	375-92-8
Acide perfluorooctane sulfonique	PFOS	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S	6561	1763-23-1
Acide perfluorononane sulfonique	PFNS	C <sub>9</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>3</sub> S	8739	68259-12-1
Acide perfluorodécane sulfonique	PFDS	C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>3</sub> S	6550	335-77-3
Acide perfluoroundécane sulfonique	PFUnDS	C <sub>11</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>3</sub> S	8740	749786-16-1
Acide perfluorododécane sulfonique	PFDoDS	C <sub>12</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>3</sub> S	8741	79780-39-5
Acide perfluorotridécane sulfonique	PFTTrDS	C <sub>13</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>3</sub> S	8742	791563-89-8
Acide perfluorotétradécanoïque*	PFTeDA	C <sub>14</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>2</sub>	6547	376-06-7
Acide perfluorohexadécanoïque*	PFHxDA	C <sub>16</sub> HF <sub>31</sub> O <sub>2</sub>	8984	67905-19-5
Acide perfluorooctadécanoïque*	PFODA	C <sub>18</sub> HF <sub>35</sub> O <sub>2</sub>	8985	16517-11-6
Ammonium perfluoro (2-méthyl-3-oxahexanoate)*	HFPO-DA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	8982	13252-13-6
4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid*	ADONA	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> F <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	8983	919005-14-4
Perfluoro([5-méthoxy-1,3-dioxolan-4-yl]oxy) acetic acid*	C6O4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>9</sub> NO <sub>6</sub>	8981	1190931-27-1
2-perfluorohexyl ethanol (6 : 2)*	6:2 FTOH	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>13</sub> O	7997	647-42-7
2-perfluorooctyl ethanol (8 : 2)*	8:2 FTOH	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> F <sub>17</sub> O	8000	678-39-7

## Annexe 2 : Caractérisation physico-chimique globale des échantillons étudiés

Echantillon	ICPE 1	ICPE 2	ICPE 3	ICPE 4	ICPE 5	STEU 1	STEU 2	STEU 3	STEU 4	STEU 5
pH	7	8,2	7,5	6	7,8	7,8	5,4	5,4	7,4	7,4
MES (mg/L)	12	< 2,5	80	5	8	7	458	42	18	83
DCO (mg/L)	32,5	48,5	88	268	45,5	11,7	11,4	82	113	46,5
DBO (mg/L)	4,4	14,8	26,5		21,4	3,4	5,3	38,5	53,5	20,4
COT (mg/L)	10	19,6	18	39,7	14,2	96	103,5	75,8	65,5	64,5
F <sup>-</sup> (mg/L)	1,23	< 0,05	0,09	7,97	< 0,05	0,20	< 0,05	0,40	0,06	0,05
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	151,41	1505,26	406,36	4443,30	0,72	145,00	24,19	166,34	258,29	198,14
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	9,28	121,21	0,06	64,49	0,05	4,21	0,02	0,06	47,38	3,90
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	< 0,05	0,86	0,92	47,79	< 0,05	1,77	19,66	21,15	3,38	5,11
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	96,76	1782,58	138,57	121,66	0,40	64,54	22,56	22,62	31,86	30,46
Na <sup>+</sup> (mg/L)	120,07	2123,41	798,47	1672,49	3,60	94,49	4,00	95,91	139,03	136,88
K <sup>+</sup> (mg/L)	42,17	14,73	167,72	2278,90	1,00	23,81	8,70	10,51	20,64	22,20
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	41,94	2,86	17,73	3,08	0,02	13,40	5,89	5,81	9,61	7,59
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	101,70	38,87	12,09	95,94	0,12	113,43	11,73	11,23	103,08	90,56

Les valeurs min et max par paramètre sont surlignées en vert et rouge respectivement

### Annexe 3 : Composition des échantillons synthétiques dopés

	<b>STEU 2</b>	<b>STEU 3</b>	<b>ICPE 5</b>
<b>Dopage</b>	9CI-PF3ONS 6:2 FTSA PFBA PFPeA PFHxA PFHpA PFOA PFNA PFDA PFUnDA PFDoDA PFTriDA PFBS PFPeS PFHxS PFHpS PFOS PFNS PFDS PFUnDS PFDoDS PFTriDS	PFODA PFOS PFTeDA 6:2 FTSA 10:2 FTSA 9CI-PF3ONS	Equivalent dilution AFFF

## Annexe 4 : Somme maximales des concentrations obtenues pour les différentes méthodes et différents échantillons

ngF /L	Ciblé	Post-TOP	AOF
<b>STEU 1</b>	28	84	23 000
<b>STEU 2</b>	2 526	2 451	3 800
<b>STEU 3</b>	1 383	868	4 300
<b>STEU 4</b>	220	278	4 100
<b>STEU 5</b>	191	397	8 400
<b>ICPE 1</b>	2	67	11 400
<b>ICPE 2</b>	3 419	8960	18 900
<b>ICPE 3</b>	873	784	4 800
<b>ICPE 4</b>	65 060	40 800	270 000
<b>ICPE 5</b>	1 290 770	549 929	1 800 000

Pourcentage d'AOF expliqué par les analyses TOP et ciblées  
(avec les quantifications maximales)

