

Méthode indiciaire d'analyse pour les PFAS : l'analyse des précurseurs oxydables (TOP assay)

Développement de méthodes dans les eaux et recommandations

Avril 2026

Avec la participation de

En partenariat avec

Auteur(s)

Claudine Châtellier
Ineris
claudine.chatellier@ineris.fr

Yohann Baillon
Ineris
yohann.baillon@ineris.fr

Ahmad El-Masri
Ineris
ahmad.el-masri@ineris.fr

Nina Huynh
Ineris
nina.huynh@ineris.fr

Vérification du document

Béatrice Lalère
LNE

Anne Togola
BRGM

Jean-Philippe Ghestem
BRGM

Remerciements

Ce rapport a été effectué après des travaux de développement de méthode interne faisant suite à un compagnonnage auprès des équipes du CCEM Ifremer à Nantes. Les auteurs remercient en particulier Yann Aminot, Nadège Bely et Charles Pollono pour leur accueil et leur accompagnement.

Les correspondants

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

Aquaref : Caroline Marchand, Ineris

Référence et droits d'usage

Référence du document : Claudine Châtellier, Yohann Baillon, Ahmad El-Masri, Nina Huynh – Méthode indiciaire d'analyse pour les PFAS : l'analyse des précurseurs oxydables (TOP assay) – Rapport AQUAREF 2026 – 35 p

Droits d'usage : Accès libre

SOMMAIRE

1	Contexte.....	7
1.1	Les composés per et polyfluoroalkylés	7
1.2	Méthodes d'analyses disponibles	8
1.3	TOP assay : principe et définitions.....	9
1.4	Objectifs de l'étude.....	9
2	Développement de la méthode	10
2.1	Matériel.....	10
2.2	Mise en œuvre de la méthode	10
2.2.1	Oxydation.....	10
2.2.2	Analyse	11
2.2.3	Interprétation des résultats	11
2.3	Optimisation de différents paramètres	12
2.3.1	Influence des matériaux et réactifs.....	12
2.3.1.1	Flaconnage.....	12
2.3.1.2	Agent d'oxydation.....	14
2.3.2	Influence de la quantité de méthanol	15
2.3.3	Influence de la concentration en PFAS	17
2.3.4	Processus d'oxydation.....	18
2.3.5	Application à des échantillons réels	19
3	Discussion et recommandations.....	23
3.1	Protocole final proposé.....	23
3.2	Éléments d'interprétation des résultats et mode de rapportage	23
3.2.1	Niveau 1.....	24
3.2.2	Niveau 2.....	25
4	Conclusion et perspectives	27
5	Références.....	28
6	Annexe	30

Liste des annexes

1	Liste des étalons utilisés	30
2	PFAS quantifiées dans ES1, ES2, ER1 et ER2.....	33

Liste des figures

Figure 1 : Exemples de familles courantes de PFAS, selon ITRC 2020	7
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)	8
Figure 3 : Exemple de dégradation de précurseurs de PFAS en PFAS élémentaires par des radicaux hydroxylés (tiré de Houtz and Sedlak (2012))	9
Figure 4 : Essais de conditionnement des flacons	12
Figure 5 : Teneurs (A) et répartition relative (B) des PFAA dans les flacons PP après essais de conditionnement	13
Figure 6 : Comparaison des teneurs en PFAA dans différents types de flacons après conditionnement	13
Figure 7 : Oxydation d'un échantillon de STEU : concentrations initiales dans l'échantillon (A) et efficacité d'oxydation en fonction des réactifs utilisés (B)	15
Figure 8 : PFAS quantifiés dans les blancs d'oxydation en fonction des oxydants utilisés	15
Figure 9 : Influence de la quantité de MeOH sur l'étape d'oxydation (volume dopé + 10 µL de FOSA C8 + 10 µL PFAA*)	16
Figure 10 : Influence de la concentration initiale de précurseurs sur l'efficacité d'oxydation	18
Figure 11 : Influence du mode d'oxydation sur la réaction	19
Figure 12 : Résultats de l'oxydation sur des échantillons d'eaux de surface et d'eaux de rejets	21
Figure 13 : Interprétation des résultats avec un seuil de significativité	21
Figure 14 : Protocole TOP final proposé	23

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste du matériel et abréviations associées	10
Tableau 2 : Conditions de tests du flaconnage	12
Tableau 3 : Conditions de tests des réactifs d'oxydation	14
Tableau 4 : Conditions des tests sur l'influence du MeOH	16
Tableau 5 : Conditions de tests de la quantité initiale de précurseurs	17
Tableau 6 : Conditions de tests du mode d'oxydation	18
Tableau 7 : Conditions utilisées pour les tests en conditions réelles	20
Tableau 8 : Paramètres physico-chimiques des eaux de surface (ES) et eaux de rejets (ER) testées. Les détails des concentrations des PFAS quantifiés en analyse ciblée (avant oxydation) dans les différents échantillons sont fournis en Annexe 2.	20
Tableau 9 : Comparaison des différents modes de présentation des résultats TOP pour l'échantillon ES1 (partie 2.3.5)	25

Résumé

Les composés per et polyfluoralkylés (PFAS) représentent une famille de plusieurs milliers de molécules pour lesquelles une préoccupation, à la fois d'enjeu environnemental et sanitaire, n'a cessé de croître ces dernières années. Ces molécules sont désormais retrouvées dans tous les compartiments environnementaux, et certaines 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 nationale ont été publiés ou sont en projet. De plus en plus, l'utilisation de méthodes dites indiciaires est préconisée, lorsque les méthodes ciblées classiques ne permettent de quantifier de manière précise qu'une liste restreinte de composés individuels parmi les milliers de PFAS connus. Parmi ces méthodes indiciaires, la méthode d'analyse des précurseurs oxydables (TOP assay pour Total Oxidizable Precursors) suscite un grand intérêt car :

- Elle s'appuie sur l'analyse de produits d'oxydation de PFAS connus ou inconnus, qui ne sont pas seulement les PFAS communément analysés en analyse ciblée. Elle ne requiert ainsi pas de matériel supplémentaire qu'une LC-MS/MS utilisée pour les analyses ciblées.
- Contrairement à des méthodes indiciaires qui s'appuient sur l'analyse du fluor, elle est spécifique des PFAS.

Malgré ces avantages, de nombreuses interrogations subsistent à son égard et concernent notamment :

- L'absence d'harmonisation des pratiques concernant la phase d'oxydation, spécifiquement sur les contrôles à mettre en œuvre
- Le manque d'homogénéité dans les rendus de résultats (unité, mesurande...)

Ce travail a ainsi pour objectifs de décrire :

- Les différents tests qui ont été menés pour optimiser les conditions d'oxydation (choix des réactifs, choix du matériel...)
- Les contrôles qualité nécessaires à mettre en place pour garantir une oxydation correcte des échantillons (suivi de la transformation d'un étalon marqué pendant l'oxydation, répliqués, dilutions...)
- Les recommandations proposées en termes de rendu et d'interprétation des résultats

Il a ainsi abouti à une proposition de protocole pour la mise en place de cette méthode, éprouvée dans le cadre de ce travail sur des échantillons d'eaux de surface et eaux de rejets

Mots clés (thématique et géographique) :

PFAS, méthode indiciaire, TOP, eau de surface, eau de rejets

Index method for PFAS analysis: Total Oxidizable Precursors (TOP assay)

Claudine Châtellier, Yohann Baillon, Ahmad El-Masri, Nina Huynh

Abstract

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) constitute a family of several thousand molecules that have been the subject of growing concern in recent years, both from an environmental and health perspective. These molecules are now found in all environmental compartments, and some are suspected of being carcinogenic or endocrine disruptors, for example.

In response to these concerns, numerous regulations and monitoring plans at the European and national levels have been published or are in the works. Moreover, the use of so-called global or index methods is recommended when conventional targeted methods can only accurately quantify a limited list of individual compounds among the thousands of known PFAS. Among these methods, the Total Oxidizable Precursors (TOP) assay is attracting significant interest because:

- It relies on the analysis of oxidation products of known or unknown PFAS, which are not limited to the PFAS commonly analyzed in targeted assays. It therefore requires no additional equipment beyond the LC-MS/MS used for targeted analyses.
- Unlike screening methods based on fluorine analysis, it is specific to PFAS.

Despite these advantages, many questions remain regarding this method, particularly concerning:

- The lack of standardization in practices related to the oxidation phase, specifically regarding the controls to be implemented
- The lack of consistency in the reporting of results (units, measurands, etc.)

The objectives of this study are therefore to describe:

- The various tests conducted to optimize oxidation conditions (choice of reagents, choice of equipment, etc.)
- The quality controls necessary to ensure proper oxidation of the samples (monitoring the transformation of a labeled standard during oxidation, replicates, dilutions, etc.)
- The proposed recommendations regarding the reporting and interpretation of results

This study resulted in a proposed protocol for implementing this method, which has been validated in this study using surface water and wastewater samples

Key words (thematic and geographical area):

PFAS, index methods, TOP, surface water, wastewater

1 Contexte

1.1 Les composés per et polyfluoroalkylés

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 diversités de propriétés (imperméabilité, anti-chaleur, isolant, antiadhésif...). Cependant, ces dernières 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).

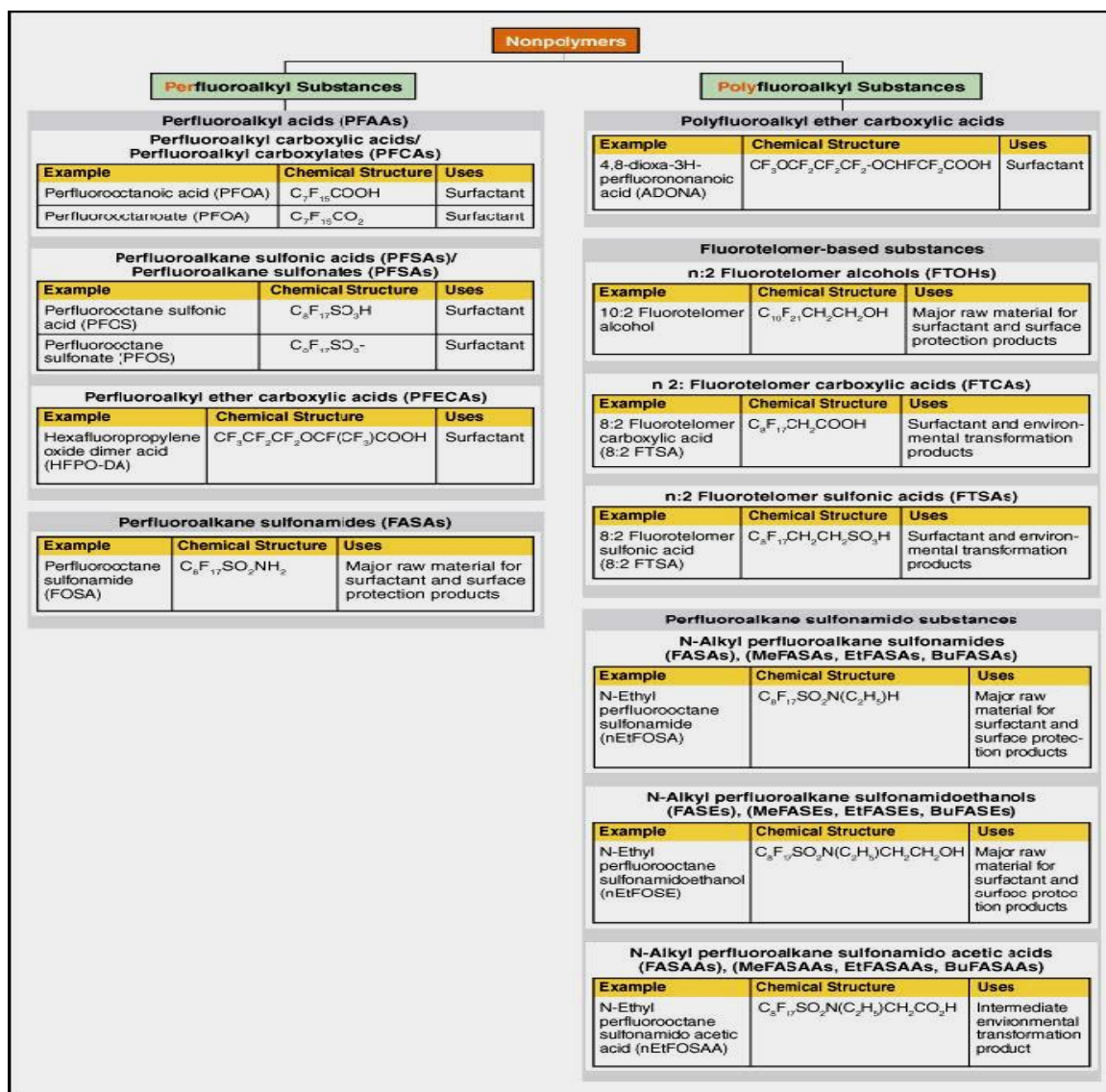


Figure 1 : Exemples de familles courantes de PFAS, selon ITRC 2020¹

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 et une caractérisation plus exhaustive de l'imprégnation des milieux est attendue.

¹ <https://itrcweb.org/about/itrc-2020-annual-meeting-opportunities>

1.2 Méthodes d'analyses disponibles

L'analyse des micropolluants organiques dans les milieux environnementaux est généralement réalisée par analyse ciblée. Les PFAS ne dérogent pas à cette règle et de nombreuses méthodes d'analyse ont été développées. Elles font généralement appel à des analyses par LC-MS/MS, GC/MS ou GC-MS/MS, en fonction de familles de PFAS, ciblant quelques composés individuels jusqu'à une cinquantaine (voire une centaine) pour une méthode donnée. Cependant, elles restent tout de même limitées face aux milliers de PFAS existants, et pour une grande majorité desquels il n'existe pas encore d'étalons analytiques commercialement disponibles.

Face à ce constat, différentes méthodes indiciaires ont donc été développées dans le but de pouvoir combler ces lacunes/ ce manque d'exhaustivité. Une méthode indiciaire permet de déduire la teneur d'un paramètre d'intérêt par l'analyse d'un autre paramètre, supposé plus simple à mesurer. Smith et al. (2024), montrent la complémentarité de ces méthodes de détermination des PFAS (**Figure 2**).

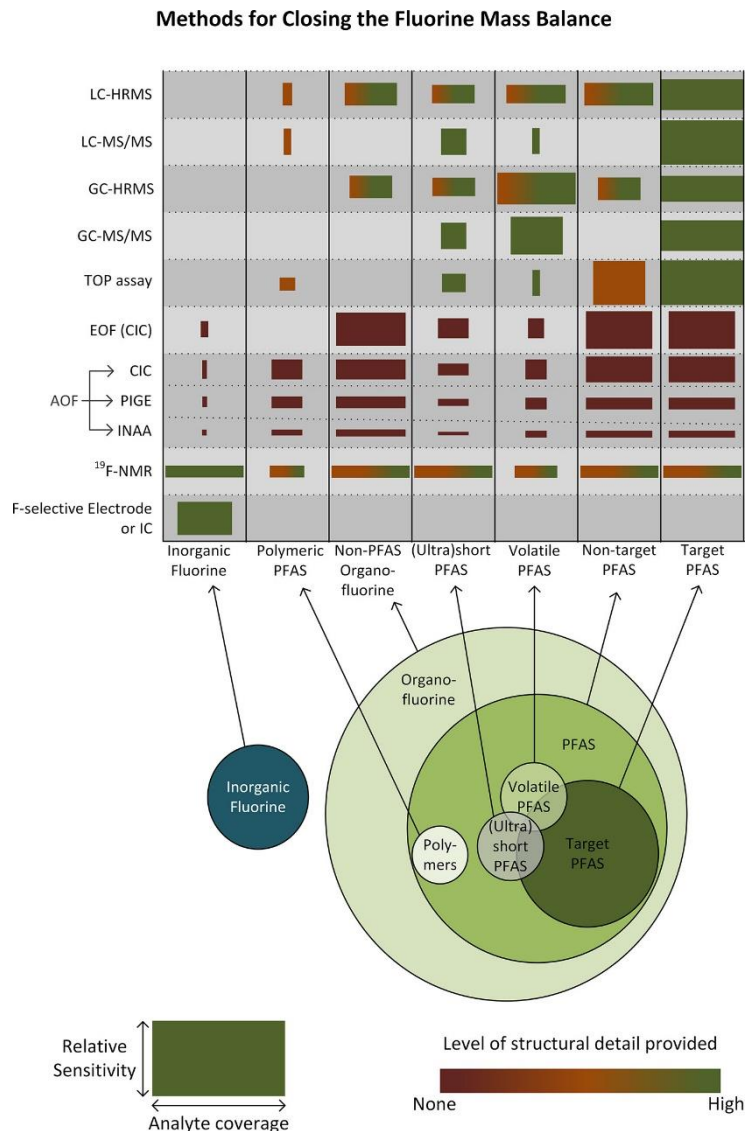


Figure 2 : Aperçu des méthodes disponibles pour l'analyse des PFAS, de leur spectre de composés couverts, de leur sensibilité et du niveau de détails structuraux fournis, tiré de Smith et al. (2024)

Dans le cadre du programme Aquaref, une étude précédente a été menée dans le but de comparer deux méthodes indiciaires, l'AOF (fluor organique adsorbable, de l'anglais *Adsorbable Organic Fluorine*) et le TOP (précurseurs totaux oxydables, de l'anglais *Total Oxidizable Precursors*), avec une méthode d'analyse ciblée (Huynh et al., 2025). Le but du présent rapport est d'apporter des éléments complémentaires sur la mise en œuvre de la méthode TOP.

1.3 TOP assay : principe et définitions

La méthode TOP consiste en une oxydation en milieu basique de précurseurs dans le but de former des acides perfluoroalkylés (PFAA). Les précurseurs sont ainsi des PFAS qui, en l'état de nos connaissances et capacités analytiques, ne peuvent pas tous être mesurés. Cependant, ils se dégradent par oxydation pour former des PFAA (acides carboxyliques de perfluoroalkyles – PFCA – ou acides sulfoniques de perfluoroalkyles – PFSA) qui sont analysables par les techniques actuelles de routine des laboratoires, utilisant la LC-MS/MS. Ainsi, une comparaison de l'analyse de ces PFAA avant et après oxydation permet de renseigner sur la présence de précurseurs oxydables dans l'échantillon. Cette méthode a été initialement décrite par Houtz and Sedlak (2012) pour une étude de ruissèlements urbains. La méthode a gagné un intérêt croissant ces dernières années et a ensuite été déclinée pour différents types d'échantillons : mousses anti-incendies (Al Amin et al., 2021; Ruyle et al., 2021), sédiments (Macorps et al., 2023) ou matières en suspension (Göckener et al., 2022a) par exemple.

L'oxydation des précurseurs s'appuie sur la formation de radicaux hydroxyles en milieu basique qui vont ensuite réagir avec les précurseurs de PFAA selon l'exemple donné en **Figure 3**.

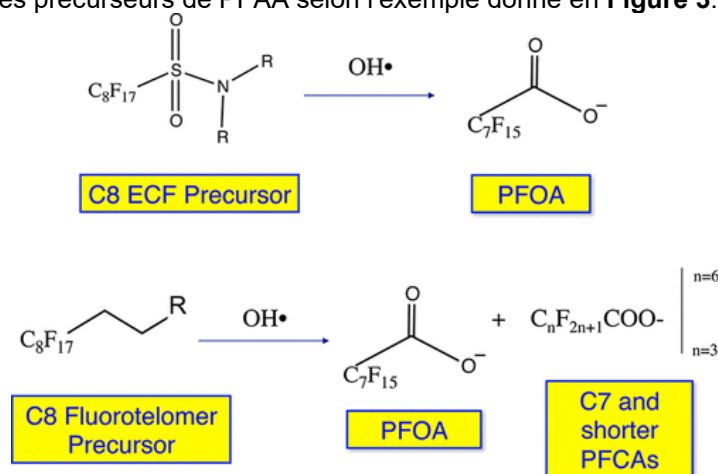


Figure 3 : Exemple de dégradation de précurseurs de PFAS en PFAS élémentaires par des radicaux hydroxylés (tiré de Houtz and Sedlak (2012))

Au vu de l'intérêt grandissant pour cette méthode, quelques études ont proposé des moyens d'harmoniser les méthodes et ont tenté d'émettre des recommandations (Ateia et al., 2023; Göckener et al., 2022b). Entre autres, les auteurs recommandent de réaliser le bilan de masse sur la base de concentrations molaires pour éviter le biais entraîné par la transformation de longues chaînes en plus petites chaînes lors de l'oxydation. Par ailleurs, la contribution de précurseurs connus devrait être prise en compte et la définition d'un étalon de contrôle de l'oxydation devrait être standardisé rapidement afin de pouvoir comparer l'efficacité de différents protocoles d'oxydation de manière plus objective et efficace. Quelques essais de comparaison inter laboratoires ont également été menés avec ce même objectif dans le cadre d'une étude australienne (Nolan et al., 2019), du réseau Norman (James et al., 2023) ou plus récemment, du projet européen PARC² en cours. De manière générale, la communauté scientifique s'accorde à dire que, pour le moment, la méthode proposée est très utile pour des investigations préliminaires et dans le cadre de travaux de recherche. Elle ne peut cependant pas être appliquée dans un cadre réglementaire ou dans une optique d'évaluation officielle tant qu'une méthode, a minima harmonisée, n'a pas été approuvée par des organismes de normalisation (Ansell and Javed, 2025; Dauchy, 2025).

1.4 Objectifs de l'étude

Cette étude a pour objectifs de fournir des éléments sur le développement et la mise en œuvre de la méthode TOP appliquée à des eaux de surface et des eaux de rejets. Ce rapport décrit les étapes de développement, les points critiques à contrôler lors de sa mise en œuvre et propose un protocole applicable à ces matrices.

² <https://www.eu-parc.eu/>

2 Développement de la méthode

2.1 Matériel

L'ensemble du matériel et des réactifs utilisés dans cette étude, avec leur référence commerciale ainsi que leur éventuelle abréviation utilisée dans ce rapport sont regroupés dans le **Tableau 1**. La liste des composés analysés est fournie en Annexe 1.

Tableau 1 : Liste du matériel et abréviations associées

		Fournisseur (Référence)	Abréviation
Réactifs	Persulfate de potassium	Supelco (1.05092)	K ₂ S ₂ O ₈
	Periodate de potassium	Sigma-Aldrich (210056)	KIO ₄
	Hydroxyde de sodium	Supelco (1.06498)	NaOH
	Hydroxyde de potassium	Sigma-Aldrich (221473)	KOH
	Méthanol	Biosolve (0013684101BS)	MeOH
	Eau LC-MS	Biosolve (00232141B1BS)	EUP
	Hydroxyde d'ammonium	Sigma-Aldrich (338818)	NH ₄ OH
	Acide chlorhydrique (98%)	Analytica (Sac2000)	HCl
	Acide formique	Waters (186006691)	AF
	Acétate d'ammonium	Biosolve (0001244153BS)	-
Flaconnage	Flacon 125 mL verre	VWR (215-2588)	Flacon verre
	Flacon 125 mL polypropylène	VWR (215-3451)	Flacon PP
	Flacon 125 mL polyéthylène	Fisher scientific (LR100-04)	Flacon PE
	Tube falcon 15 mL	Fisher scientific (11793293)	Tube PP
	Vial 1,5 mL polypropylène	Macherey Nagel (702500)	Vial PP
	Bouchon vial sans septum	Waters (186004169)	Bouchon PE
Système d'oxydation	Agitateur	Merck (Z656097EU-1EA)	-
	Etuve	Binder Ed53	-
	Incubateur bain-marie	Grant OLS200	-
Système d'extraction sur phase solide (SPE)	Cuve SPE	Agilent (5982-9110)	-
	Cartouche d'échange d'anion faible (6cc, 150 mg)	Waters (186002496)	Cartouche WAX
	Réservoirs SPE	Waters (186005587)	-
	Adaptateur pour réservoir	Waters (WAT054260)	-
	Robinet SPE	Agilent (5982-9103)	-
Système analytique	Chromatographie liquide couplée à spectromètre de masse en tandem	Waters (UPLC-TQ-Absolute)	UPLC-MS/MS
	Colonne de chromatographie	Waters (186009498)	-
	Colonne de décalage	Waters (186009407)	-

2.2 Mise en œuvre de la méthode

2.2.1 Oxydation

L'oxydation est réalisée sur un volume de 100 mL d'échantillon auxquels un réactif d'oxydation (K₂S₂O₈ ou KIO₄) et une base (NaOH ou KOH) est ajoutés, ainsi qu'un mélange d'étalons internes marqués de PFAA afin de pouvoir contrôler les pertes qui pourraient être liées aux différentes étapes de traitement de l'échantillon. Ces étalons interne de PFAA ne sont pas impactés par l'étape d'oxydation puisqu'ils correspondent à des formes « finales » de dégradation. Le flacon est ensuite chauffé à 85 ±3°C pour permettre la formation de radicaux hydroxyles à partir des réactifs et induire ainsi l'oxydation des précurseurs. Le pH est contrôlé au bout de 2 h de réaction afin de s'assurer que le milieu est toujours basique (pH > 12) et donc d'assurer la disponibilité de la base pour former ces radicaux. Après un temps défini, le flacon est ramené à température ambiante, puis, le milieu est neutralisé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique. A l'issue de cette étape, des étalons d'extraction marqués correspondants à des précurseurs connus de PFAA sont ajoutés et l'échantillon subit, par la suite, le même processus de préparation et d'analyse qu'un échantillon initial (i.e. sans oxydation).

2.2.2 Analyse

Les échantillons (oxydés ou non) sont traités, sans filtration préalable et après ajouts d'étalons internes marqués (PFAA et précurseurs).

L'étape d'extraction sur phase solide (SPE) est réalisée sur une cartouche WAX (150 mg, 3cc). Après un conditionnement de la cartouche par 4 mL de MeOH + 0,5% NH₄OH, 4 mL de MeOH et 4 mL d'EUP, 100 mL d'échantillon sont chargés sur la cartouche. Cette dernière est ensuite lavée avec 4 mL d'EUP puis 4 mL de tampon acétate à 20 mM. Les analytes d'intérêt sont enfin élués avec 4 mL de MeOH suivis de 4 mL de MeOH + 0,5 % NH₄OH dans des tubes PP, préalablement rincés au MeOH.

0,8 mL de cet extrait final sont prélevés dans un flacon PP. 0,2 mL d'EUP et 1 µL d'AF sont ajoutés pour analyse de l'échantillon.

Afin d'éviter toute contamination pouvant être apportée par le système analytique et d'assurer ainsi un rendu de résultat représentatif de ce qui est contenu dans l'échantillon, l'analyse est effectuée sur un système UPLC-MS/MS équipé avec :

- des lignes de solvant en PEEK,
- une colonne de décalage de pollution placée en sortie du mélangeur de la pompe UPLC,
- un mélangeur complémentaire placé juste en sortie de la boucle d'injection,
- une colonne en phase inverse munie d'une précolonne pour la séparation des analytes d'intérêt.

2.2.3 Interprétation des résultats

Dans les résultats présentés en partie 2.3., après analyse des échantillons initiaux (i.e., sans oxydation) et des échantillons oxydés correspondants, les concentrations en PFAS (PFAA et précurseurs connus inclus) sont exprimés en concentration massique. Pour l'interprétation, la différence, composé par composé, entre la concentration dans l'échantillon oxydé et dans l'échantillon initial permet d'avoir une idée de la quantité de PFAA formé(s). Cela implique que les limites de quantification pour les échantillons initiaux et les échantillons oxydés doivent être du même ordre de grandeur.

La quantité de précurseurs connus et oxydés est également obtenue de cette manière et leur contribution à la quantité de PFAA formés doit être soustraite afin de pouvoir estimer la part attribuable aux précurseurs inconnus.

L'évaluation de l'efficacité de l'oxydation (R_{ox} : abattement de précurseurs oxydables connus) est réalisée sur la base de la différence de concentration en précurseurs connus et du taux de conversion en PFAA correspondant (R_{conv} : formation de PFAA par les précurseurs, connus et inconnus), selon les équations 1 et 2.

$$R_{ox} = \frac{[précurseurs_{ini}] - [précurseurs_{ox}]}{[précurseurs_{ini}]} \times 100 \quad (1)$$

$$R_{conv} = \frac{[PFAA_{ox}] - [PFAA_{ini}]}{[précurseurs_{ini}] - [précurseurs_{ox}]} \times 100 \quad (2)$$

Où :

- R_{ox} = rendement d'oxydation
- R_{conv} = rendement de conversion
- $[Précurseurs_{ini}]$ = concentration en précurseur(s) recherchés dans l'échantillon initial (i.e., sans oxydation)
- $[Précurseurs_{ox}]$ = concentration en précurseur(s) recherchés dans l'échantillon après oxydation
- $[PFAA_{ini}]$ = concentration en PFAA(s) dans l'échantillon initial (i.e., sans oxydation)
- $[PFAA_{ox}]$ = concentration en PFAA(s) connus dans l'échantillon après oxydation

Un R_{ox} proche de 100 % traduit une bonne oxydation des précurseurs connus. Un R_{conv} supérieur à 100 % renseigne sur la présence d'autres précurseurs non-recherchés.

Les variations de concentrations peuvent être suivies pour un précurseur et un PFAA donné et permettre, dans le cas du Rox d'estimer l'efficacité d'oxydation pour ce précurseur, et dans le cas du Rconv d'estimer la proportion de chaque PFAA formés par cette oxydation. Les calculs peuvent aussi être réalisés sur la somme des concentrations des précurseurs et la somme des concentrations des PFAA pour avoir une idée plus globale du processus.

Les concentrations massiques, concentrations massiques en équivalent fluor ou concentrations molaires peuvent être utilisées pour effectuer ces calculs en fonction de l'objectif de l'étude. Ces différents calculs sont discutés dans la suite de ce rapport. Une comparaison entre différentes unités de rapportage a aussi été réalisée afin d'évaluer leur pertinence et l'influence que ce choix peut avoir sur l'interprétation des résultats.

2.3 Optimisation de différents paramètres

Dans cette partie, tous les essais sont réalisés en duplicat, sauf quand précisé autrement. Les résultats présentés sont la moyenne de ces duplicats. Les essais menés permettront de choisir les matériaux à employer, les réactifs conseillés et les conditions d'oxydation (température, temps, mode de chauffage).

2.3.1 Influence des matériaux et réactifs

2.3.1.1 Flaconnage

Dans cette partie, les conditions d'oxydation utilisées sont résumées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Conditions de tests du flaconnage

Flacon (variable)	Echantillon et prise d'essai	Réactifs d'oxydation et quantité	Conditions d'oxydation
1. PP 2. Verre 3. PE	100 mL EUP non dopés	80 mM $K_2S_2O_8$ 320 mM KOH	18 h Etuvé à 85 ± 3 °C

Dans un premier temps, les flacons PP ont été utilisés et ont suivi un processus de conditionnement par oxydation avant la première utilisation afin d'éliminer tout potentiel précurseur qui pourrait être lié au processus de fabrication des flacons. Ils sont ensuite rincés à l'EUP avant utilisation. Les premiers tests d'oxydation d'EUP non dopée, en comparaison avec la même eau non oxydée ont révélé la présence de précurseurs, malgré cette étape de conditionnement préalable.

Une série de tests a ainsi été mise en œuvre (**Figure 4**) afin d'évaluer l'impact du nombre d'oxydation sur la présence de PFAA analysés après oxydation, et, a fortiori, la présence de précurseurs restants (**Figure 5**).

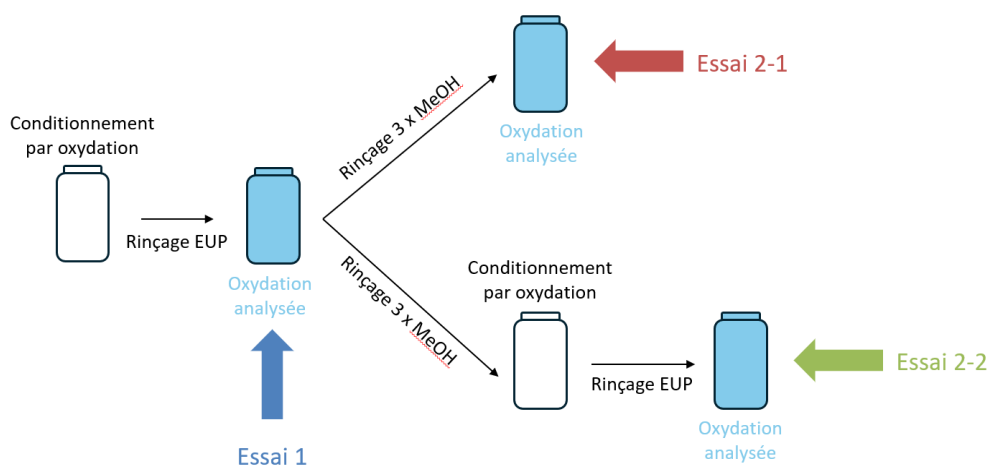


Figure 4 : Essais de conditionnement des flacons

Les résultats montrent que sur les 4 oxydations testés, le 3^{ème} cycle est celui qui relargue le plus de PFAA. Une comparaison de la distribution relative des PFAA analysés dans ces échantillons a également été tracée (**Figure 5**) et montre que, de façon globale, quel que soit le nombre d'oxydations réalisées, la distribution est relativement similaire. Ces résultats tendent à montrer que l'origine de la contamination semble être la même.

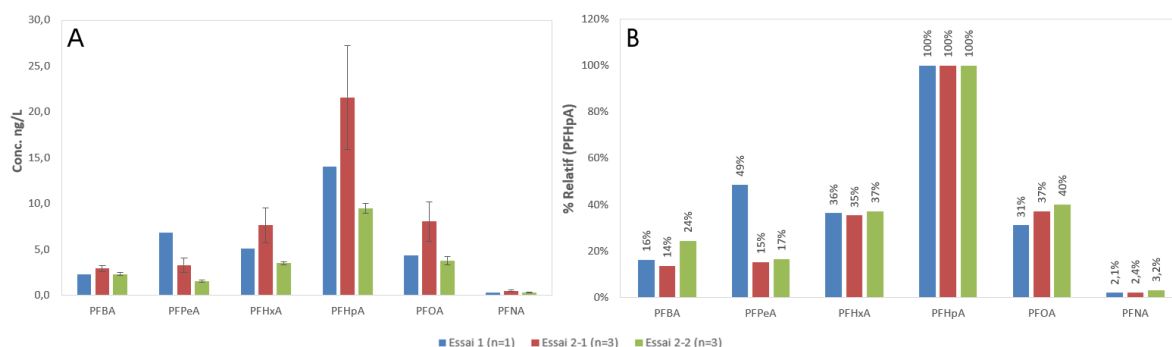


Figure 5 : Teneurs (A) et répartition relative (B) des PFAA dans les flacons PP après essais de conditionnement

Ces observations ont amené à tester d'autres qualité de flacons afin de réduire au maximum la contamination apportée par cette étape. Pour cela, des flacons en verre et en PE ont été utilisés et, après une première étape de conditionnement par oxydation (conditions essai 1), les concentrations en PFAA analysés ont été comparées aux résultats du flacon en PP (**Figure 6**).

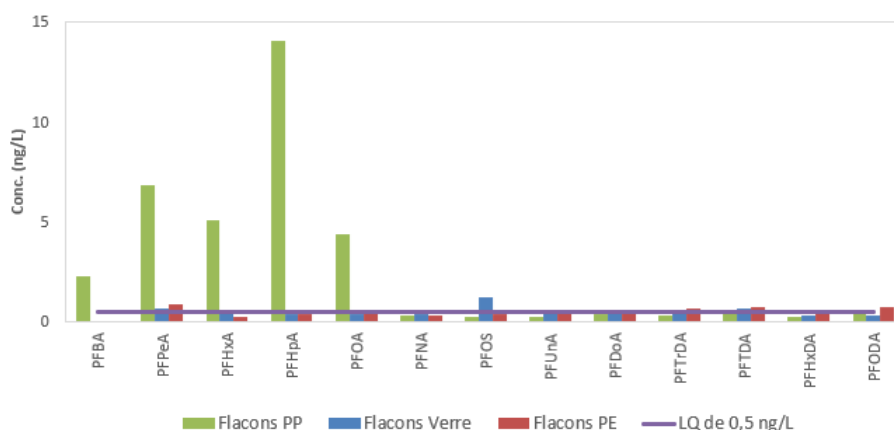


Figure 6 : Comparaison des teneurs en PFAA dans différents types de flacons après conditionnement

Les flacons en verre et en PE montrent des résultats globalement similaires, avec des teneurs en PFAA inférieures à la LQ et, pour cinq PFAS, bien inférieures à celles déterminées avec le flacon en PP. Malgré une bonne qualité pour des analyses ciblées (i.e., concentrations inférieures aux LQ pour une cinquantaine de PFAS : PFAA et précurseurs connus inclus), le flacon en PP semble inapproprié pour l'application de cette méthode TOP où l'étape d'oxydation semble attaquer d'autres précurseurs présents sur les parois du flacon entraînant ainsi l'apport de PFAA dans les blancs de l'échantillon après oxydation. Les flacons en verre et en PE ne semblent pas contenir de précurseurs oxydables non négligeables, en termes de concentration, qui pourrait entraîner un apport de PFAA formés post-oxydation et, avec un rinçage préalable au MeOH, les résultats sur les échantillons sans oxydation sont également satisfaisants. Cependant, les flacons en verre, après oxydation sont difficiles à ouvrir à cause de la formation de KOH sur le pas de vis. Afin de réduire le risque d'incident et ayant obtenu des résultats similaires, le flacon en PE est ainsi sélectionné pour la suite de l'étude mais nécessite une étape de conditionnement avant utilisation.

Cette partie souligne l'importance de bien sélectionner le type de flacon non seulement sur la base des analyses ciblées, mais également après l'étape d'oxydation qui peut amener une contamination complémentaire « invisible » d'un point de vue uniquement de l'analyse ciblée classique. De plus, après une première sélection sur la base de ces informations, des blancs d'oxydation réguliers permettent de s'assurer de la qualité des flacons au cours du temps, notamment en cas de changement de lots, par exemple.

2.3.1.2 Agent d'oxydation

Dans cette partie, les conditions d'oxydation testées sont résumées dans le **Tableau 3**. Les essais ont été effectués en duplicats et les résultats présentés sont la moyenne des deux essais.

Les protocoles les plus couramment mise en œuvre dans la littérature utilisent le $K_2S_2O_8$ comme agent oxydant pour le TOP. Dans cette étude, une comparaison avec le KIO_4 , notamment utilisé pour l'oxydation de micropolluants organiques ou de la matière organique en générale (Chadi et al., 2019; Choi et al., 2018; Sun et al., 2020) a été effectuée.

Tableau 3 : Conditions de tests des réactifs d'oxydation

Flacon	Echantillon et prise d'essai	Réactifs d'oxydation et quantité* (variable)	Conditions d'oxydation
PE	100 mL effluent de STEU avec FOSA- C_8 (50 ng/L – 10 μ L de MeOH) utilisé comme traceur d'oxydation	<ol style="list-style-type: none"> 80 mM $K_2S_2O_8$ 320 mM KOH 80 mM $K_2S_2O_8$ 320 mM NaOH 80 mM KIO_4 160 mM KOH 80 mM KIO_4 160 mM NaOH 	18 h Etuve à 85 ± 3 °C

*80 mM d'oxydant ont été conservés pour effectuer la comparaison. En revanche, $K_2S_2O_8$ réagit avec 2 moles de base, contre 1 mole pour KIO_4 , d'où une quantité de base divisée par deux dans le second cas. Le contraire (i.e., multiplier par 2 la quantité d'oxydant pour KIO_4 et garder la même quantité de base pour les deux conditions) aurait pu être testé, mais le choix s'est porté sur la première option donnant des quantités massiques du même ordre de grandeur, en prenant en compte les performances obtenues et les prix des réactifs.

Afin de tester les différentes conditions d'oxydation, un effluent de STEU a été utilisé afin de se rapprocher de conditions d'oxydation d'échantillons réels (e.g., présence de MES, présence d'autres espèces oxydables susceptibles d'être compétitrices, concentrations réelles de PFAS en mélange...). Les PFAS détectés dans cet échantillon (analyse ciblée) sont présentés en **Figure 7 – A** (les concentrations données sous la LoQ sont données à titre indicatif seulement). Seul un dopage avec du FOSA- $^{13}C_8$ a été effectué afin de suivre l'avancement d'oxydation sur un traceur ajouté à une concentration connue. D'après les données de la littérature, le FOSA se transforme lors de l'oxydation TOP exclusivement en PFOA, avec un rendement molaire autour de 90 % (Martin et al., 2019; Tsou et al., 2023). Une transformation complète du FOSA- $^{13}C_8$ et une formation de PFOA- $^{13}C_8$ résultante sont ainsi obtenues, si l'oxydation se passe correctement. Ce paramètre est donc surveillé et comparé pour évaluer les paramètres d'oxydation en parallèle des transformations qui se déroulent dans l'échantillon (**Figure 7**).

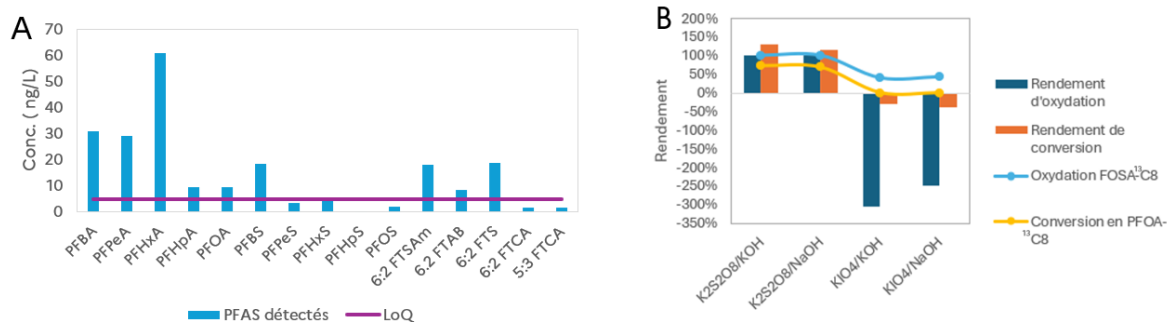


Figure 7 : Oxydation d'un échantillon de STEU : concentrations initiales dans l'échantillon (A) et efficacité d'oxydation en fonction des réactifs utilisés (B)

Cette comparaison montre que les rendements (oxydation et conversion) sont négatifs pour les deux conditions utilisant du KIO₄ ce qui s'explique notamment par des concentrations plus importantes de certains précurseurs après oxydation (particulier 6 :2 FTS et 5 :3 FTCA, connus comme intermédiaire de dégradation d'autres précurseurs) et une très faible augmentation de concentration en PFAA dans l'échantillon oxydé. Ces résultats confirment par ailleurs les observations réalisées à partir du FOSA-¹³C₈. Ils pourraient être attribués à une formation moindre de radicaux et ainsi une oxydation moins avancée puisque les réactifs d'oxydation ont été ajoutés de telles sortes que moins de radicaux sont formés par la réaction. En revanche, les concentrations relevées dans les blancs d'oxydation (**Figure 8**) sont plus importantes pour les conditions utilisant du KIO₄ pour une quantité massique proche (1,84 g de KIO₄ contre 2,16 g pour K₂S₂O₈).

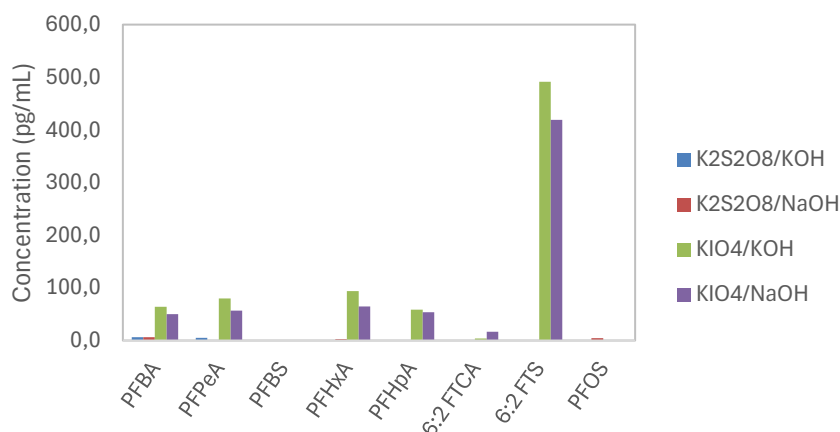


Figure 8 : PFAS quantifiés dans les blancs d'oxydation en fonction des oxydants utilisés

Pour ces différentes raisons (blancs plus « propres », oxydation plus avancée pour une même quantité ajoutée et comparabilité avec la littérature), le K₂S₂O₈ est conservé pour la suite et recommandé pour ce type d'analyse.

La comparaison a également été effectuée sur les sels KOH et NaOH et montrent des résultats similaires.

Le K₂S₂O₈ est donc sélectionné pour la suite en tant qu'agent d'oxydation. Il peut être combiné avec le KOH ou le NaOH, avec des résultats comparables. Dans cette étude, le KOH a été sélectionné pour des raisons pratiques internes.

2.3.2 Influence de la quantité de méthanol

Dans cette partie, les conditions d'oxydation utilisées sont résumées dans le **Tableau 4**. Les essais ont été effectués en duplicatas et les résultats présentés sont la moyenne des deux essais.

Le méthanol, et les alcools en général, sont utilisés comme agent piègeant (*radicals scavenger* ou *quenching agent*) des réactions d'oxydation radicalaire (Anipsitakis and Dionysiou, 2004; Ding et al., 2023; Zhu et al., 2018). Le méthanol réagit notamment très rapidement avec ces radicaux hydroxyles et, dans notre cas, il peut ainsi limiter la transformation des PFAS dans la réaction TOP. Cependant,

pour les étapes de développement de méthode en particulier, une certaine quantité de méthanol est introduite lors du dopage de précurseurs et/ou d'étalons internes. Dans le but de limiter au maximum l'effet du méthanol, certaines études recommandent d'évaporer le méthanol apporté par le dopage avant le lancement de l'oxydation.

Pour des raisons pratiques et pour éviter une étape complémentaire d'évaporation pouvant elle-même apporter de la contamination ou au contraire, induire de potentielles pertes de PFAS, le choix s'est porté sur l'étude de l'influence de la quantité de méthanol ajouté sur le rendement afin de trouver un seuil maximum pour assurer une oxydation optimale. Pour une même concentration en précurseurs dopés, sélectionnés pour représenter différentes familles de précurseurs et différentes longueurs de chaînes carbonnées (voir Annexe 1), différents volumes de méthanol ajouté ont été comparés (**Figure 9**).

Tableau 4 : Conditions des tests sur l'influence du MeOH

Flacon	Echantillon et prise d'essai (variable)	Réactifs d'oxydation et quantité	Conditions d'oxydation
PE	100 mL EUP dopés avec un mélange de 7 précurseurs (voir annexe 1) à : 1. 70 ng/L (somme des 7) (10 µL de MeOH) 2. 70 ng/L (somme des 7) (50 µL de MeOH) 3. 70 ng/L (somme des 7) (90 µL de MeOH) avec FOSA-C ₈ (50 ng/L – 10 µL de MeOH) utilisé comme traceur d'oxydation	80 mM K ₂ S ₂ O ₈ 320 mM KOH	18 h Etuvé à 85 °C

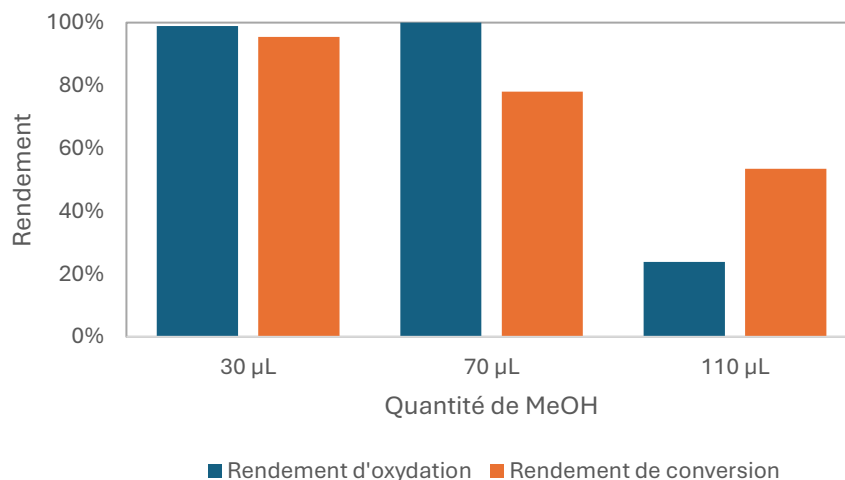


Figure 9 : Influence de la quantité de MeOH sur l'étape d'oxydation (volume dopé + 10 µL de FOSA C8 + 10 µL PFAA*)

Les résultats montrent qu'à partir de 70 µL de MeOH introduits dans 100 mL d'échantillon à oxyder (soit 0,07 % v/v), un effet non négligeable sur l'efficacité d'oxydation est observé, avec une oxydation toujours complète des précurseurs dopés, mais une chute de 30 % du rendement de conversion. Cette observation témoigne d'une transformation incomplète des précurseurs en produits terminaux attendus. Pour 110 µL de MeOH introduits dans 100 mL d'échantillon à oxyder (soit 0,11 % v/v), la tendance se confirme avec, cette fois, seulement 20 % de la quantité de précurseurs initialement présents oxydés et un rendement de conversion de 50 %.

Un ajout $\leq 30 \mu\text{L}$ de MeOH pour 100 mL d'échantillon (soit $< 0,03 \%$) est ainsi recommandé si l'étape d'évaporation totale du méthanol veut être évitée. Dans notre cas, ces $30 \mu\text{L}$ sont répartis de la manière suivante :

- $10 \mu\text{L}$ pour le dopage de précurseurs natifs (développement de méthode uniquement)
- $10 \mu\text{L}$ pour le dopage de PFAA marqués
- $10 \mu\text{L}$ pour le FOSA- $^{13}\text{C}_8$ (marqueur d'oxydation retenu)

2.3.3 Influence de la concentration en PFAS

Le but de cette partie était de déterminer si la concentration initiale de précurseurs (ou le ratio entre concentration des précurseurs / concentration d'agents oxydants) pouvait exercer une influence sur l'efficacité d'oxydation. Dans cette partie, les conditions de tests de la quantité initiale de précurseurs utilisées sont résumées dans le **Tableau 5**. Les essais ont été effectués en duplicats et les résultats présentés sont la moyenne des deux essais.

Tableau 5 : Conditions de tests de la quantité initiale de précurseurs

Flacon	Echantillon et prise d'essai (variable)	Réactifs d'oxydation et quantité	Conditions d'oxydation
PE	100 mL EUP dopés avec un mélange de 7 précurseurs (voir annexe 1) à : 1. 70 ng/L ou 125 pmol/L ($10 \mu\text{L}$ de MeOH) 2. 140 ng/L ou 225 pmol/L ($10 \mu\text{L}$ de MeOH) 3. 350 ng/L ou 530 pmol/L ($10 \mu\text{L}$ de MeOH) 4. 700 ng/L ou 1 nmol/L ($10 \mu\text{L}$ de MeOH) avec FOSA- $^{13}\text{C}_8$ (50 ng/L – $10 \mu\text{L}$ de MeOH) utilisé comme traceur d'oxydation	80 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 320 mM KOH	18 h Etuvé à $85 \text{ }^\circ\text{C}$

A noter que seul un facteur 10 entre la plus basse et la plus haute concentration de précurseurs a été testé pour des raisons pratiques (compromis entre solutions mères et volume de MeOH ajouté) et que ces observations seront complétées dans la partie 2.3.5 avec l'oxydation d'échantillons réels. Les résultats (**Figure 10**) montrent que les rendements de conversion sont tous supérieurs à 80 % tandis que les rendements d'oxydation sont supérieurs à 90 %, excepté pour l'échantillon le plus concentré (700 ng/L de précurseurs, soit $1 \mu\text{mol/L}$). Pour ce cas, une variabilité (non représentée sur le graphique) plus forte entre le duplicata a été observée et s'est expliquée par une moins bonne solubilité des réactifs d'oxydation remarquée lors de la réhomogénéisation après 2 h d'oxydation (lors de la vérification du pH). L'un des réplicats montre ainsi un rendement d'oxydation particulièrement bas (63 %) et l'hypothèse d'une efficacité d'oxydation moindre attribuée à une moins bonne solubilité des réactifs a été retenue, plutôt qu'une influence de la quantité initiale de précurseurs à oxyder.

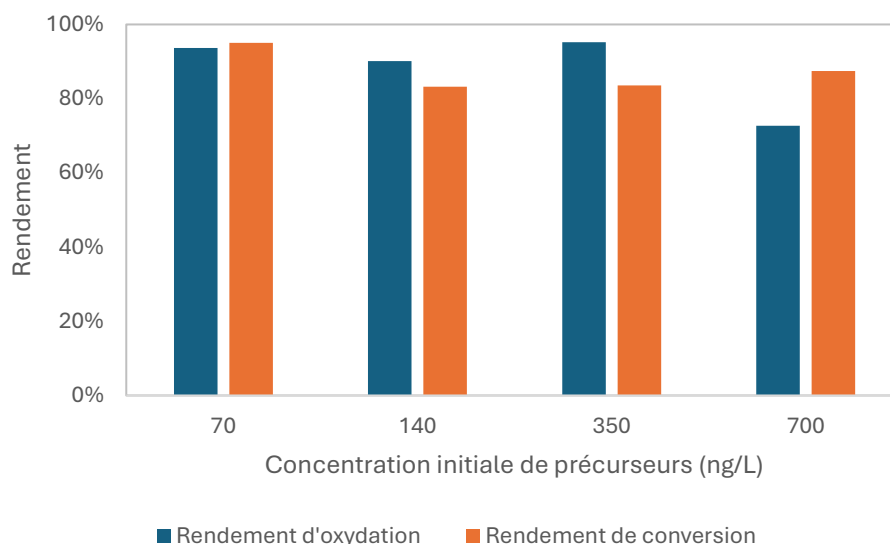


Figure 10 : Influence de la concentration initiale de précurseurs sur l'efficacité d'oxydation

La concentration initiale de précurseurs ne semble pas affecter de manière significative l'efficacité d'oxydation. Pour la plus forte concentration initiale de précurseurs, le rendement d'oxydation plus faible a été attribué à une homogénéisation partielle des sels. Cette hypothèse sera confirmée dans la partie suivante. A noter également que la plage de concentration testée reste limitée. Ce choix a été fait pour avoir un premier aperçu, dans l'attente d'échantillons réels i.e., avec des concentrations réelles et également différents types d'interférences matricielles qui sera discuté dans la partie 2.3.5.

2.3.4 Processus d'oxydation

Il serait bien de dire ici quel paramètre est étudié : temps d'oxydation et agitation ou non : cf. paragraphe sous tableau. Dans cette partie, les conditions de tests du mode d'oxydation utilisées sont résumées dans le **Tableau 6**. Les essais ont été effectués en duplicatas et les résultats présentés sont la moyenne des deux essais.

Tableau 6 : Conditions de tests du mode d'oxydation

Flacon	Echantillon et prise d'essai	Réactifs d'oxydation et quantité	Conditions d'oxydation (variable)
PE	100 mL EUP dopés avec un mélange de 7 précurseurs (voir annexe 1) à : 1. 350 ng/L (10 µL de MeOH) 2. 700 ng/L de précurseurs (10 µL de MeOH) avec FOSA- ¹³ C ₈ (50 ng/L – 10 µL de MeOH) utilisé comme traceur d'oxydation	80 mM K ₂ S ₂ O ₈ 320 mM KOH	1. 16 h Etuve à 85 °C 2. 6h Bain-marie avec agitation à 85 °C 3. 16 h Bain-marie avec agitation à 85 °C 4. 24 h Bain-marie avec agitation à 85 °C

Les expériences menées dans la partie 2.3.3 ont mis en évidence une certaine difficulté à solubiliser les réactifs en début de réaction. Au bout de 2 h de chauffage, les flacons sont brièvement sortis de l'étuve afin de vérifier le pH (qui doit être supérieur à 12 tout au long du processus pour assurer la formation de radicaux hydroxyles). Ils sont, par la même occasion, réhomogénéisés pour assurer la

solubilisation complète des sels, aidés par le chauffage. Afin de remédier à la potentielle variabilité qui pourrait être induite par une différence de solubilisation dans les premières heures de la réaction, une comparaison entre une oxydation réalisée en étuve et une oxydation dans un bain-marie sous agitation constante, permettant l'homogénéisation permanente des milieux d'oxydation en favorisant la solubilisation des réactifs, a été effectuée pour permettre notamment de confirmer ou infirmer les observations de la partie 2.3.3. A noter, qu'un ajout des réactifs d'oxydation directement sous forme d'une solution peut être envisagée. Une comparaison des temps d'oxydation a également été menée afin de confirmer le temps minimal nécessaire à la réaction (dans la littérature > 6 h (Houtz and Sedlak, 2012)) et le fait qu'un prolongement de cette durée pour des raisons pratiques n'est pas critique (**Figure 11**). La durée d'oxydation ne semble pas impacter de manière significative le bilan global. Le mode de chauffage donne globalement des résultats avec une variabilité moins importante entre les duplicatas pour le chauffage au bain-marie, mais aussi des rendements de conversion légèrement moins bons que le chauffage à l'étuve.

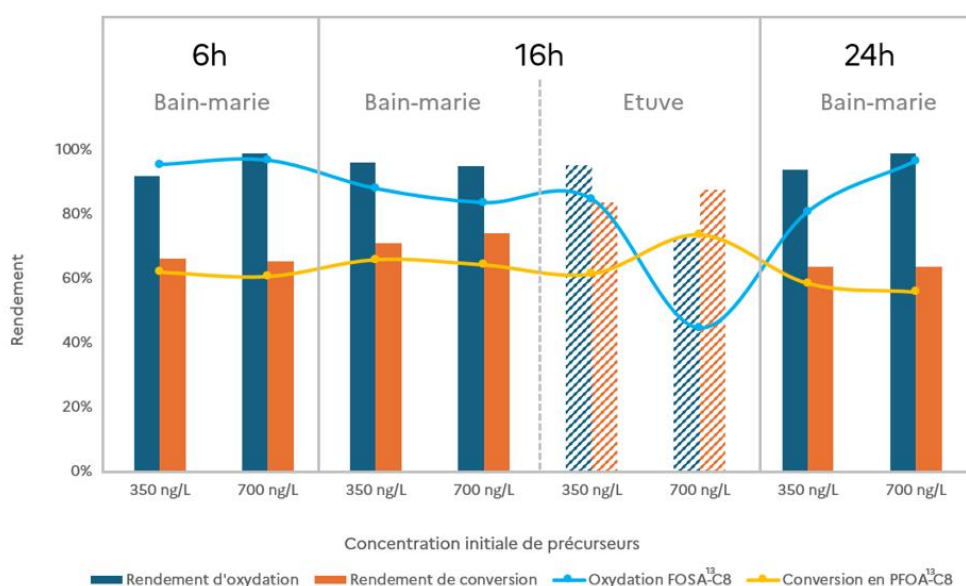


Figure 11 : Influence du mode d'oxydation sur la réaction

Le bain-marie sous agitation constante semble assurer une meilleure homogénéisation du milieu (évaluée visuellement lors de la vérification du pH et garantir la solubilisation des sels utilisés pour l'oxydation. C'est donc cette méthode de chauffage qui sera retenue. Les différentes durées d'oxydation ne semblent pas affecter le processus de manière significative, et, pour des raisons pratiques, la durée de 16 h a été sélectionnée.

2.3.5 Application à des échantillons réels

Afin de tester la robustesse du protocole sélectionné (**Tableau 7**) en conditions réelles, ce dernier a été appliqué des eaux de natures différentes (eau de surface, eau de rejet). La liste des échantillons et leur caractéristiques générales sont fournies dans le **Tableau 8**.

Tableau 7 : Conditions utilisées pour les tests en conditions réelles

Flacon	Echantillon (variable) et prise d'essai	Réactifs d'oxydation et quantité	Conditions d'oxydation
PE	100 mL de : 1. Eau de surface (deux eaux différentes) 2. Eau de rejets (deux eaux différentes) avec FOSA- ¹³ C ₈ (50 ng/L – 10 µL de MeOH) utilisé comme traceur d'oxydation	80 mM K ₂ S ₂ O ₈ 320 mM KOH	16 h Bain-marie avec agitation à 85 °C

La vérification de l'oxydation complète des échantillons passe par plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'assurance d'un pH > 12 en fin de réaction assure la présence d'ions OH⁻ en excès, encore disponibles pour former des OH[°] nécessaires à la réaction.

Dans un second temps, la comparaison des concentrations du FOSA-C8 et du PFOA-C8 dans l'échantillon avant oxydation et dans l'échantillon post-oxydation renseigne sur l'avancement de la réaction pour les composés PFAS, et, a fortiori sur la présence ou non de forts interférents dans la matrice, qui consommeraient préférentiellement les radicaux ce qui les rendraient moins disponibles pour l'oxydation des précurseurs de PFAA.

Tableau 8 : Paramètres physico-chimiques des eaux de surface (ES) et eaux de rejets (ER) testées. Les détails des concentrations des PFAS quantifiés en analyse ciblée (avant oxydation) dans les différents échantillons sont fournis en Annexe 2.

Echantillon	ES1	ES2	ER1	ER2
Type d'eau	Eau de surface	Eau de surface	Eau de rejet	Eau de rejet
pH	8,3	8,3	7,5	7,6
MES (mg/L)	11,7	5,8	12,0	15,2
COT (mg/L)	3,73	3,56	32,0	14,0
F ⁻ (mg/L)	0,19	0,21	3,26	< 0,05
∑ [précurseurs] initiaux (ng/L)	1 144	151	59	93
∑ [PFAA] initiaux (ng/L)	241	24	43	30
Total PFAS connus (ng/L)	1 385	175	95	123

Enfin, l'analyse de quelques précurseurs de PFAA connus (e.g., FTSA, FASA...) avant et après oxydation permet de déterminer le stade d'avancement de l'oxydation (i.e., abattement significatif de la concentration des précurseurs). Dans notre cas, ces paramètres sont inclus dans les calculs des rendements d'oxydation et de conversion (**Figure 12**).

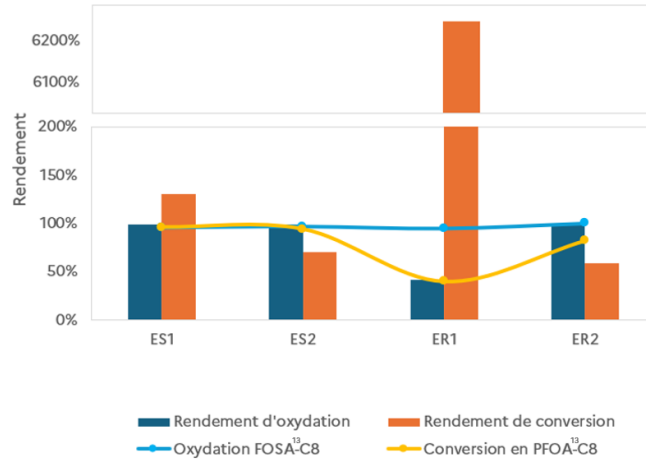


Figure 12 : Résultats de l'oxydation sur des échantillons d'eaux de surface et d'eaux de rejets

Dans le cas présent, les analyses sur les échantillons ES1, ES2 et ER2, respectent bien les critères qualité fixés pour assurer un bon déroulement de l'oxydation. L'échantillon ER1 montre quant à lui un rendement d'oxydation de seulement 41 % et, malgré une oxydation complète de FOSA-¹³C8, une conversion en PFOA-C8 résultante de seulement 40 %. Pour cet échantillon, un COT particulièrement élevé par rapport aux trois autres échantillons a été relevé (

Tableau 8) et pourrait être à l'origine de la difficulté à atteindre les critères fixés. Un réplica de cet échantillon dans les mêmes conditions et un réplica après dilution par un facteur 10 ont été effectués et donnent des résultats similaires, montrant ainsi que le COT ne semble pas être à l'origine des difficultés d'oxydation rencontrées et que cet échantillon pourrait contenir un ou plusieurs interférents consommant l'agent d'oxydation au détriment des PFAS. Au vu du rendement de conversion de l'échantillon dans sa globalité, il peut cependant être affirmé qu'il présente des précurseurs oxydables, qui, en l'état actuel des résultats donneraient une concentration équivalente sous-estimée puisque la réaction n'a pas permis d'oxyder tout le contenu.

Enfin, il est recommandé d'estimer des seuils de significativité qui peuvent notamment dépendre des performances des méthodes analytiques des laboratoires (LQs, incertitudes) pour éviter de prendre en compte des variations de concentration entre les analyses de l'échantillon initial et de l'échantillon oxydé qui ne seraient dus qu'à de la variabilité analytique. Il est également rappelé que pour avoir une interprétation pertinente, les limites de quantification entre l'échantillon oxydé et l'échantillon initial doivent être du même ordre de grandeur. Un exemple est fourni en **Figure 13** pour les calculs de Rox et Rconv en prenant en compte ou non un seuil de significativité. Dans le cas présent, une variation minimale de |20 %| par rapport à la concentration dans l'échantillon initial (|100 %| au niveau LQ) a été fixé comme seuil de prise en compte dans les calculs.

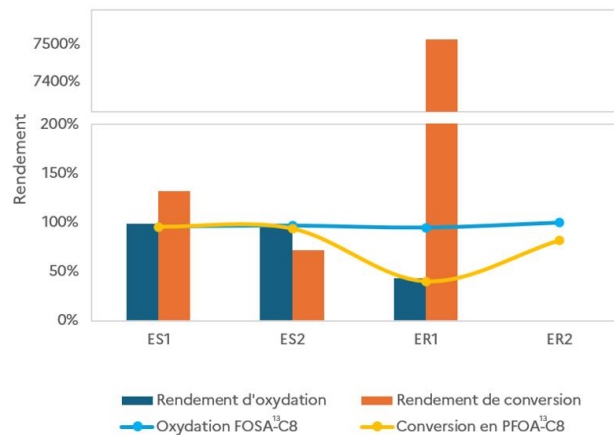


Figure 13 : Interprétation des résultats avec un seuil de significativité

En comparaison avec les résultats sans prise en compte de ce seuil de significativité (**Figure 11**), des différences notables pour l'interprétation des résultats sont visibles pour les échantillons ER1 et ER2. Dans le cas de ER2, il s'est avéré que les variations de concentrations sont négligeables. Les précurseurs présents initialement ne sont plus quantifiés dans l'échantillon après oxydation et le FOSA-C8 s'est bien transformé en PFOA-C8 ce qui montre que le procédé d'oxydation s'est bien déroulé. En revanche, les données ne montrent pas de variations significatives pouvant attester de la présence d'autres précurseurs inconnus dans l'échantillon. Pour ER1, la différence entre les **Figure 12** et **Figure 13** est surtout visible pour le rendement de conversion et s'explique par le fait que pour certains précurseurs, la variation de concentration entre le ciblé et l'échantillon après oxydation est inférieure à 20 % et donc non prise en compte dans le calcul. Leur contribution à la formation de PFAA est alors déduite, ce qui augmente d'autant plus le rendement de conversion et confirme la présence de nombreux autres précurseurs oxydables dans cet échantillon.

En prenant en compte ces seuils de significativité, les conclusions pour ces échantillons sont les suivantes :

- ES1 : Présence d'autres précurseurs oxydables dans l'échantillon, à hauteur de 15 ngF/L
- ES2 : Pas de précurseurs oxydables supplémentaires observables malgré une oxydation *a priori* correcte (rendement d'oxydation de 95 % pour une conversion de 75 %, oxydation du FOSA-¹³C8 de 97 % pour une conversion en PFOA-¹³C8 de 94 %)
- ER1 : Présence d'autres précurseurs oxydables dans l'échantillon, supérieure à 74 ngF/L. Cette concentration est sous-estimée et donnée à titre indicatif puisque l'oxydation de l'échantillon est incomplète
- ER2 : Pas de précurseurs oxydables supplémentaires observables, malgré une oxydation correcte, pas de variations significatives observées dans l'échantillon.

A noter que pour ES2 et dans les cas d'une oxydation quasi-complète et en l'absence de précurseurs oxydables inconnus, il est fréquent que les taux de conversion n'atteignent pas la valeur maximale de 100%. Une explication fréquemment retrouvée dans la littérature est la transformation en PFAS ultra-courts qui pourraient permettre de boucler le bilan de matière. Dans le cadre de cette étude, l'analyse des PFAS ultra-courts n'a pas été réalisée notamment car les méthodes d'analyses utilisées ici n'étaient pas adaptées. En effet, l'extraction par SPE ne permet pas de retenir les PFAS ultra-courts et l'analyse doit se faire en injection directe du milieu post-oxydation. Cependant, la méthode par LC-MSMS n'est pas adaptée pour ce milieu fortement salin. Cette difficulté peut être surmontée par la méthode d'analyse des ultra-courtes chaînes proposées par la fiche méthode Aquaref³ et pourrait être l'objet d'une future étude permettant notamment de s'assurer que les sels utilisés lors de l'oxydation n'impactent pas de manière significative l'analyse.

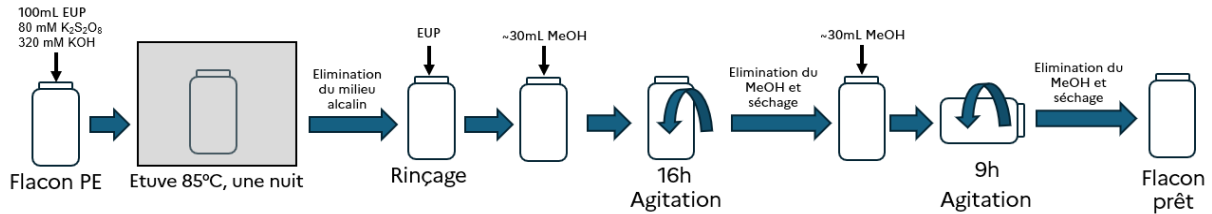
³ <https://www.aquaref.fr/fr/espace-documentaire/fiche-methode/composes-perfluores-pfas-chaine-courte-et-ultracourte>

3 Discussion et recommandations

3.1 Protocole final proposé

A l'issue des différents tests effectués et décrits dans la partie 2 de ce rapport, le protocole final proposé est présenté en **Figure 14**

Etape 1 : Conditionnement des flacons pour l'oxydation



Etape 2 : Préparation et analyse des échantillons

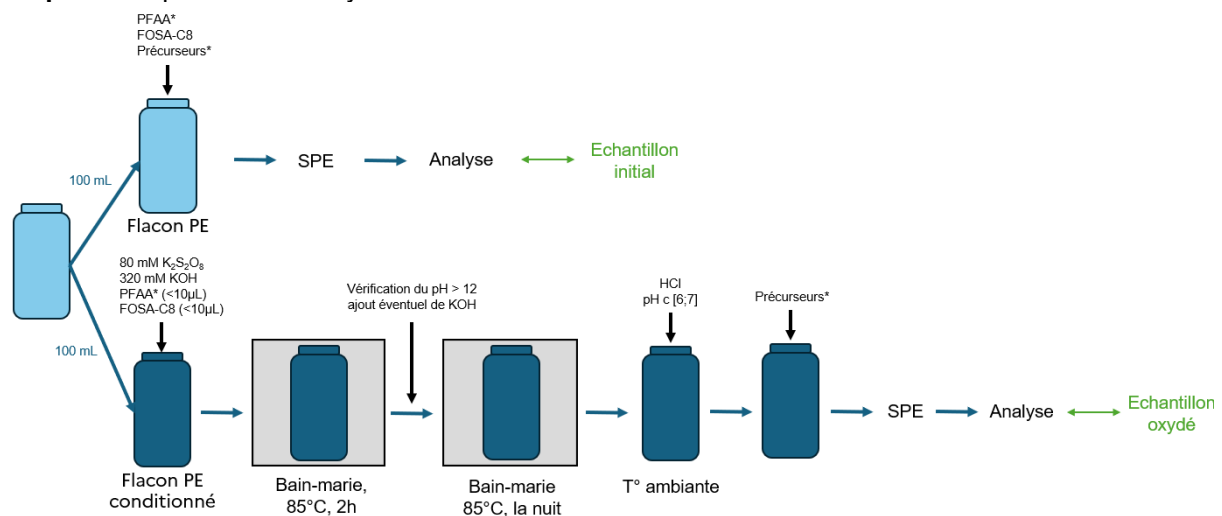


Figure 14 : Protocole TOP final proposé

3.2 Eléments d'interprétation des résultats et mode de rapportage

Cette partie est dédiée à l'interprétation et au mode de rapportage des résultats. En effet, une précédente étude menée dans le cadre d'Aquaref (Huynh et al., 2025) a permis de mettre en évidence que l'interprétation des résultats, et notamment la comparaison entre les résultats de différents laboratoires était rendue difficile à cause de la disparité des fichiers reçus en termes d'expressions des résultats (unités, liste des molécules analysées...). Il semble ainsi important, dans le cadre de cette étude de discuter ce point.

Cette étude a confirmé les observations réalisées et met en avant une certaine difficulté à rapporter les résultats d'une analyse TOP de façon à pouvoir interpréter et comparer les résultats facilement d'un laboratoire à un autre, ou d'une étude à une autre. De plus, les listes de PFAS en analyse ciblée sont de plus en plus conséquentes et en évolution constante, comprenant de très nombreux précurseurs oxydables par la méthode TOP.

Afin de tirer le meilleur parti de cette méthode indiciaire, deux niveaux de d'interprétation des résultats TOP sont proposés :

- Niveau 1 : ce niveau permet de donner un résultat TOP simplifié, permettant aux gestionnaires non experts de disposer d'une donnée facilement interprétable.
- Niveau 2 : ce mode de restitution des résultats TOP est plus technique et requiert un minimum d'expertise. Il donne une information plus riche permettant une interprétation plus poussée quant aux précurseurs présents dans l'échantillon.

3.2.1 Niveau 1

A ce stade de connaissance et afin de pouvoir proposer rapidement des éléments harmonisés pour exploiter les avantages de la méthode TOP, il est proposé un premier niveau d'interprétation « simplifié » des résultats TOP. En effet, la méthode a été développée quand les analyses ciblées étaient souvent limitées aux PFAA (notamment à cause de l'indisponibilité d'autres étalons analytiques) et permettaient de transformer les précurseurs en des substances analysables et d'estimer la part d'inconnus. Aujourd'hui, avec le nombre d'étalons disponibles, le message s'est complexifié car une part des PFAS précédemment inconnus, font désormais partie des listes de composés couverts par les méthodes ciblées. Ce nombre d'inconnus « devenus connus » est amené à continuer à évoluer très rapidement et surtout à différer entre les laboratoires.

Ainsi, il est proposé, dans un premier temps, de revenir à un message simple en proposant uniquement les concentrations de PFAA avant oxydation et après oxydation lors d'une analyse TOP. La différence de la somme des concentrations post oxydation par rapport à la somme des concentrations pré-oxydation, convertie en ngF/L et ng éq-PFOA/L permettrait de donner une idée de la quantité de précurseurs oxydés lors de l'application de la méthode.

Néanmoins, afin de s'assurer que l'oxydation de l'échantillon s'est bien déroulée, il est fortement recommandé d'ajouter un traceur d'oxydation. Dans cette étude, le choix s'est porté sur la vérification du critère suivant : oxydation complète du FOSA-13C8 (> 90 % d'oxydation) et formation du PFOA-13C8 (> 60 % de [FOSA-13C8] en mol/L)

Sur la base de l'échantillon ES1 traité en partie 2.3.5, le résultat pourrait se présenter sous la forme suivante (détails des concentrations individuelles en Annexe 2) :

$$\begin{aligned}\sum[\text{PFAA}] \text{ ciblés} &= 162 \text{ ngF/L} \\ \sum[\text{PFAA}] \text{ après oxydation} &= 655 \text{ ngF/L}\end{aligned}$$

Soit $655 - 162 = 493$ ngF/L formé après oxydation et provenant de précurseurs oxydables

Pour la reconversion en eq-PFOA afin d'avoir une idée plus concrète, il suffit de considérer les 493 ngF/L et, en considérant le pourcentage massique du fluor pour le PFOA (69%), cela résulte à 714 ng eq-PFOA/L. A noter que le PFOA a été choisi car il est également utilisé comme point de référence en toxicologie. Cela ne sous-entend en aucun cas que ces résultats en eq-PFOA peuvent être directement interprétés en termes de toxicité.

Ces modalités de restitution des résultats TOP constituent de premières recommandations formalisées. Elles devront être précisées et discutées notamment en prenant en compte les résultats de futurs essais d'inter-comparaison organisés par Aquaref sur la méthode TOP en juin 2026 et dans le cadre d'une action Aquaref à venir sur le mode de bancarisation de résultats TOP utilisant les référentiels SANDRE.

Pour le moment, les recommandations pour une analyse TOP au niveau 1 « simplifié » sont les suivantes :

- Analyse des PFAA (20 PFCA et PFSA issus de la directive eau potable⁴)
 - Vérification du bon déroulement de l'oxydation par suivi de la transformation du FOSA-¹³C₈ en PFOA-¹³C₈ par exemple. Duplicat (avec ou sans dilution) de l'échantillon en prévision des situations pour lesquelles les performances attendues ne seraient pas atteintes (> 90 % d'oxydation du FOSA-¹³C₈ et > 60 % de formation du PFOA-¹³C₈ en mol/L)
 - Somme des teneurs (converties en équivalent fluor) des 20 PFAA avant oxydation d'une part, et, après oxydation d'autre part
 - Différence sur les sommes
 - Expression en concentration massique de fluor
- Ce résultat donne une estimation de la contribution d'autres (en dehors des 20) PFAS oxydables présents dans l'échantillon, avec certaines mises en garde :
- Ces « autres » PFAS ne sont pas tous inconnus. Si l'analyse ciblée couvre une liste large de PFAS, de nombreux précurseurs oxydables sont déjà analysés, et, dans certains cas, permettent déjà d'expliquer cette contribution supplémentaire.
 - Des PFAS non-oxydables existent et ne sont donc pas détectables par la méthode TOP.
 - La vérification du bon déroulement de l'oxydation est contrôlée uniquement sur la base du FOSA-¹³C₈ qui est un bon indicateur, mais qui n'est pas suffisant pour représenter la diversité de familles de PFAS oxydables. Une bonne oxydation de cet indicateur, ne garantit pas une oxydation complète de tous les potentiels précurseurs présents.

⁴ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32020L2184>

3.2.2 Niveau 2

En complément de ce niveau opérationnel, un deuxième niveau de lecture peut être appliqué et permet de déterminer la part de précurseurs oxydables dont l'identité est effectivement encore inconnue (i.e., pas couverts par les analyses ciblées). Pour cela, il est proposé que tous les composés analysés en ciblé, le soient également après oxydation. En effet, à la lumière des difficultés à assurer un contrôle précis de l'oxydation, il apparaît intéressant d'inclure les résultats de quelques précurseurs qui seraient déjà suivis dans l'analyse de l'échantillon après oxydation, notamment pour s'assurer de la dégradation complète de ceux-ci et assurer, au moins pour des molécules connues, que l'oxydation s'est bien déroulée et renforcer l'observation sur le marqueur d'oxydation.

Pour l'interprétation des résultats, il est tout d'abord recommandé de travailler avec des concentrations molaires. Par ailleurs, il est également recommandé d'estimer la part de PFAA formés qui provient des précurseurs analysés dans l'échantillon initial. Ceci a comme objectif d'éviter d'interpréter le résultat du TOP comme uniquement lié à des précurseurs inconnus. Un exemple sur l'échantillon ES1 est donné dans le **Tableau 9** de la différence d'interprétation qui peut découler d'une prise en compte (niveau exploratoire) ou non (niveau opérationnel) de la contribution des précurseurs déjà connus à la formation de PFAA dans l'échantillon oxydé et la différence liée à l'unité dans laquelle les interprétations sont faites.

Tableau 9 : Comparaison des différents modes de présentation des résultats TOP pour l'échantillon ES1 (partie 2.3.5)

Unité*	ngF/L	pmol/L
1) Σ [PFAA] ciblés	162	700
2) Σ [Précurseurs] ciblés	563	2272
3) Σ [PFAA] après oxydation	655	3637
4) Σ [Précurseurs] après oxydation	6	23
Résultat TOP	493	2936
Précurseurs analysé oxydés	557	2249
TOP / précurseurs oxydés	-11%	31%
Proposition d'interprétation	Potentielle sous-estimation du bilan TOP PFAS exprimé en F compte tenu de la non prise en compte de PFAS à chaînes ultracourtes	Le TOP montre qu'il semble qu'on sous-estime de 30% le bilan des précurseurs à travers ceux qui ont été analysés.

Sans prise en compte de la contribution des précurseurs analysés dans l'échantillon avant oxydation, l'interprétation du TOP assay se fait uniquement sur la différence entre la concentration en PFAA mesurée après oxydation par rapport à la concentration dans l'échantillon initial (niveau opérationnel). Dans le cas de l'échantillon ES1, 763 ng/L de PFAA ou 493 ngF/L sont formés par l'oxydation de précurseurs présents dans l'échantillon. Or, parmi ces précurseurs, 1144 ng/L avaient déjà été mesurés et ont effectivement été oxydé lors de la réaction, soit un bilan massique de -371 ng/L s'ils sont pris en compte.

Ce bilan négatif peut s'expliquer en partie par la prise en compte de variations de concentrations entre l'échantillon initial et l'échantillon oxydé, qui ne seraient en fait causés que par la variabilité analytique (observation pouvant être vraie par ailleurs, également sur des résultats positifs), les incertitudes de mesure et l'absence d'autres précurseurs oxydables dans l'échantillon, que ceux déjà analysés. Une autre explication du résultat négatif pourrait être attribué à une transformation des précurseurs en des produits non mesurés (e.g., les PFAS à chaînes ultra-courtes) d'où une concentration de PFAAs moins importante que ce qui est attendu en admettant une conversion complète des précurseurs déjà analysés.

Sur la base de ces résultats en concentration massiques, deux possibilités de conclusions s'offrent :

- L'oxydation s'est bien déroulée, mais il semble que tous les précurseurs oxydés soient déjà connus (i.e., couverts par l'analyse ciblée, ici liste de 57 composés en Annexe 1)
- L'oxydation s'est bien déroulée, mais une part importante des précurseurs a peut-être été transformée en PFAS à chaînes ultra-courtes ou autre composés fluorés non-analysés dans cette étude et peut ainsi masquer la présence d'autres précurseurs inconnus.

Une autre possibilité d'interprétation passe par la conversion des concentrations massiques en concentration molaire. Cette unité est généralement retrouvée dans la littérature pour les analyses TOP et repose notamment sur le fait que la contribution massique des précurseurs est inévitablement plus importante que celle de leur produit d'oxydation, les PFAA.

En interprétant les résultats en concentration molaire avec un niveau exploratoire d'interprétation, les précurseurs inconnus contribuent à une concentration molaire de 688 pmol/L, soit 285 ng éq-PFOA/L ou 196 ngF/L.

Il apparaît ici que la majorité des précurseurs oxydables présents dans l'échantillon ES1 (si ce n'est tous, en s'appuyant sur les concentrations massiques) sont déjà couverts par les méthodes ciblées « étendue », déjà proposées par un certain nombre de laboratoire. Il restera potentiellement 30 % de précurseurs inconnus dans cet échantillon en considérant le bilan molaire (**Tableau 9**).

4 Conclusion et perspectives

A l'issue de cette étude, un protocole pour l'analyse TOP est proposé. Il a été appliqué pour traiter différentes eaux de surface et de rejets aux caractéristiques physico-chimiques différentes et montre qu'il est important de disposer de moyens de contrôler le taux d'oxydation, qui est critique. Il est donc recommandé :

- Un contrôle du pH au bout d'un certain temps afin de vérifier que la base ajoutée est toujours en présence suffisante pour former les radicaux qui vont permettre l'oxydation des précurseurs
- L'ajout d'un traceur d'oxydation marqué isotopiquement et se transformant exclusivement en un PFAA marqué connu. Ici, la transformation qui a été suivie est celle du FOSA-¹³C₈ en PFOA-¹³C₈, ce qui a nécessité le retrait de ces étalons marqués en tant qu'étalon d'extraction. Pour le PFOA, l'étalon d'extraction suivi est ainsi devenu le PFOA-¹³C₄, en revanche il n'existe pas d'autre FOSA marqué actuellement disponible commercialement, et le résultat de cette molécule a donc été obtenu via un étalonnage interne sur la base du Me-FOSA-¹³C₃ en remplacement. Sur la fin de cette étude et avec la mise à disposition de nouveaux étalons sur le marché, la transformation du PFHpSA-¹³C₃ en PFHpA-¹³C₃, étalons qui ne sont pas utilisés classiquement en étalonnage interne, peut également être suivie pour contrôler l'oxydation. D'autres transformations du même type peuvent être suivies.
- Idéalement, la vérification de l'oxydation complète (> 80 % de la concentration obtenue en analyse ciblée) de certains précurseurs, car l'oxydation du FOSA-¹³C₈ seul ne permet pas de généraliser à tous les précurseurs. Dans notre cas, une attention particulière s'est portée sur le 6 :2 FTSA qui est à la fois fréquemment quantifié en analyse ciblée et qui est également un intermédiaire de dégradation d'autres précurseurs. Dans certains cas d'oxydation incomplète, sa concentration dans l'échantillon après oxydation est ainsi plus élevée que dans l'échantillon initial, témoignant d'une transformation d'autres précurseurs en 6 :2 FTS qui n'a, pour sa part, pas pu s'oxyder correctement.

Les échantillons étant de nature très variable et les paramètres physico-chimiques classiques demandés en autosurveillance ne permettant pas à ce stade d'identifier en amont un échantillon problématique, il est également recommandé soit de :

- Mener les essais en duplicata lorsque c'est possible
- Conserver assez d'échantillon pour pouvoir répéter l'oxydation si :
 - o Le contrôle du pH est conforme au bout de 2 h, mais pas en fin de réaction
 - o La dégradation du FOSA-¹³C₈ n'est pas complète
- Mener l'essai sur l'échantillon initial et sur une dilution, par exemple au dixième de l'échantillon, si les problèmes d'oxydation incomplète du FOSA-¹³C₈ ou de certains précurseurs connus persistent.

Cette étude a mis en évidence que l'oxydation reste une étape critique mais que certains contrôles devraient être implémentés pour renseigner sur l'efficacité du processus. Il n'en reste pas moins que des adaptations doivent être réalisées au cas par cas pour les échantillons au moment même du traitement de ces derniers. Cette étude avait pour objectif de faire une première proposition de méthode harmonisée. Une comparaison interlaboratoires menée dans le cadre de la programmation Aquaref 2023-2026, dont le lancement est prévu au second semestre 2026, portera sur l'analyse ciblée de PFAS dans les eaux de surface et eaux résiduaires et inclura également une partie TOP optionnelle. Cette partie optionnelle permettra d'enrichir les connaissances quant au stade d'avancement de l'implémentation de la méthode TOP dans les laboratoires français. Lors de cette comparaison interlaboratoires, les participants n'étant pas familiers avec la méthode TOP mais souhaitant la mettre en œuvre pourront s'appuyer sur cette proposition ce qui permettra de comparer les performances de la méthode proposée avec les méthodes déjà implémentée par d'autres laboratoires, qui pourraient différer. Des pistes pour différents niveaux d'interprétations ont également été discutées et feront l'objet d'un examen plus poussé dans une prochaine action.

En parallèle, une étude est également consacrée à la comparaison des résultats des analyses ciblées et des analyses indiciaires (par TOP et AOF) pour essayer de mieux comprendre l'origine des différences observées et proposer des pistes d'interprétation de ces résultats complémentaires.

Enfin, il semble important, notamment dans le cadre de l'analyse TOP, d'ajouter les PFAS à chaînes ultra-courtes dans la liste des molécules suivies avant et après oxydation.

5 Références

- Al Amin, M., Luo, Y., Nolan, A., Robinson, F., Niu, J., Warner, S., Liu, Y., Dharmarajan, R., Mallavarapu, M., Naidu, R., Fang, C., 2021. Total oxidisable precursor assay towards selective detection of PFAS in AFFF. *J. Clean. Prod.* 328, 129568. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129568>
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., 2004. Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3705–3712. <https://doi.org/10.1021/es035121o>
- Ansell, G.K., Javed, H., 2025. PFAS analytical methods – A practical guide. *J. Fluor. Chem.* 285–286, 110444. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2025.110444>
- Ateia, M., Chiang, D., Cashman, M., Acheson, C., 2023. Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay—Best Practices, Capabilities and Limitations for PFAS Site Investigation and Remediation. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 10, 292–301. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.3c00061>
- Chadi, N.E., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., Ashokkumar, M., 2019. H₂O₂/periodate (IO₄⁻): a novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5, 1113–1123. <https://doi.org/10.1039/C9EW00147F>
- Choi, Y., Yoon, H.-I., Lee, C., Vetráková, L., Heger, D., Kim, K., Kim, J., 2018. Activation of Periodate by Freezing for the Degradation of Aqueous Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 52, 5378–5385. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00281>
- Dauchy, X., 2025. The quest for the perfect “total PFAS” method: how can the total oxidisable precursor (TOP) assay be made reliable? *Anal. Bioanal. Chem.* 417, 3563–3577. <https://doi.org/10.1007/s00216-025-05902-3>
- Ding, L., Hou, Y., Liu, H., Peng, J., Cao, Z., Zhang, Y., Wang, B., Cao, X., Chang, Y., Wang, T., Liu, G., 2023. Alcohols as Scavengers for Hydroxyl Radicals in Photocatalytic Systems: Reliable or Not? *ACS EST Water* 3, 3534–3543. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00271>
- Göckener, B., Fliedner, A., Rüdell, H., Badry, A., Koschorreck, J., 2022a. Long-Term Trends of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Suspended Particular Matter from German Rivers Using the Direct Total Oxidizable Precursor (dTOP) Assay. *Environ. Sci. Technol.* 56, 208–217. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04165>
- Göckener, B., Lange, F.T., Lesmeister, L., Gökçe, E., Dahme, H.U., Bandow, N., Biegel-Engler, A., 2022b. Digging deep—implementation, standardisation and interpretation of a total oxidisable precursor (TOP) assay within the regulatory context of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil. *Environ. Sci. Eur.* 34, 52. <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00631-1>
- 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>
- Huynh, N., Togola, A., Aminot, Y., Ghestem, J.-P., Biaudet, H., 2025. Analyse de PFAS : comparaison de méthodes ciblées et indiciaires | AQUAREF - Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques.
- 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., Labadie, P., Lestremau, F., Assoumani, A., Budzinski, H., 2023. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface sediments: Occurrence, patterns, spatial distribution and contribution of unattributed precursors in French aquatic environments. *Sci. Total Environ.* 874, 162493. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162493>
- Martin, D., Munoz, G., Mejia-Avendaño, S., Duy, S.V., Yao, Y., Volchek, K., Brown, C.E., Liu, J., Sauvé, S., 2019. Zwitterionic, cationic, and anionic perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances integrated into total oxidizable precursor assay of contaminated groundwater. *Talanta* 195, 533–542. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.093>
- Nolan, A., Grimison, C., Lavetz, R., Slee, D., Lim, C., Centner, M., McGrath, S., Symons, B., Bowles, K., 2019. Improving measurement reliability of the PFAS top assay, in: *Proceedings of the 8th International Contaminated Site Remediation Conference*. pp. 559–560.
- Ruyle, B.J., Pickard, H.M., LeBlanc, D.R., Tokranov, A.K., Thackray, C.P., Hu, X.C., Vecitis, C.D., Sunderland, E.M., 2021. Isolating the AFFF Signature in Coastal Watersheds Using Oxidizable PFAS Precursors and Unexplained Organofluorine. *Environ. Sci. Technol.* 55, 3686–3695. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07296>

- Smith, S.J., Lauria, M., Higgins, C.P., Pennell, K.D., Blotevogel, 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>
- Sun, H., He, F., Choi, W., 2020. Production of Reactive Oxygen Species by the Reaction of Periodate and Hydroxylamine for Rapid Removal of Organic Pollutants and Waterborne Bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 54, 6427–6437. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00817>
- 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>
- Zhu, C., Zhu, F., Dionysiou, D.D., Zhou, D., Fang, G., Gao, J., 2018. Contribution of alcohol radicals to contaminant degradation in quenching studies of persulfate activation process. *Water Res.* 139, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.069>

6 Annexe

1 - Liste des étalons utilisés

Toutes les solutions individuelles utilisées sont fournies par BCP Instrument (revendeur local pour Wellington). Les précurseurs en gras dans le tableau constituent le mélange de précurseurs dopés dans les essais. Les substances avec un astérisque (*) possèdent un étalon interne correspondant.

	Abréviation	Nom complet	CAS
PFAA	PFBA*	Acide perfluorobutanoïque	375-22-4
	PFPeA*	Acide perfluoropentanoïque	2706-90-3
	PFHxA *	Acide perfluorohexanoïque	307-24-4
	PFHpA *	Acide perfluoroheptanoïque	375-85-9
	PFOA*,**	Acide perfluorooctanoïque	335-67-1
	PFNA*	Acide perfluorononanoïque	375-95-1
	PFDA *	Acide perfluorodécanoïque	335-76-2
	PFUnDA *	Acide perfluoroundécanoïque	2058-94-8
	PFDoDA*	Acide perfluorododécanoïque	307-55-1
	PFTriDA	Acide perfluorotridécanoïque	72629-94-8
	PFTeDA*	Acide perfluorotétradécanoïque	376-06-7
	PFHxDA *	Acide perfluorohexadécanoïque	67905-19-5
	PFODA	Acide perfluorooctadécanoïque	16517-11-6
	PFBS*	Acide perfluorobutane sulfonique	375-73-5
	PFPeS *	Acide perfluoropentane sulfonique	2706-91-4
	PFHxS *	Acide perfluorohexane sulfonique	355-46-4
	PFHpS*	Acide perfluoroheptane sulfonique	375-92-8
	PFOS *	Acide perfluorooctane sulfonique	1763-23-1
	PFNS	Acide perfluorononane sulfonique	68259-12-1
	PFDS	Acide perfluorodécane sulfonique	335-77-3

	Abréviation	Nom complet	CAS
	PFUnDS	Acide perfluoroundécane sulfonique	749786-16-1
	PFD _o DS	Acide perfluorododécane sulfonique	79780-39-5
	PFTriDS	Acide perfluorotridécane sulfonique	791563-89-8
Précurseurs	FBSA	Perfluorobutane sulfonamide	30334-69-1
	FHxSA	Perfluorohexane sulfonamide	41997-13-1
	FHpSA	Perfluoroheptane sulfonamide	82765-77-3
	FOSA**	Perfluorooctanate sulfonamide	754-91-6
	FDSA	Perfluorodécane sulfonamide	4262-70-8
	N-MeFOSA*	N-methylperfluorooctane sulfonamide	31506-32-8
	N-EtFOSA*	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide	4151-50-2
	N-MeFOSAA*	Acide n-methylperfluorooctane sulfonamidoacetic	2355-31-9
	N-EtFOSAA*	Acide n-éthylperfluorooctane sulfonamido acétique	2991-50-6
	N-Me FOSE	N-méthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol	24448-09-7
	N-Et FOSE	N-éthyl perfluorooctane sulfonamidoéthanol	1691-99-2
	6:2 FTSA _m (6:2 FTSA-PrA)	Perfluorohexane sulfonamido propyl tertiary amine	
	6:2 FTAB*	6:2 Fluorotelomer sulfonamide bétaine	34455-29-3
	HPFO-DA*	Acide dimère de l'oxyde d'hexafluoropropylène	13252-13-6
	DONA	Acide 4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoïque	919005-14-4
	9Cl-PF3ONS	9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid (F-53B Major)	756426-58-1
	11Cl-PF3OU _d S	11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	763051-92-9
	4:2-FTS*	Acide 4,2 Fluorotélomère sulfonique	757124-72-4
	6:2-FTS*	Acide 6,2 Fluorotélomère sulfonique	27619-97-2
	8:2-FTS*	Acide 8,2 Fluorotélomère sulfonique	39108-34-4
10:2-FTS	Acide 10,2 Fluorotélomère sulfonique	120226-60-0	
6:2 FTCA*	Acide 2H,2H perfluorooctanoïque (Acide 2-perfluorohexyl éthanoïque)	53826-12-3	

Abréviation	Nom complet	CAS
8:2 FTCA*	Acide 2H,2H-perfluorodécanoïque (Acide 2-perfluorooctyl éthanoïque)	27854-31-5
10:2 FTCA*	Acide 2H,2H-Perfluorododécanoïque (Acide 2-Perfluorodecyl éthanoïque)	53826-13-4
3:3 FTCA	Acide 2H,2H,3H,3H-perfluorohexanoïque (Acide 3-perfluoropropyl propanoïque)	356-02-5
5:3 FTCA	Acide 2H,2H,3H,3H-perfluorooctanoïque (Acide 3-perfluoropentyl propanoïque)	914637-49-3
7:3 FTCA	Acide 2H,2H,3H,3H-perfluorodécanoïque (Acide 3-perfluoroheptyl propanoïque)	812-70-4
6:2 FTUCA*	Acide 2H-Perfluoro-2-octenoïque	70887-88-6
8:2 FTUCA*	Acide 2H-perfluoro-2-décenoïque	70887-84-2
PF5OHxA (PFMBA)	Acide 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-4-(trifluorométhoxy)butanoïque	863090-89-5
PFEESA	Acide éthanésulfonique, 1,1,2,2-tétrafluoro-2-(1,1,2,2-pentafluoroéthoxy)-	117205-07-9
NFDHA (3,6-OPFHpA)	Acide perfluoro-3,6-dioxaheptanoïque	151772-58-5
PFECHS	Acide perfluoro-4-éthylcyclohexane sulfonique	646-83-3

2 - PFAS quantifiés dans ES1, ES2, ER1 et ER2

Abréviation	CAS	LQ (ng/L)	ng/L analyse ciblée				ng/L analyse post-TOP			
			ES1	ES2	ER1	ER2	ES1	ES2	ER1	ER2
PFBA	375-22-4	1,00	133,31	3,21	13,00	13,60	214,97	16,63	525,03	8,70
PFPeA	2706-90-3	2,50	307,86	5,70	3,81	7,95	380,05	30,40	1095,89	19,18
PFHxA	307-24-4	1,00	640,33	5,29	5,86	5,18	259,62	16,71	286,35	10,67
PFHpA	375-85-9	0,50	248,75	2,36	5,00	2,68	54,34	4,84	48,27	4,17
PFOA	335-67-1	0,50	776,80	3,15	2,55	0,00	62,68	2,82	<LQ	0,55
PFNA	375-95-1	1,00	77,96	<LQ	<LQ	<LQ	8,82	<LQ	<LQ	<LQ
PFDA	335-76-2	0,50	140,46	<LQ	0,83	<LQ	11,63	0,57	<LQ	<LQ
PFUnDA	2058-94-8	0,50	8,43	<LQ	<LQ	<LQ	1,95	0,00	<LQ	<LQ
PFDoDA	307-55-1	0,50	23,15	<LQ	<LQ	<LQ	3,13	<LQ	0,60	<LQ
PFTriDA	72629-94-8	0,50	<LQ	<LQ	2,23	<LQ	0,96	<LQ	<LQ	<LQ
PFTeDA	376-06-7	0,50	10,49	<LQ	0,65	<LQ	1,58	<LQ	<LQ	<LQ
PFHxDA	67905-19-5	0,50	<LQ	<LQ	0,88	<LQ	<LQ	<LQ	2,88	<LQ
PFODA	16517-11-6	2,50	<LQ	<LQ	3,26	<LQ	<LQ	<LQ	17,75	<LQ
PFBS	375-73-5	0,44	5,21	0,76	18,14	<LQ	0,56	0,74	18,64	<LQ
PFPeS	2706-91-4	0,47	2,41	<LQ	0,54	0,95	<LQ	<LQ	<LQ	1,06
PFHxS	355-46-4	0,48	13,47	1,64	<LQ	<LQ	1,25	1,38	<LQ	<LQ
PFHpS	375-92-8	0,48	1,34	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,73
PFOS	1763-23-1	0,96	23,10	1,72	4,28	<LQ	1,91	1,69	<LQ	<LQ
PFNS	68259-12-1	0,48	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PFDS	335-77-3	0,48	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PFDoDS	79780-39-5	0,68	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Abréviation	CAS	LQ (ng/L)	ng/L analyse ciblée				ng/L analyse post-TOP			
			ES1	ES2	ER1	ER2	ES1	ES2	ER1	ER2
FBSA	30334-69-1	0,50	1,43	<LQ	<LQ	1,22	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
FHxSA	41997-13-1	1,00	<LQ	<LQ	3,05	<LQ	<LQ	<LQ	1,21	<LQ
FHpSA	82765-77-3	0,50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
FOSA	754-91-6	0,50	3,28	<LQ	69,54	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
FDSA	4262-70-8	0,50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N-MeFOSA	31506-32-8	0,50	<LQ	<LQ	2,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N-EtFOSA	4151-50-2	0,50	<LQ	<LQ	0,57	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N-MeFOSAA	2355-31-9	0,50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,83	<LQ
N-EtFOSAA	2991-50-6	0,50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,52	<LQ
N-Me FOSE	24448-09-7	1,00	<LQ	<LQ	0,68	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N-Et FOSE	1691-99-2	0,50	<LQ	<LQ	0,67	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
6:2 FTSAm (6:2 FTSA- PrA)		5,00	333,21	<LQ	1,42	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
6:2 FTAB	34455-29-3	5,00	7603,86	135,73	25,68	33,38	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
HPFO-DA	13252-13-6	0,50	<LQ	<LQ	0,97	<LQ	<LQ	<LQ	2,07	<LQ
DONA	919005-14-4	0,47	<LQ	<LQ	4,70	<LQ	<LQ	<LQ	19,04	<LQ
9CI-PF3ONS	756426-58-1	0,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
11Cl- PF3OUdS	763051-92-9	0,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
4:2-FTS	757124-72-4	0,47	0,61	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,28	<LQ
6:2-FTS	27619-97-2	2,38	1593,05	18,20	<LQ	5,49	7,80	<LQ	5,10	<LQ
8:2-FTS	39108-34-4	0,48	153,93	<LQ	0,83	<LQ	<LQ	<LQ	0,83	<LQ
10:2-FTS	120226-60-0	0,48	7,92	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
6:2 FTCA	53826-12-3	2,50	911,50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	12,50	<LQ
8:2 FTCA	27854-31-5	1,00	147,55	<LQ	1,29	<LQ	<LQ	<LQ	1,42	<LQ
10:2 FTCA	53826-13-4	1,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,32	<LQ

Abréviation	CAS	LQ (ng/L)	ng/L analyse ciblée				ng/L analyse post-TOP			
			ES1	ES2	ER1	ER2	ES1	ES2	ER1	ER2
3:3 FTCA	356-02-5	0,50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
5:3 FTCA	914637-49-3	0,50	358,78	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
7:3 FTCA	812-70-4	5,00	151,16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
6:2 FTUCA	70887-88-6	0,50	118,40	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,85	<LQ
8:2 FTUCA	70887-84-2	0,50	54,37	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PF5OHxA (PFMBA)	863090-89-5	0,50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PFEESA	117205-07-9	0,45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
NFDHA (3,6- OPFHpA)	151772-58-5	0,50	<LQ	<LQ	1,46	<LQ	<LQ	<LQ	4,36	<LQ
PFECHS	646-83-3	0,46	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ