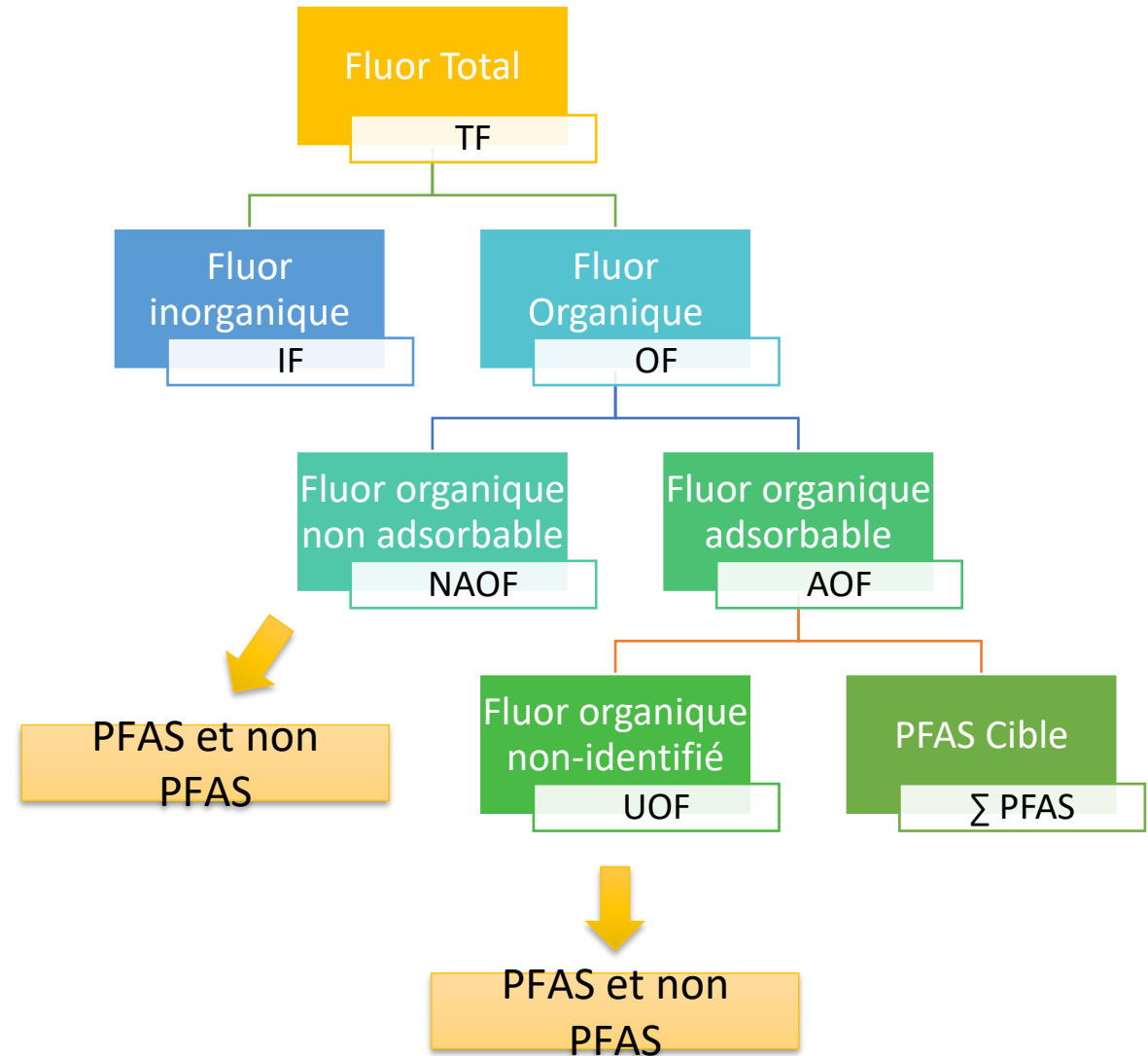


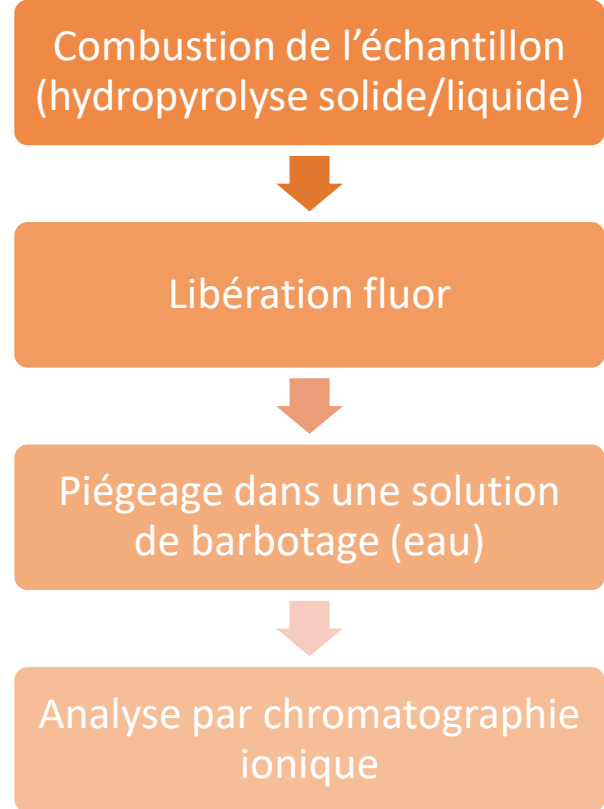
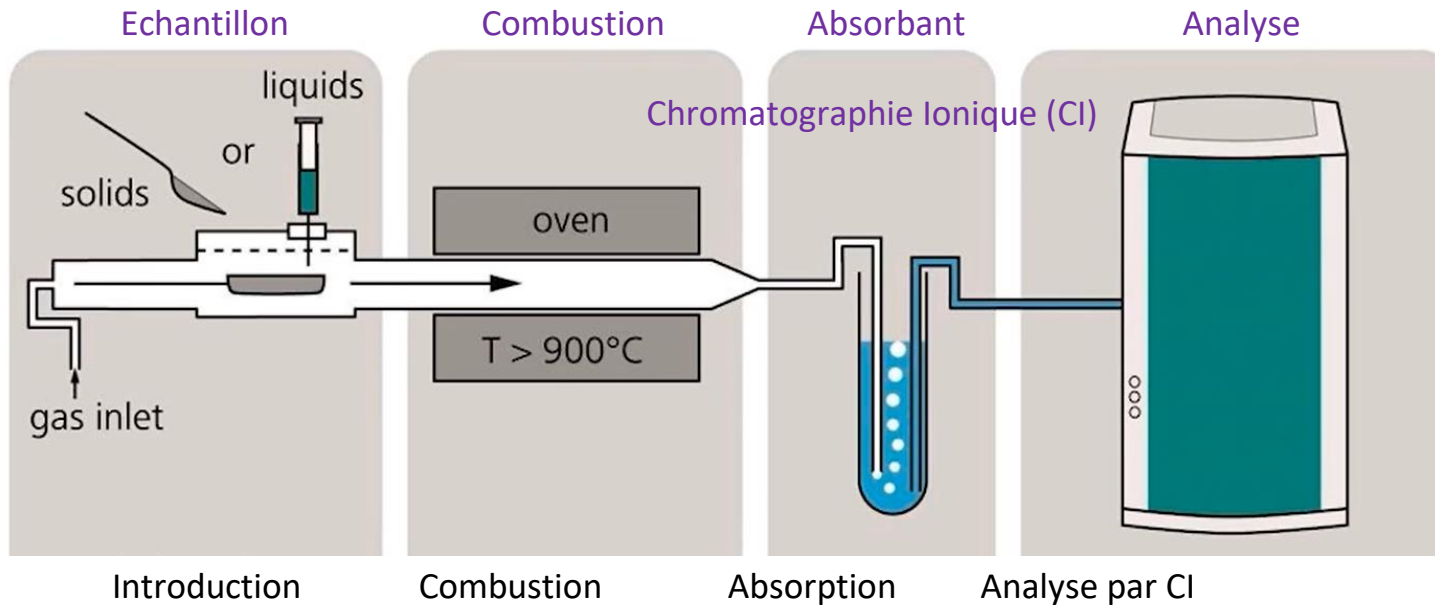
Méthodes "non-ciblées"

AOF

Jean-Philippe Ghestem (Aquaref – BRGM)

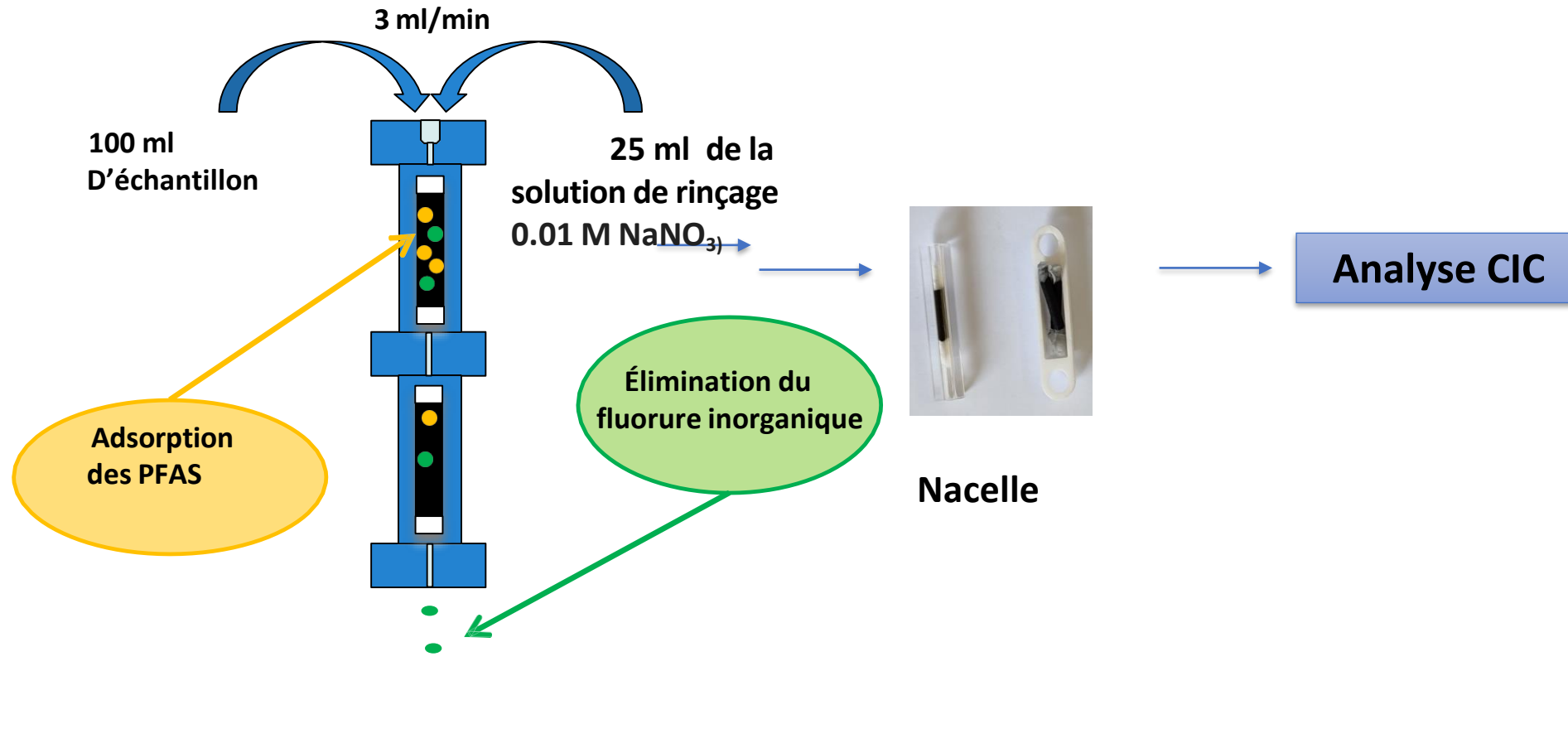
- PFAS (OCDE 2021)
 - | substance qui contient au moins un atome de carbone méthyle complètement fluorés (CF₃-) ou méthylène (-CF₂-), sans aucun atome H/Cl/Br/I lié.
- Milliers de substances
- Recherche de paramètres globaux, indicateurs « Total PFAS » (AOF mais aussi TOP assay, EOF, ...)
 - | AOF= Fluor organique adsorbable
- Paramètre historique AOX
- Remis à jour avec la technique de CIC
 - | Combustion – chromatographie ionique
 - | Norme ISO 18127 (à paraître en 2025)





La combustion de l'échantillon entraîne la transformation du fluor organique en fluor inorganique
Impossibilité de différencier le fluor inorganique du fluor organique lors de l'analyse

Préparation de l'échantillon en amont du CIC

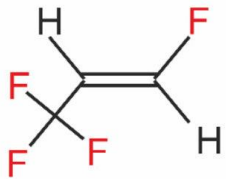


- Méthode simple
- Relativement rapide
- Paramètre indicateur permettant de révéler des contaminations en fluor organique au-delà des listes de composés ciblés PFAS
 - | pouvant conduire à des investigations complémentaires

Comparaison sur eaux usées urbaines (effluent) et rejets industriels (ng/l)

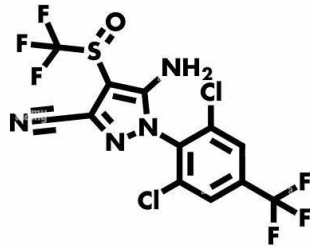
	ech 1	ech 2	ech 3	ech 4	ech 5	ech 6	ech 7	ech 8	ech 9	ech 10	ech 11	ech 12	ech 13	ech 14	ech 15	ech 16
$\Sigma 56 =$	<	5 884	1 057	139 019	1 222 222	22	3 927	1 593	394	381	509	4929	3314	6703	14938	2957
$\Sigma 20 =$	<	3 663	1 057	4 647	5 371	22	2 952	956	179	114	<	<	<	6703	4041	2957
part des 20 dans la somme		62%	100%	3%	0%	100%	75%	60%	45%	30%	0%	0%	0%	100%	27%	100%

- Limite de quantification plus élevée qu'en méthode ciblée LC MSMS ($\mu\text{g/l}$ vs ng/l)
- Mesure de composés organiques fluorés au-delà des PFAS « classiques/usuels » : phytopharmaceutiques, pharmaceutiques, fluide frigorigène, ...



HFO-1234ze

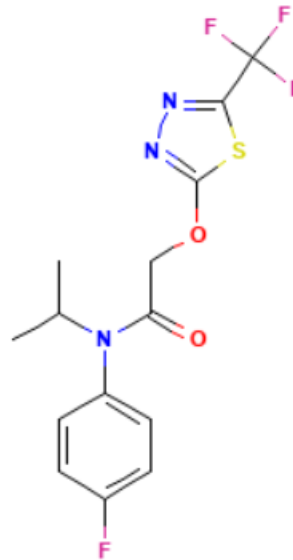
Fluide frigorigène



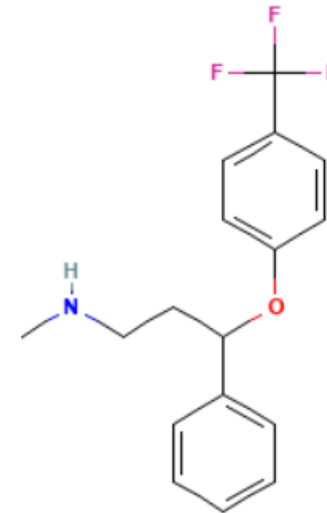
Fipronil

Prosulfuron,
cyhalothrine, ...

Phytopharmaceutiques

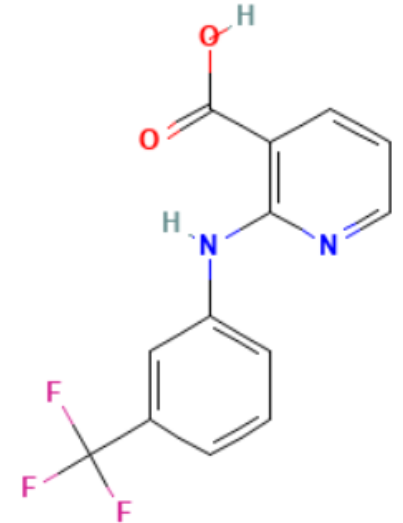


Flufenacet



Fluoxetine

Pharmaceutiques



Acide niflumique

■ Interférence Fluorures inorganiques

- | Rinçage du charbon actif au nitrate de sodium (25 ml)
- | La norme mentionne une teneur de F 1 mg/l comme « limite » pour fluorures
- | Norme US EPA : 8 mg/l
- | Retours d'expérience de laboratoire mentionnant des teneurs entre 5 et 10 mg/l
- | Autres interférences F inorganiques (PF_6 , BF_4 , SiF_6 , ...) ?

Teneurs en fluorures - campagne
PFAS ICPE (résultats quantifiés)

F (mg/l)	
Q1	0,1
Médiane	0,2
Q3	0,6
Max	160

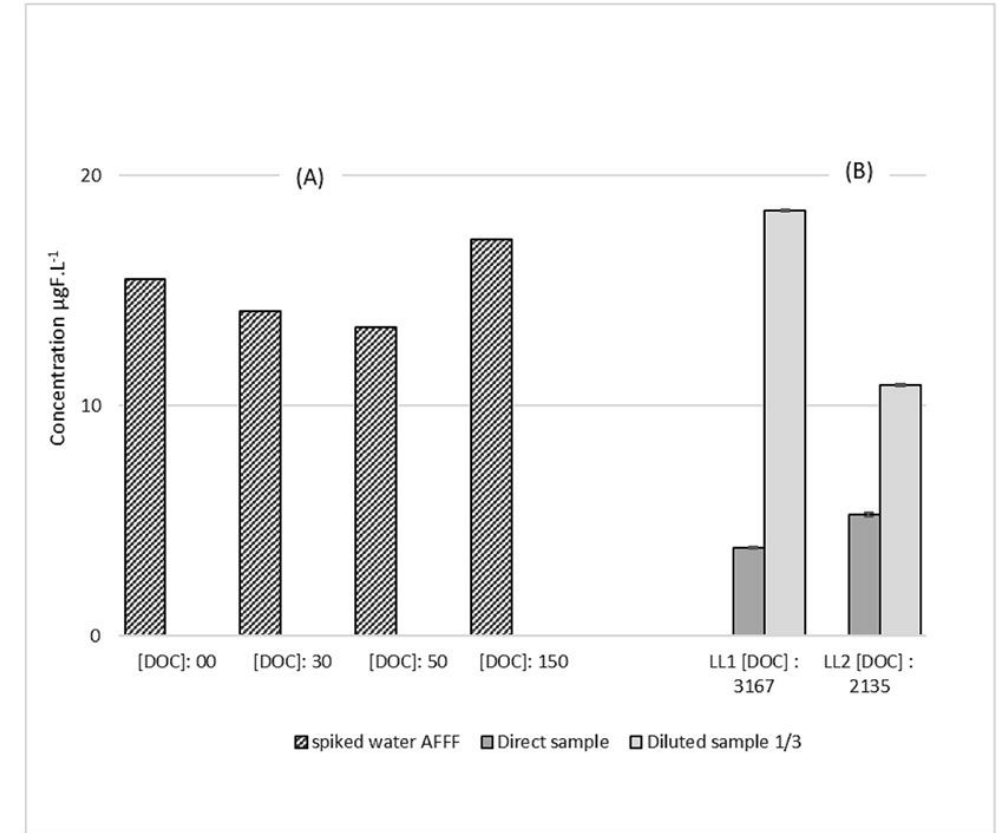


Contribution F^- =

- Connaitre au laboratoire les teneurs approximatives d'impact fluorures
- Connaitre systématiquement (ER) les teneurs en fluorures de échantillons pour déterminer les dilutions pour AOF (Prendre en compte la dilution dans l'estimation de la LQ)

■ Interférence carbone organique

- | Saturation des sites charbon actif
 - Sous estimation en cas de teneur forte en COT
- | US EPA teneur max de l'ordre de 140 mg/l
- | Importance de la vérification de l'efficacité d'adsorption
 - dilutions avec PE différentes ou vérification cartouche n°2
- | Utilisation d'ajouts en cas de teneurs faibles ?



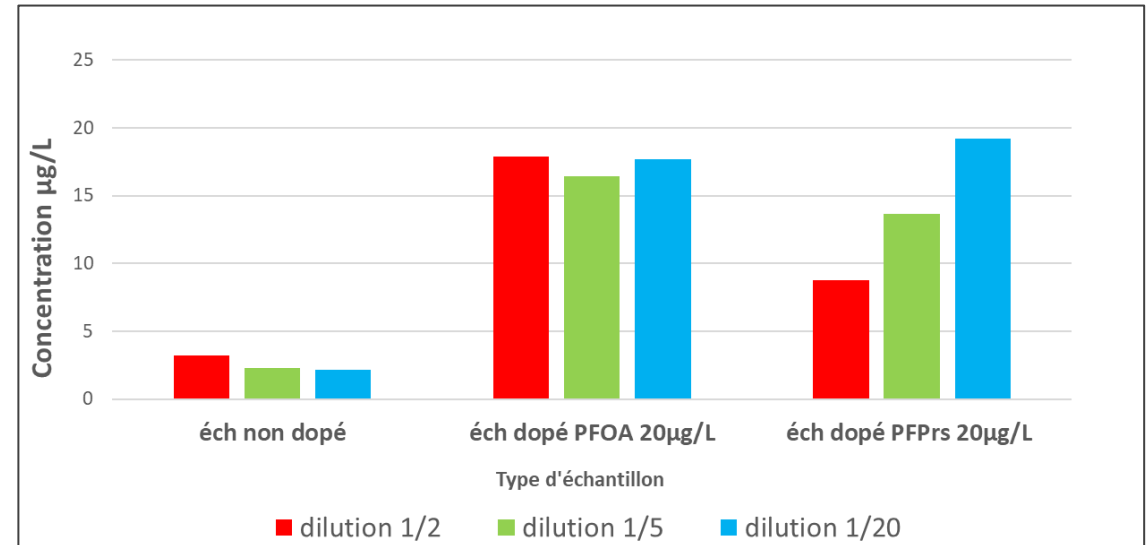
Babatoundé I.T. Idjaton & al. Sc Tot Env, 2024

AFFF = émulseur anti incendie

■ Interférence carbone organique

- | Saturation des sites charbon actif
 - Sous estimation en cas de teneur forte en COT
- | US EPA teneur max de l'ordre de 140 mg/l
- | Importance de la vérification de l'efficacité d'adsorption
 - dilutions avec PE différentes ou vérification cartouche n°2
- | Utilisation d'ajouts en cas de teneurs faibles ?

COD échantillon : 1,9 g/l
COD impacte plus les PFAS de chaînes courtes
(essais Aquaref)



■ Interférence carbone organique

- | Saturation des sites charbon actif
 - Sous estimation en cas de teneur forte en COT
- | US EPA teneur max de l'ordre de 140 mg/l
- | Importance de la vérification de l'efficacité d'adsorption
 - dilutions avec PE différentes ou vérification cartouche n°2
- | Utilisation d'ajouts en cas de teneurs faibles ?

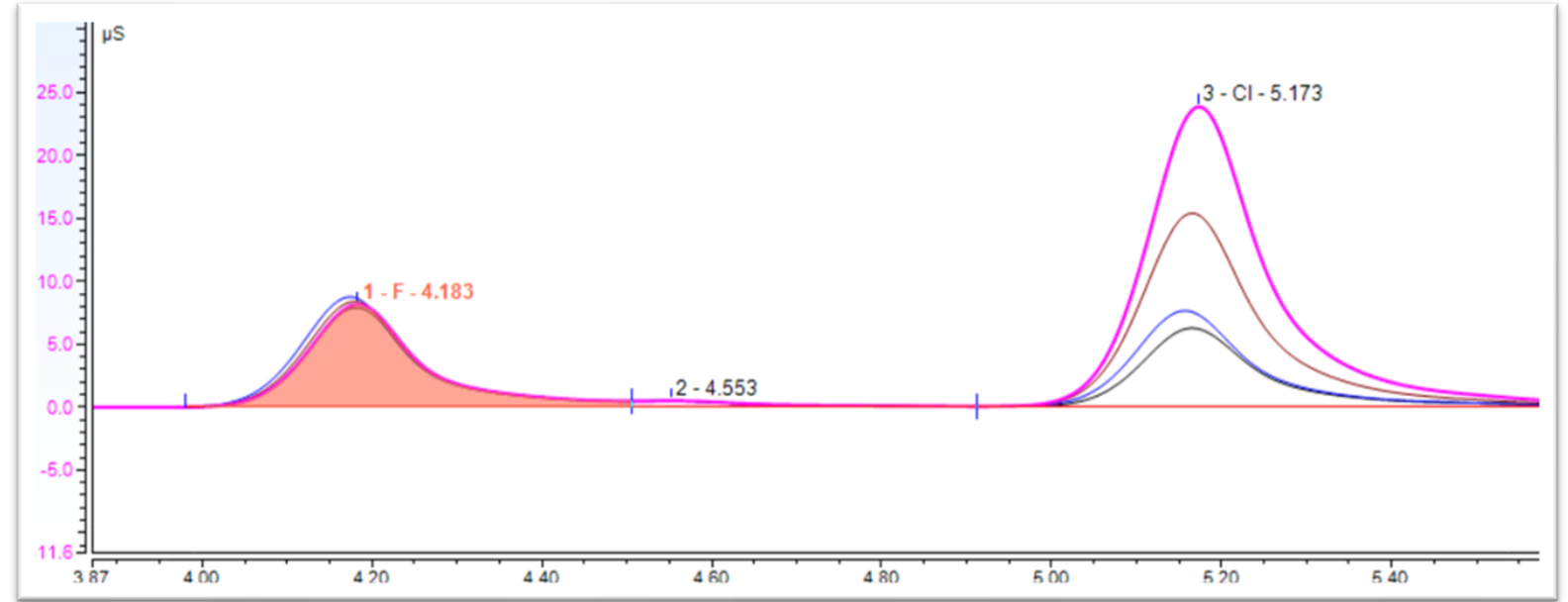
Teneurs en COT - campagne PFAS
ICPE (résultats quantifiés)
10% au dessus de 150 mg/l

COT (mg/l)	
Q1	2,8
Médiane	9,3
Q3	41,2
Max	15400

■ Interférence chlorures

- | A priori peu impactante sauf à teneurs fortes
- | US EPA indique 0,5 g/l

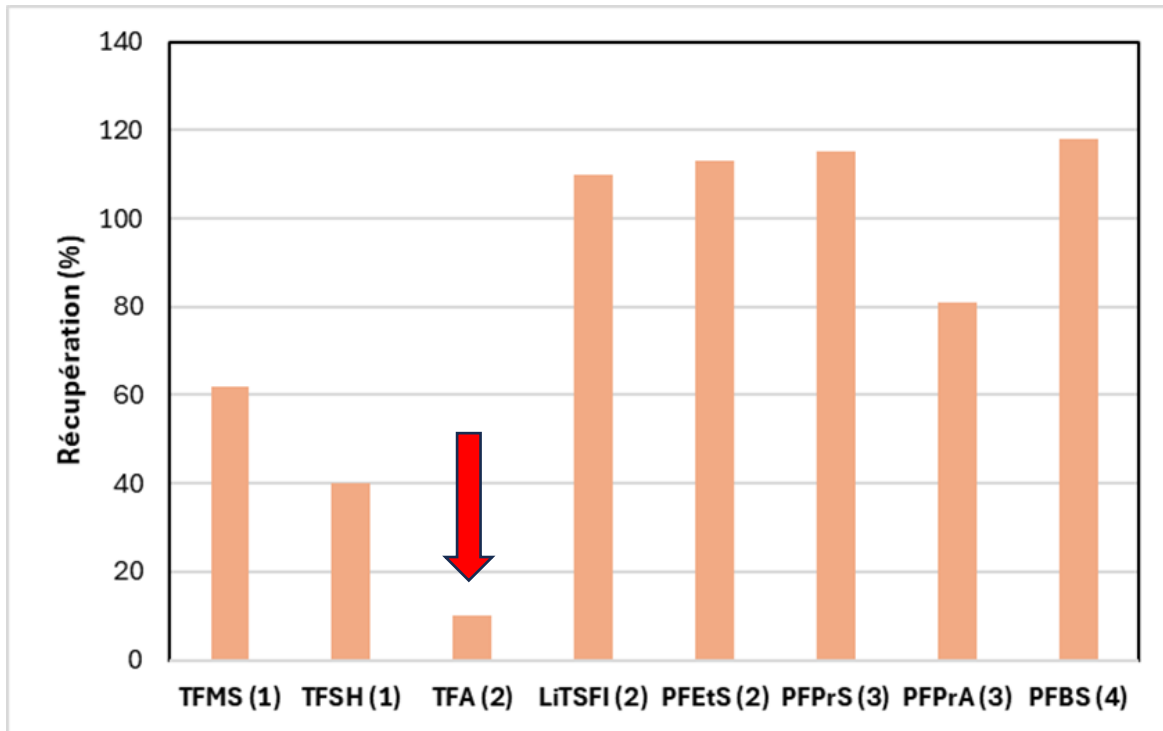
PFOA 20 µg/l (F)
Teneurs variables de Cl⁻
0 / 0,5 / 2 / 5 g/l
(essais Aquaref)



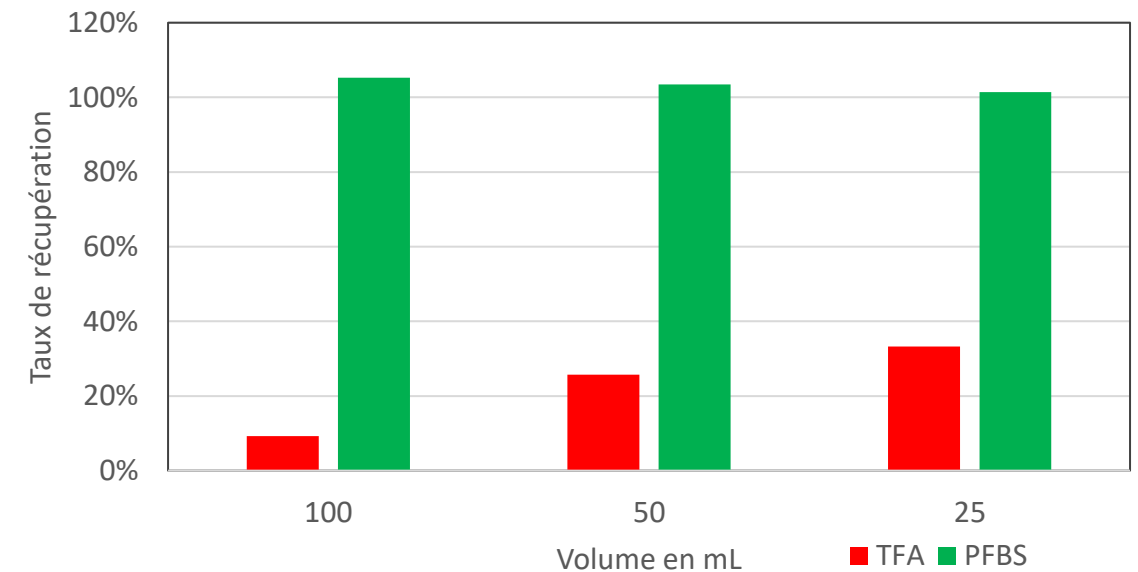
- | Attention effets probablement variables suivant les PFAS

■ Quels PFAS sont pris en compte ?

| Etude Aquaref des taux de récupération sur 7 US PFAS



Etude Aquaref des taux de récupération par la méthode AOF pour 7 US PFAS



Taux de récupération TFA faible même avec faible volume d'échantillon (essais Aquaref)

■ **PFAS volatils**

- | La méthode n'est pas conçue pour des substances volatiles
- | Probable prise en compte partielle des composés volatils

■ **Matières en suspension**

- | Agitation pour introduction complète
- | Interférences : fluor inorganique particulaire non lessivé par le nitrate de sodium
- | Fluor organique « particulaire » pouvant expliquer des différences avec les méthodes ciblées
 - Polymères ? Microplastiques ?

■ **Adsorption et délai d'analyse**

- | Rinçage flacon impossible (?) à la différence des protocoles appliqués en méthode ciblée
- | Importance de l'adsorption ?
- | Importance du délai avant analyse ?



Une méthode bientôt normalisée basée
sur un paramètre historique

Analyse relativement simple

Paramètre intégrateur d'une pollution
fluorée

A déjà permis de mettre en évidence des
manques dans les analyses ciblées



Limite de quantification plus élevée qu'en
ciblé (2 µg/l)

Mesure au delà des PFAS

Ne mesure pas tous les PFAS

Question de la phase particulaire

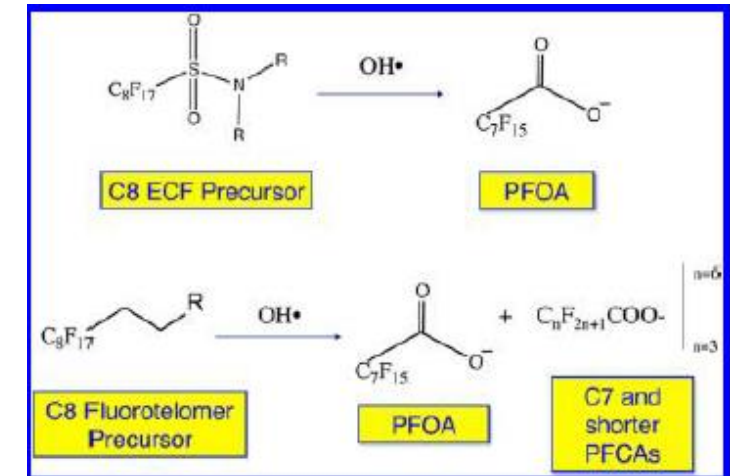
Méthodes « non-ciblées »

Total Oxidizable Precursors (TOP)

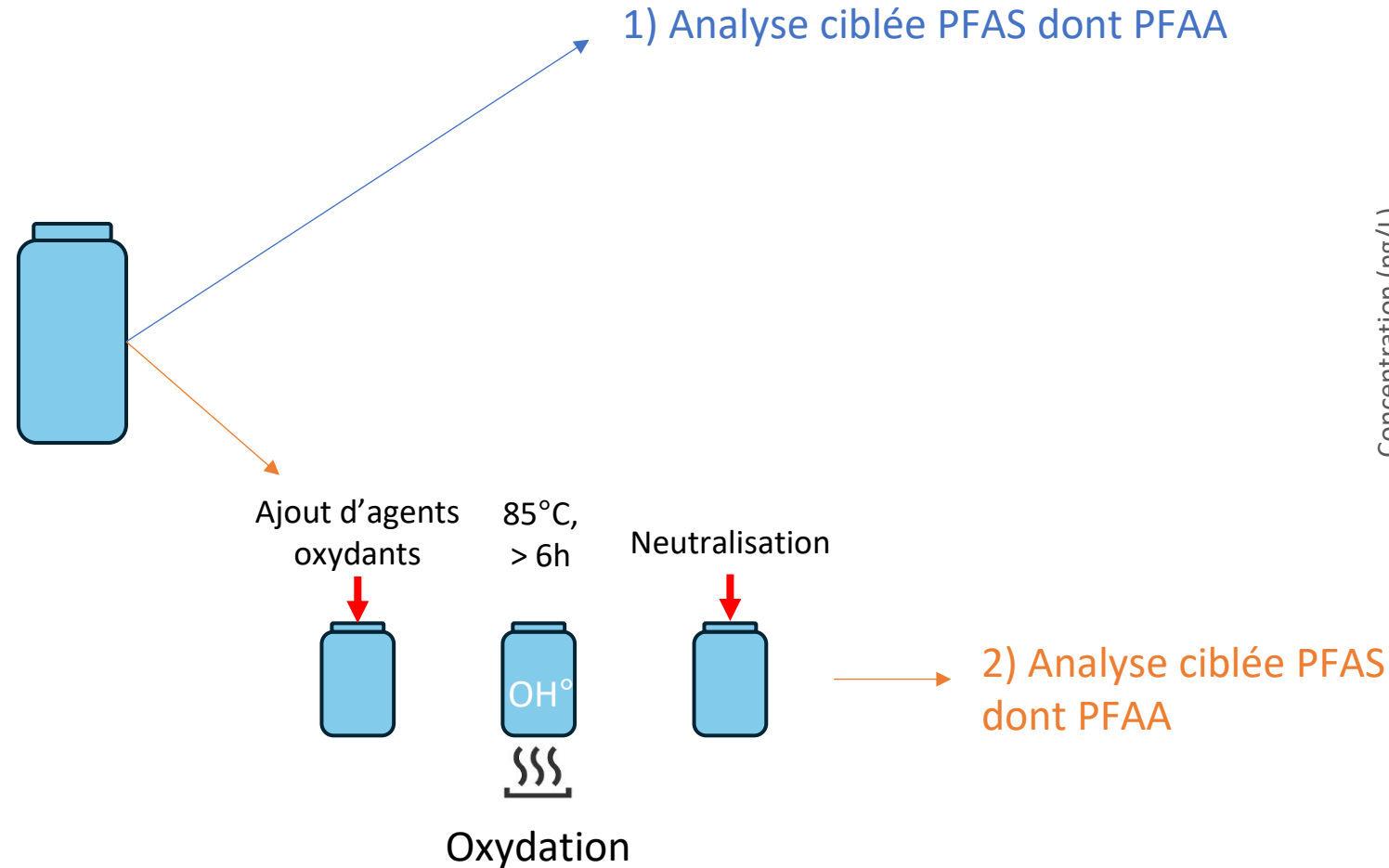
Xavier Dauchy (ANSES - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy)

Claudine Chatellier, Nina Huynh (Aquaref – Ineris)

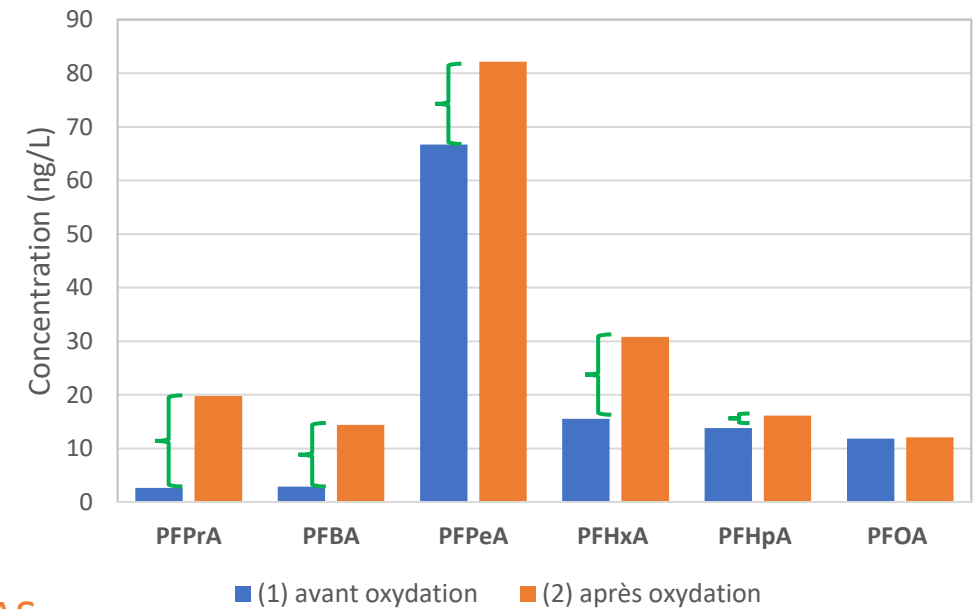
- Développé par Houtz et Sedlack en 2012
- Objectif : révéler la présence de PFAS de structure inconnue en les convertissant sous la forme de PFAS analysables en routine (principalement des PFCA)
- Principe: Oxydation à chaud en milieu basique par du persulfate

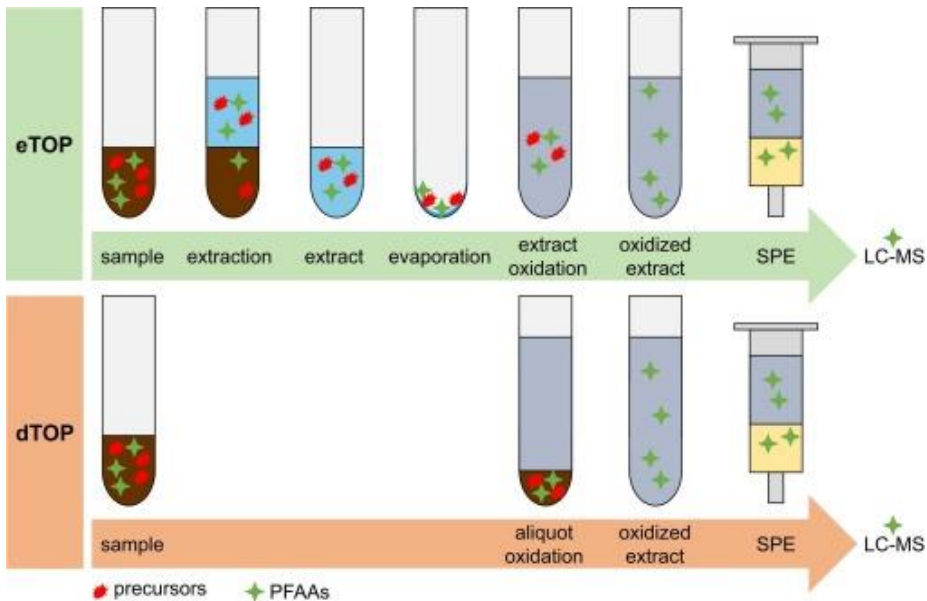


(Houtz EF, Sedlak DL. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. Environ Sci Technol. 2012;46(17):9342-9)



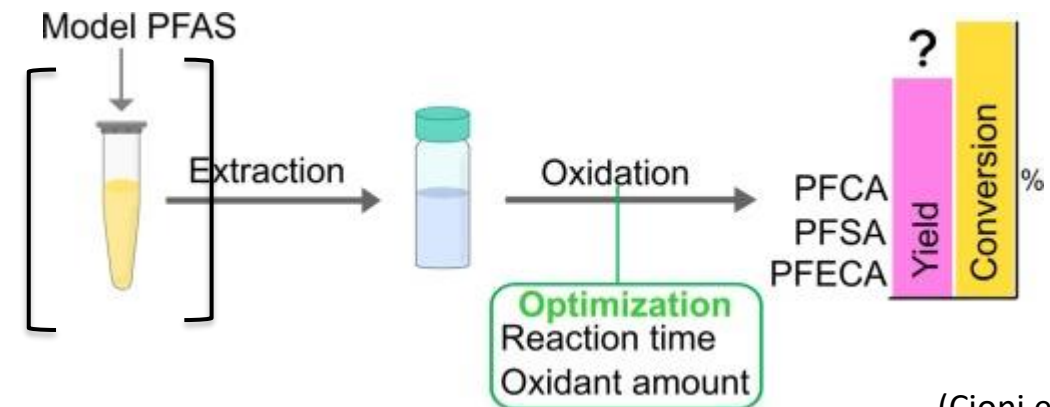
Formés par oxydation de précurseurs





- Nombreuses variantes:
 - Matrices solides: avec ou sans extraction préalable (dTOP),
 - Conditions d'oxydation (UV/H₂O₂, UV/TiO₂, ...)

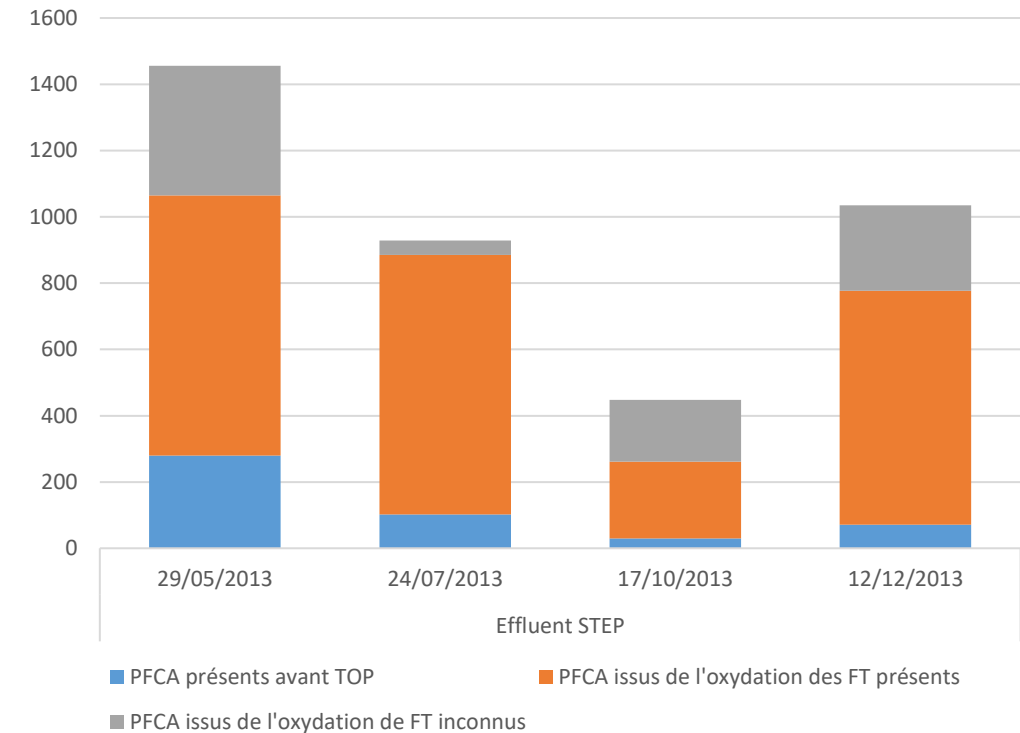
➤ Besoin d'optimisation et de caractérisation : taux de conversion et rendements



(Cioni et al., 2022)

- Spécifique des PFAS (on ne détecte pas de molécules simplement fluorées, ou avec des répartitions d'atomes de fluor ne répondant pas la terminologie définit récemment)
- Même sensibilité que l'approche ciblée conventionnelle par LC/MS-MS
- Utilisable sur une grande variété de matrices
- Evaluée sur de nombreux PFAS
- Ne nécessite pas de matériel spécifique hormis une LC/MS-MS

- Ne reproduit pas les conditions environnementales (les produits d'oxydation obtenus ne sont pas nécessairement ceux issus de processus environnementaux)
- **Ne permet pas de remonter précisément à la structure des PFAS inconnus** révélés, ni de déterminer précisément leur concentration
- **Ne révèle que des PFAS oxydables** par ce principe et dont les **produits d'oxydation sont mesurés** après oxydation
- Nécessite un certain niveau de **QA/QC** pour éviter les **faux négatifs** (quantité d'oxydant adaptée à l'échantillon, témoin d'oxydation, contrôler l'absence de précurseurs résiduels, ...)
- **L'expression des résultats est critique.** Souvent, les PFCA générés par l'oxydation des précurseurs mesurés dans l'échantillon avant oxydation ne sont pas déduits du résultat post-TOP. Cela conduit à maximiser le différentiel pré- vs post-TOP et à envoyer un message biaisé.



- Une méthode qui **ne permet pas de répondre à toutes les questions**, mais qui fait partie de l'arsenal des méthodes disponibles permettant d'aller au-delà de l'analyse ciblée (AOF, NTS, ...)
- Un **besoin de standardisation**, afin de pouvoir inter-comparer les données publiées et fiabiliser les résultats obtenus
- CIL en cours dans le cadre de PARC
 - | Sur des eaux naturelles, de surface et des sols
- Rapport Aquaref prévu pour le 2nd semestre sur la méthode dans les eaux de surface et eaux résiduaires
 - | Recommandations méthodologiques
 - | Recommandations de contrôle qualité
 - | Eléments d'interprétation des résultats
- CIL Aquaref prévue fin 2025/début 2026
 - | Analyse ciblée sur une liste élargie par rapport à la CIL de 2023
 - | Proposition de la méthode TOP, voire AOF en complément

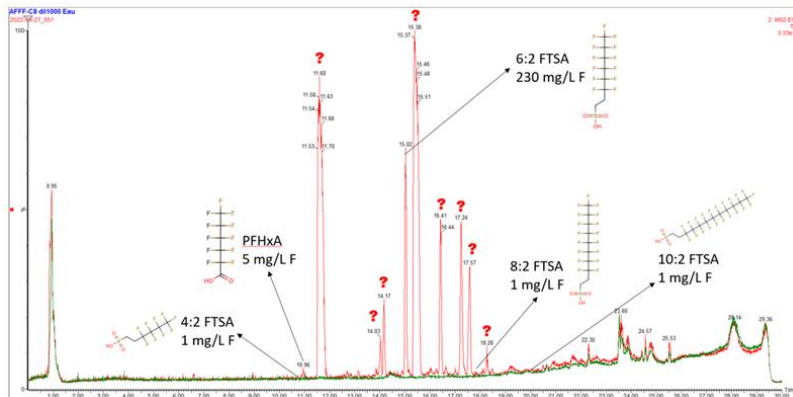
Contacts : benedicte.lepot@ineris.fr / nina.huynh@ineris.fr

Méthodes "non-ciblées"

HRMS – Etude de cas BRGM

Anne Togola (Aquaref – BRGM)

- Une évolution croissante de la connaissance, besoin de hiérarchiser les molécules d'intérêts
- Intérêt récent pour la question de l'impact des AFFF (mousses anti-incendies) : comment identifier les molécules à enjeux ?
- Travaux de R et D (PROMISCES) : caractérisation d'un type de mousse



- Composés déjà mis en évidence sur des sites spécifiques
- Sont ils pertinents à l'échelle nationale ?

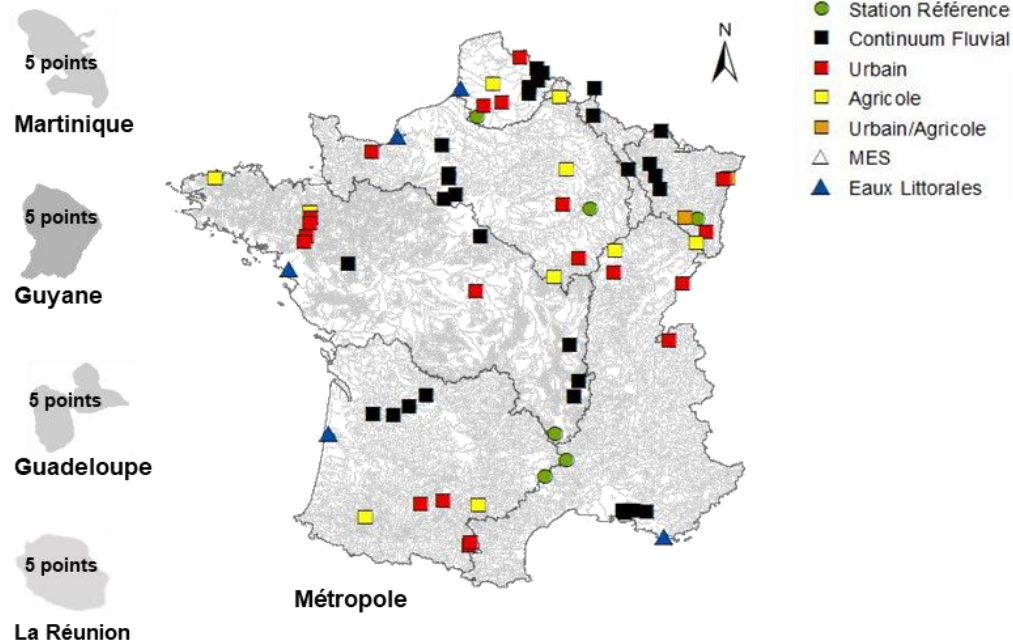
Après recherche biblio

6:2 FTAB; 6:2 FTSAaM
représentent 60% du TOF

EMergents NATionaux 2018 : Analyse non-ciblée

Identifier de nouvelles molécules d'intérêts
Evaluer de nouveaux outils pour la surveillance

■ Sélection des sites



■ Matrice EAU

➔ 85 sites en eaux de surface continentale
7 sites eaux de rejets

□ Analyse par SPE/LC/HRMS et LLE/GC/MS

Validation de la faisabilité (sur les PFAS BDD interne_BRGM)

- Vérification de l'efficacité de la méthode d'extraction (SPE) mise en œuvre en 2018
- Test des performances de la méthode « SPE 2018 » sur les 58 PFAS analysés en routine au laboratoire :

Rendement entre 20 à 60 %

Problématique des blancs ?

Sachant qu'aucune précaution « spécifique PFAS » n'avait été prise, a-t-on des pb de blanc ?

Lors des étapes de traitements des échantillons, le niveau de signal dans les blancs est contrôlé par rapport au niveau rencontré dans les échantillons

Présence dans les blancs terrain de certains PFAS MAIS signaux beaucoup plus faibles que dans les échantillons

Le niveau minimal d'intensité du signal pour qu'une molécule soit considérée comme identifiée a été relevé pour s'affranchir du « bruit de fond »

Injection des standards (2024)

Identification des composés selon les critères de confiance niveaux 1 et 2 (TR, Masse parents/masse fragments)

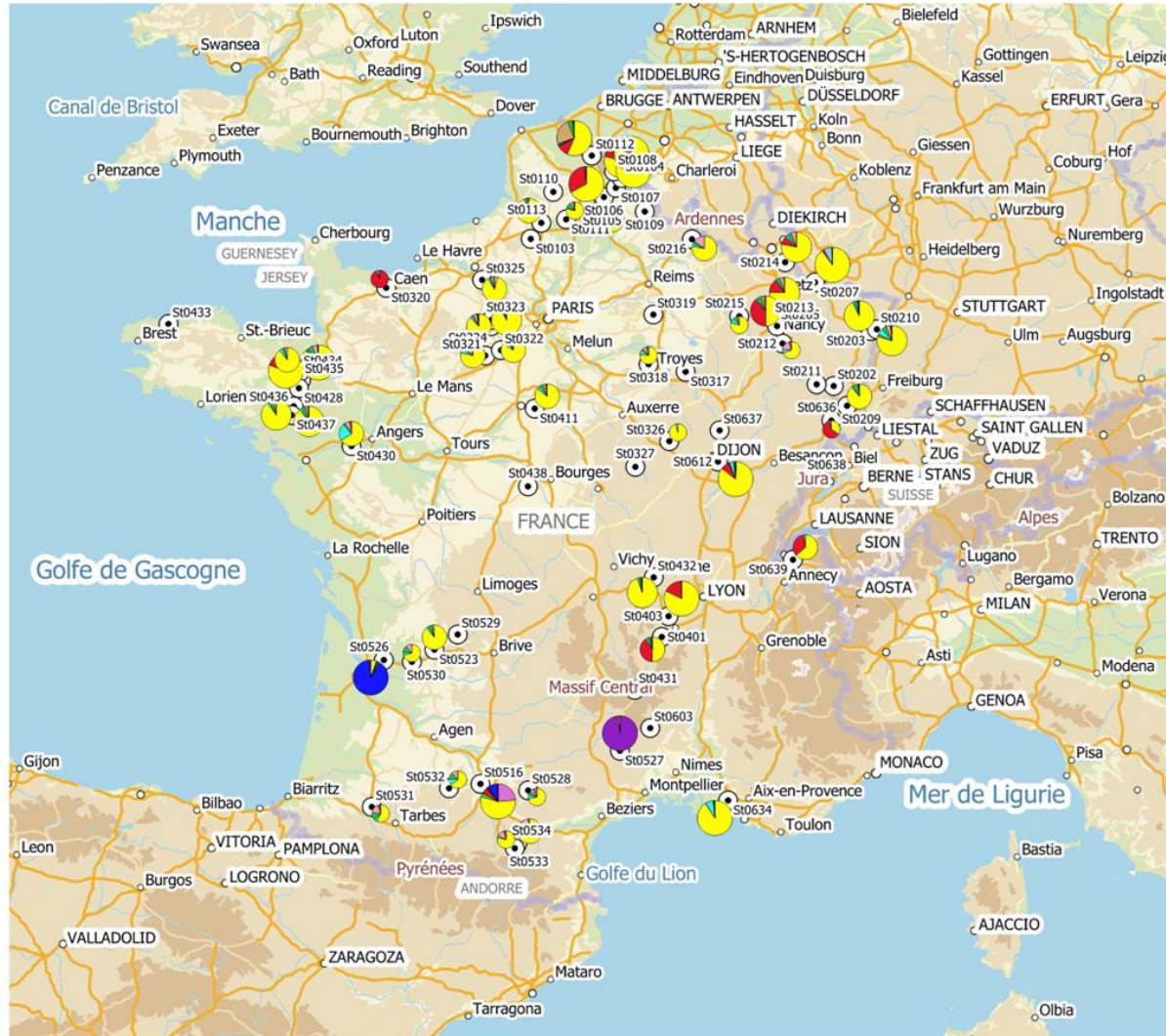
		3:3 FTCA 3:3 Fluorotelomer carboxylic acid	4:2 FTSA 4:2 Fluorotelomer sulfonate	5:3 FTCA 5:3 Fluorotelomer carboxylic acid	6:2 FTAB	6:2 FTAB ESI POS	6:2 FTSA 6:2 Fluorotelomer sulfonate	6:2 FTSAAM // 6:2FTA à corriger dans doc	FBSA Fluorobutane sulfonamide	FHxSA Fluorohexane sulfonamide	FOSA Fluorooctane sulfonamide	FOSAA Perfluorooctane sulfonamide acetic acid	HFPO-DA frag Hexafluoropropylene oxide dimer acid frag source	HPFHpa 7-H-Perfluorooheptanoic acid	MeFBSA	MeFBsAA	MeFOSAA N-methyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	PFBS Perfluorobutanesulphonate	PFECHS Perfluoro-4-ethylcyclohexanesulphonates	PFHps Perfluoroheptanesulphonate	PFHxA Perfluorohexanoic Acid	PFHxS Perfluorohexanesulphonate	PFHxSAm Perfluorohexane sulfonamido amine	PFOA Perfluorooctanoic Acid	PFOS Perfluorooctanesulphonate	PFPeA Perfluoropentanoic Acid	PFPeS Perfluoropentanesulphonate	PFPrS Perfluoropropanesulphonate	Nombre de molécule réponse + par échantillon
M1_Aussonnelle	St0516	2B	1	1	2B	2B	2B	2B	2B	2B	2B							2B	2B	2B	1	2B	2B	2B	1	2B	2B	2B	14
M1_Canal_Roubaix	St0112		2B	1			2B	2B	2B	2B	2B				2B			2B	2B	2B	1	2B			1	2B	2B	2B	13
M1_Vilaine_Rennes	St0435		1	1					2B	2B	2B				2B			2B	2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	12
M1_Escout_Fresnes	St0104		2B	1			2B	2B	2B	2B	2B							2B	2B	2B		2B	2B	1	2B	2B	2B	2B	10
M1_Vilaine_Guichen	St0428		1	1			2B	2B	2B	2B	2B				1			2B	2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	10
BLANC LABO BLANC LABO	#N/A			2B			2B				2B				2B			2B	2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	9
M1_Arc_Berre	St0634		1	1			2B	2B	2B	2B	2B							2B	2B	2B	1	2B	2B		2B	2B	2B	2B	9
M1_Ouche	St0612	2B	1	1					2B	2B	2B							2B	2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	9
M1_Rosselle	St0207		1	1			2B						1					2B	2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	9
M1_Escout_Eswars	St0106		1	1			2B											2B	2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	8
M1_Escout_Maing	St0107		1	1			2B											2B	2B	2B		2B	2B	1	2B	2B	2B	2B	8
M1_Escout_Mortagne	St0108		1	1			2B	2B	2B	2B	2B								2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	7
M1_Eure_Croth	St0323		1	1														2B	2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	7
M1_Eure_Lery	St0325	1	1	1														2B	2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	7
M1_Eure_Montreuil	St0324		1	1														2B	2B	2B		2B	2B		2B	2B	2B	2B	7

Pour chaque station /campagne :
Quelles molécule ont été identifiées
Nombre de molécule

Composés	Fréquence (86 analyses)
6:2 FTAB (ESI POS)	74%
6:2 FTAB (NEG)	29%
PFBS Perfluorobutanesulphonate	72%
PFHxS Perfluorohexanesulphonate	70%
PFOS Perfluorooctanesulfonate	65%
PFPeS Perfluoropentanesulphonate	56%
PFPrS Perfluoropropanesulphonate	21%
6:2 FTSaAM (ESI POS)	20%
MeFBSAA	16%
FBSA Fluorobutane sulfonamide	12%
PFHps Perfluoroheptanesulphonate	9%
FHxSA Fluorohexane sulfonamide	5%
5:3 FTCA 5:3 Fluorotelomer carboxylic acid	3%
6:2 FTSA 6:2 Fluorotelomer sulfonate	3%
4:2 FTSA 4:2 Fluorotelomer sulfonate	2%
FOSA Fluorooctane sulfonamide	2%
PFECHS Perfluoro-4-ethylcyclohexanesulfonates	2%
PFOA Perfluorooctanoic Acid	2%
3:3 FTCA 3:3 Fluorotelomer carboxylic acid	1%
HFPO-DA Hexafluoropropylene oxide dimer acid f	1%
HPFHpA 7-H-Perfluoroheptanoic acid	1%
PFHxA Perfluorohexanoic Acid	1%

A l'échelle nationale : quelles sont les molécules les plus fréquemment retrouvées ?

6 :2 FTAB !!



- NTS-EMNAT
- 3:3 FTCA
- 4:2 FTSA
- 5:3 FTCA
- 6:2 FTAB
- 6:2 FTSA
- 6:2 FTSaAm
- FBSA
- FHxSA
- FOSA
- HFPO-DA
- HPFHpA
- MeFBsAA
- PFBS
- PFECHS
- PFHps
- PFHxA
- PFHxS
- PFOA
- PFOS
- PFPeS
- PFPrS



A l'échelle nationale

Profils très nettement dominés par le 6 :2 FTAB, fréquemment associé au 6 :2 FTS et 6:2 FTSaAm

6 :2 FTAB et 6 :2 FTS ajoutés dans les prochaines campagnes (déchets, eaux usées ?)

Absence de standard pour le 6:2 FTSaAm
= non inclus dans la surveillance

- Un exemple de l'apport des analyses non ciblées
- Besoin de s'entourer de précautions sur les analyses retrospectives
- Mais permet de « gagner du temps » et de rationaliser la surveillance

- De nouveaux travaux en cours
 - | Caractérisation des émulseurs (est ce que 6 :2 FTAB :2 FTSAaM sont représentatifs de tous les AFFF ?)
 - | Identification de produits de dégradation du 6 :2 FTAB ?
 - |

Méthodes "non-ciblées"

Retours d'expériences et comparaison de méthodes

Anne Togola (Aquaref – BRGM)

Nina Huynh (Aquaref – Ineris)

Face aux différentes méthodes d'analyses existantes :

Comment répondre aux différents besoins :

« Total PFAS », Composés « C9-C11 et dérivés » dont le périmètre exact n'est pas déterminé ?

Discussion autour du paramètre « Total-PFAS » pour l'EDCH (non retenu pour la France)

Difficulté de valider des performances sur une liste non déterminé de composés

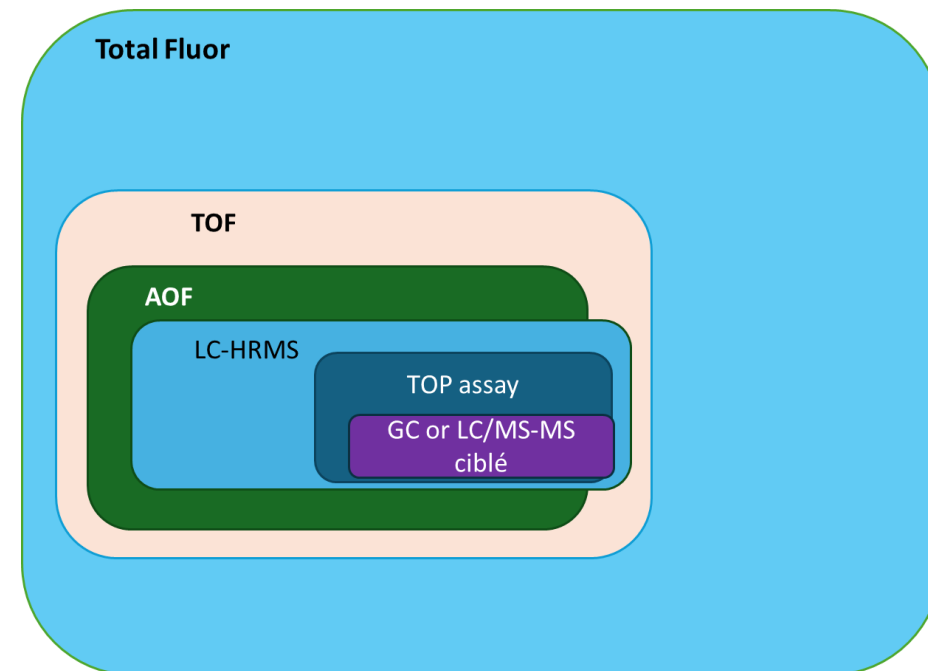
AOF : ne permet pas d'atteindre les performance (0.5 µg/L) et n'intègre pas tous les PFAS (USC-PFAS notamment)

TOP assay : certains PFAS non oxydables et difficultés de caractériser la méthode

NTS : pas de cadrage méthodologique, quid de la quantification ??

NOTE AQUAREF en 2023 pour alerter sur ces difficultés

+ différentes actions pour mettre en évidence les avantages et les limites des différentes méthodologies



Contexte

- **Arrêté ministériel du 20/06/2023** relatif à l'analyse des substances per- et polyfluoroalkylées dans les rejets aqueux des installations classées pour la protection de l'environnement relevant du régime de l'autorisation
 - | **Estimation de la quantité totale de substances PFAS** présente, en équivalent fluorure, par l'utilisation de la méthode indiciaire par adsorption du fluor organique (**AOF**)
 - | Analyse ciblée de 20 substances obligatoires
 - | Recherche et analyse de toute autre substance PFAS mentionnée par l'exploitant, avec, 8 composés complémentaires donnés à titre indicatif
- Objectifs :
 1. Comparer, pour une **même approche analytique, différents laboratoires**
 - Permettre d'avoir une vision plus précise d'une potentielle **harmonisation** des méthodes et de la **comparabilité** des laboratoires entre eux
 2. Comparer les résultats des **différentes approches**
 - Permettre d'apporter une vision plus précise sur la **complémentarité** des différentes méthodes

• Stratégie :

1. Sélection d'au **moins 3 laboratoires différents** pour chacune des méthodes d'intérêt (ciblé sur au minimum les 20 composés obligatoires de la directive rejets ICPE, AOF et TOP), avec au moins **1 laboratoire appliquant toutes les méthodes**
2. Envoi de 5 échantillons de **rejets STEU** et 5 échantillons de **rejets ICPE** à chaque laboratoire

	Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo 4	Labo 5	Labo 6
Ciblé	X	X	X		X	X
TOP		X	X		X	X
AOF			X	X		X

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

Analyse de PFAS : comparaison de méthodes ciblées et indiciaires

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.

Janvier 2025

Observations générales

Analyse ciblée

- Différentes méthodes :
 - | « Injection directe »
 - | SPE
- Différentes listes :
 - | Entre 20 et 56 composés individuels rendus
- Différentes LQ :
 - | Entre 0,1 et 100 ng/L suivant les laboratoires et les composés
- Maîtrise des laboratoires :
 - | Peu de variabilité entre les résultats

TOP

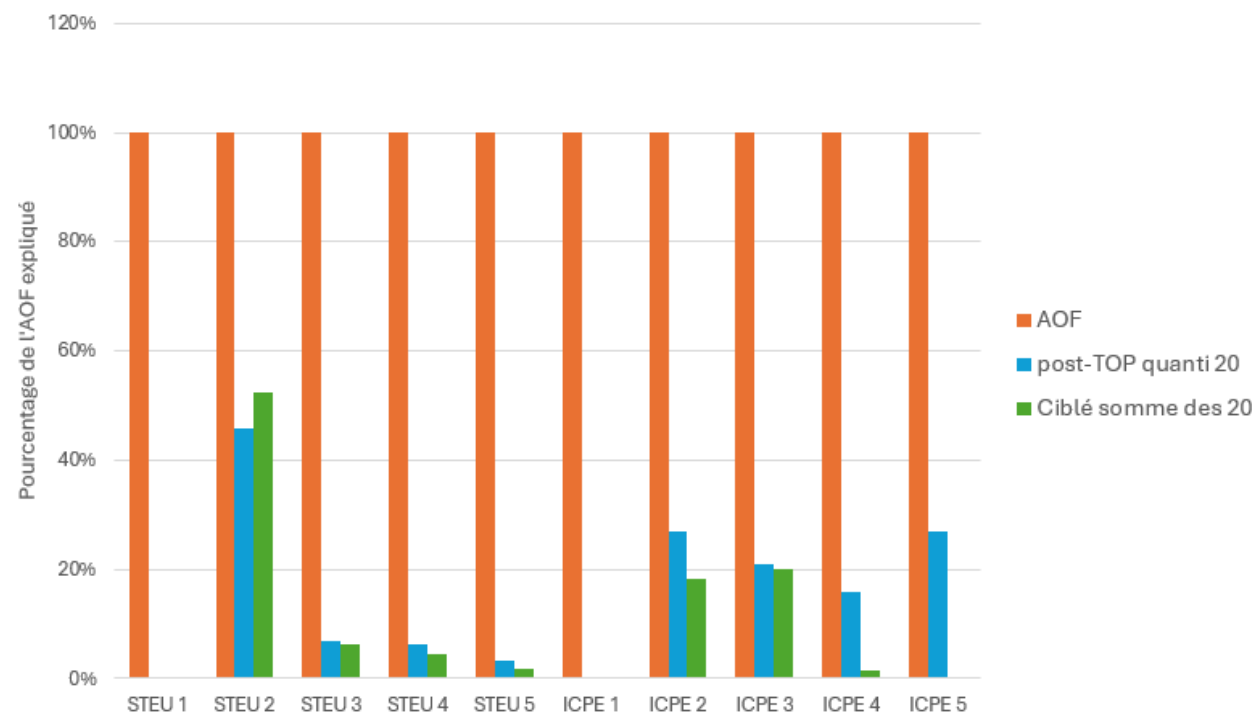
- Différentes listes :
 - | Avant oxydation : entre 35 et 56 composés analysés
 - | Après oxydation entre 14 et 56 composés analysés
- Peu d'informations sur la méthode appliquée

AOF

- Résultats cohérents entre les différents laboratoires
- Quelques déviations sur les pratiques encore observées
- Pas de lien direct observé entre la variabilité de la mesure AOF et la mesure de paramètres globaux (e.g., F⁻, COT, MES...)

Comparaison sur la base des 20 PFAS obligatoires de l'AM

ngF/L	Ciblé n = 5	Post TOP n = 4	AOF n = 3
STEU 1	29 (±9)	56 (±25)	16 100 (±6 126)
STEU 2	1 736 (±134)	1 510 (±260)	3 300 (±436)
STEU 3	268 (±90)	292 (±112)	4 300
STEU 4	135 (±24)	186 (±76)	3 000 (±1 054)
STEU 5	106 (±20)	180 (±62)	5 433 (±2 650)
ICPE 1	1 (±1)	25 (±30)	11 400
ICPE 2	2 203 (±205)	3 234 (±1282)	11 950 (±9 829)
ICPE 3	889 (±103)	747 (±37)	3 550 (±1 768)
ICPE 4	3 045 (±365)	32 400 (±9 364)	204 500 (±60 800)
ICPE 5	24 700 (±644)	404 600 (±142 000)	1 510 000 (±301 000)



Ciblé > TOP : incertitudes
Ciblé < TOP : présence de précurseurs
TOP > AOF : présence de non-adsorbables
TOP < AOF : présence de non-oxydables

Analyse ciblée

- Nombre de composés proposé par laboratoire variable, avec de packs d'analyse
- LQ très dispersées pour la matrice eau résiduaire, mais toujours en accord avec exigences (i.e., < 100 ng/L)
- Accréditation détenue généralement pour 10 à 20 composés



TOP

- Grande variabilité observée sur les pratiques (e.g., nombre de composés quantifié sans ou avec oxydation, mode de calcul...)
- Résultats difficilement comparables de manière directe. Dispersion observée mais possible de dégager des tendances communes
- Bilan pas toujours bouclé : nécessité d'approfondir par analyse de US-PFAS ou meilleure prise en compte du biais analytique



AOF

- Résultats cohérents entre les différents laboratoires
- Quelques déviations sur les pratiques encore observées
- Pas de lien direct observé entre la variabilité de la mesure AOF et la mesure de paramètres globaux (e.g., F⁻, COT, MES...)



Suite de l'action en 2025/2026 : approfondissement de la compréhension des différences entre méthode par mesures complémentaires

Méthodes "non-ciblées"

Retours d'expériences et comparaison de méthodes

Xavier Dauchy (ANSES - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy)

Le contexte

- Site industriel produisant depuis 1996 une trentaine de produits fluorés (imperméabilisants, ingrédients d'émulseurs anti-incendie et de traitement de surfaces)
- Site repéré dès 2010 suite à la campagne nationale PFAS DGS/ANSES ([rap0511-2.pdf](#))

Science of the Total Environment 576 (2017) 549–558



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility



Xavier Dauchy *, Virginie Boiteux, Cristina Bach, Adeline Colin, Jessica Hemard, Christophe Rosin, Jean-François Munoz

ANSES, Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department, 40 rue Lionnois, 54000 Nancy, France

Bull Environ Contam Toxicol (2012) 89:531–536
DOI 10.1007/s00128-012-0705-9

Relationship Between Industrial Discharges and Contamination of Raw Water Resources by Perfluorinated Compounds: Part II: Case Study of a Fluorotelomer Polymer Manufacturing Plant

Xavier Dauchy • Virginie Boiteux • Christophe Rosin •
Xavier Dauchy • Virginie Boiteux • Christophe Rosin

Manufacturing Plant

Stratégie de surveillance mises en œuvre

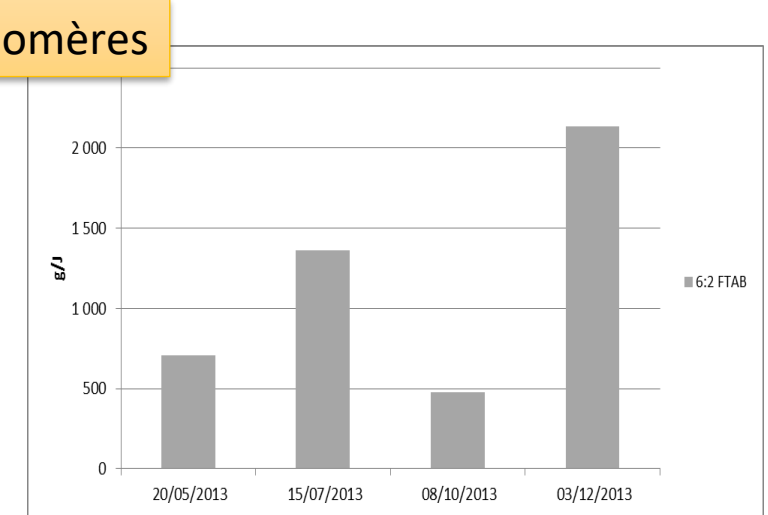
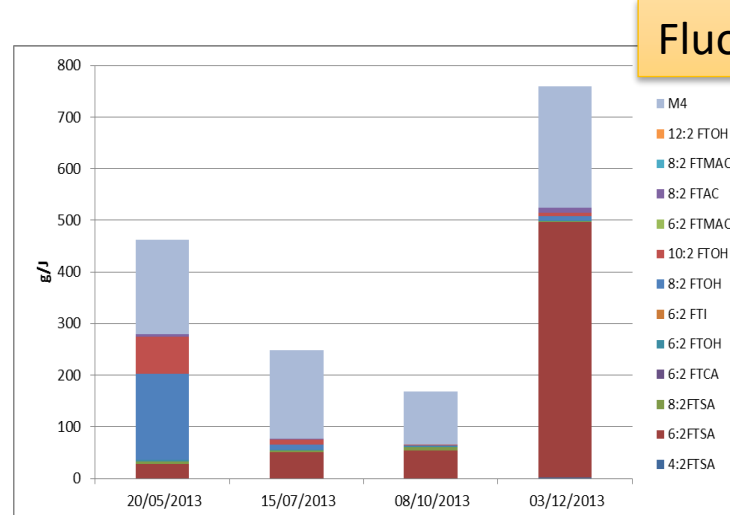
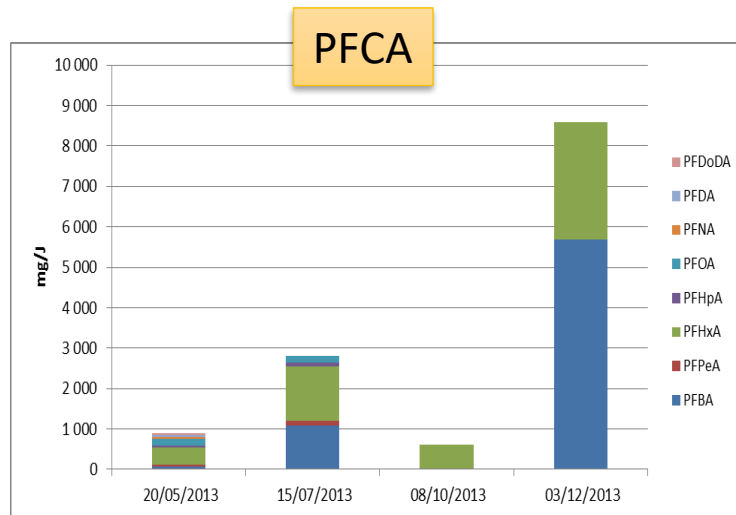
- Etude menée 2013 (4 campagnes) : effluent brut industriel, STEP et rejet au milieu

3 approches méthodologiques mises en œuvre

- Ciblée pour 51 PFAS par LC et GC/MSMS
- TOP essai (réalisé selon la procédure d'Houtz et Sedlak 2012, mais avec des doses d'oxydant adaptées aux échantillons)
- AOF (sous-traité (TZW, Karlsruhe, Allemagne)

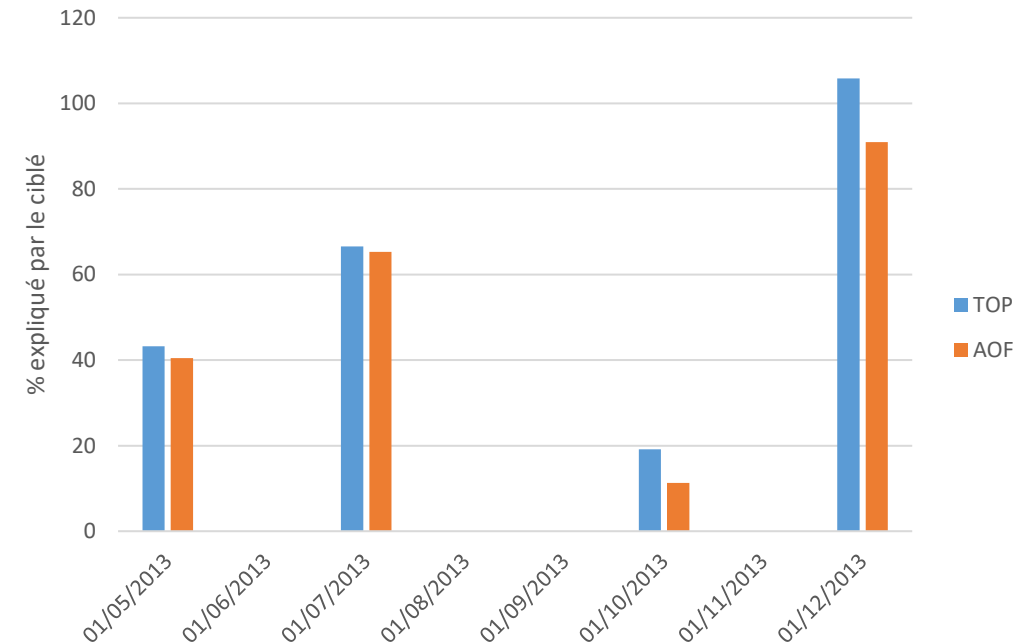
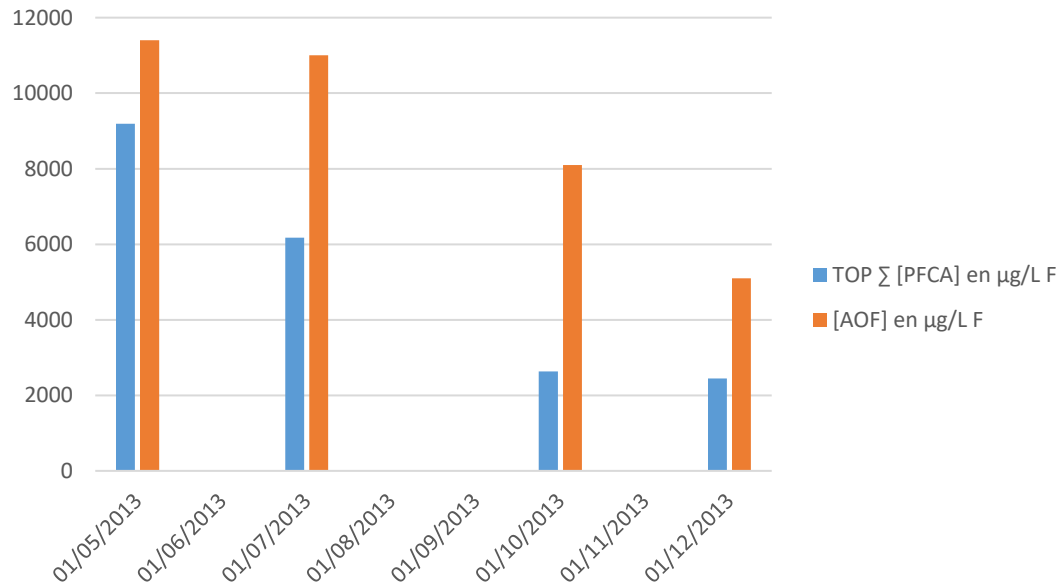
Les résultats en ciblé (effluent brut)

- Un seul PFCA (PFHxA) systématiquement détecté au cours des 4 campagnes alors que cela a été le cas pour plusieurs fluorotélomères (6:2 et 8:2 FTSA, 6:2 FTI, 6:2 FTAB, M4, 6:2, 8:2 et 10:2 FTOH)
- 6:2FTAB >> autres fluorotélomères > PFCA
- Flux massiques (mg/J (PFCA) ou g/J) très variables d'une campagne à l'autre



Résultats analyses par TOP essai et AOF (effluent brut)

Valeur brute



➤ Evolution assez similaire TOP vs AOF au cours du temps

- % expliqué par le ciblé assez similaire entre AOF et TOP
- % expliqué très variable suivant les campagnes

Pourquoi les % expliqués sont assez similaires alors qu'il y a des différences importantes sur valeurs brutes ?

Pourquoi les % expliqués sont assez similaires pour AOF/TOP alors qu'il y a des différences importantes sur valeurs brutes ?

Quelques hypothèses

TOP essai

exclusivement des PFAS (en l'occurrence des produits d'oxydation de type PFCA) qu'on sait qu'on sait quantifier a priori avec exactitude, même si R% molaire de conversion n'est pas de 100% après oxydation, l'erreur est compensée car on ne mesure que post-TOP.

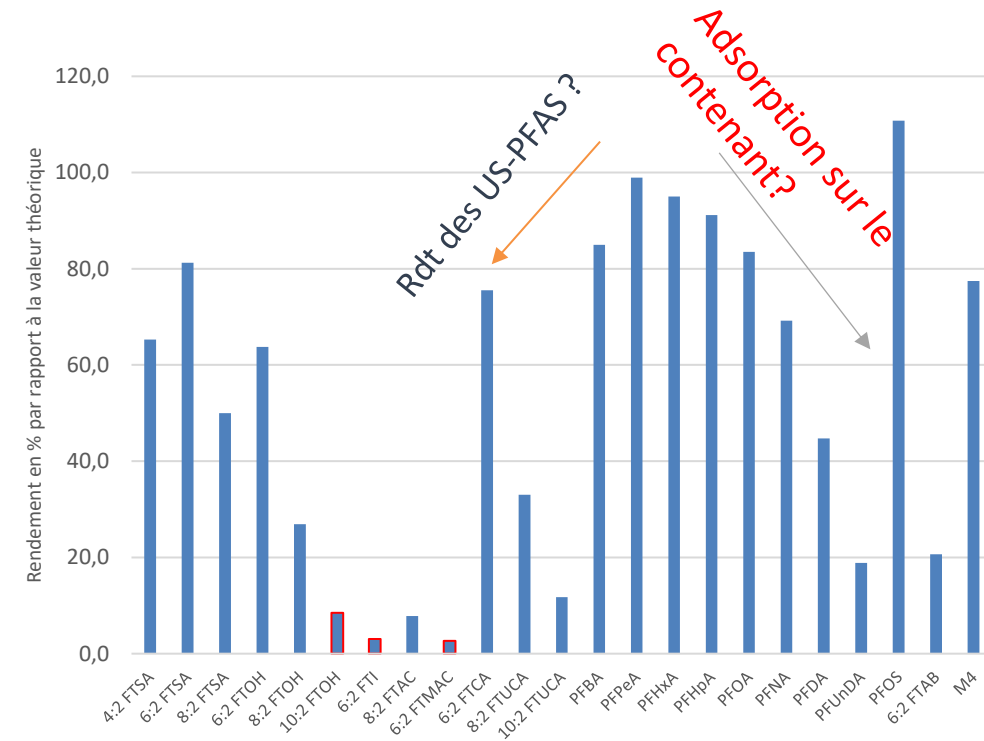
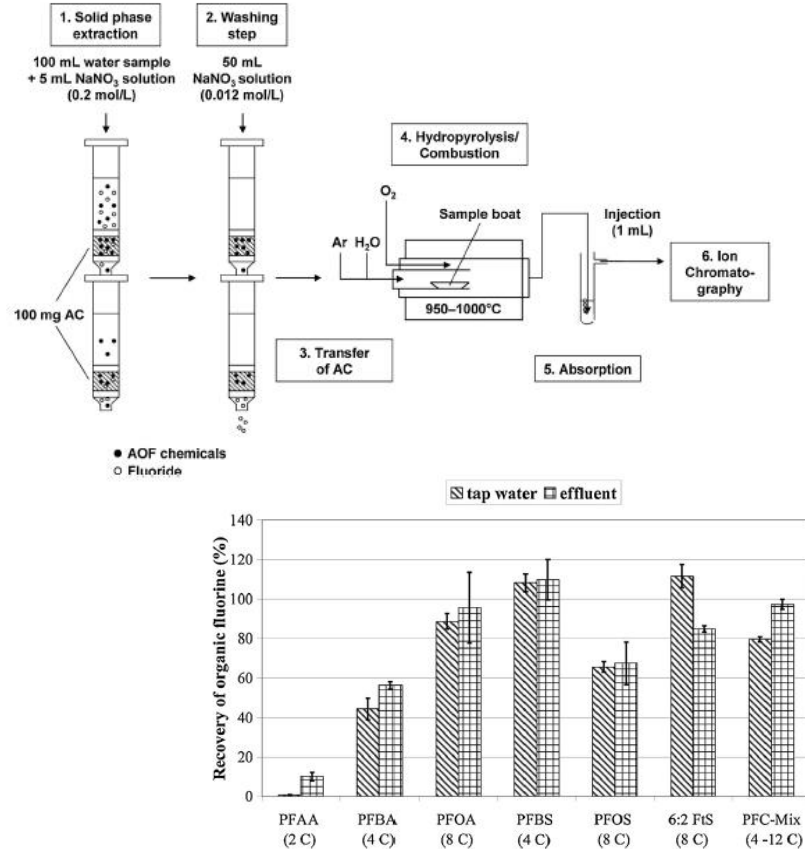
AOF

Fluor organique, mais par forcément des PFAS, voire des PFAS non oxydables au TOP (fluoropolymères etc.).

Enjeu de la « fuite » du support avant oxydation

➤ Si on connaît bien les rendements des deux méthodes les % expliqués vont s'aligner

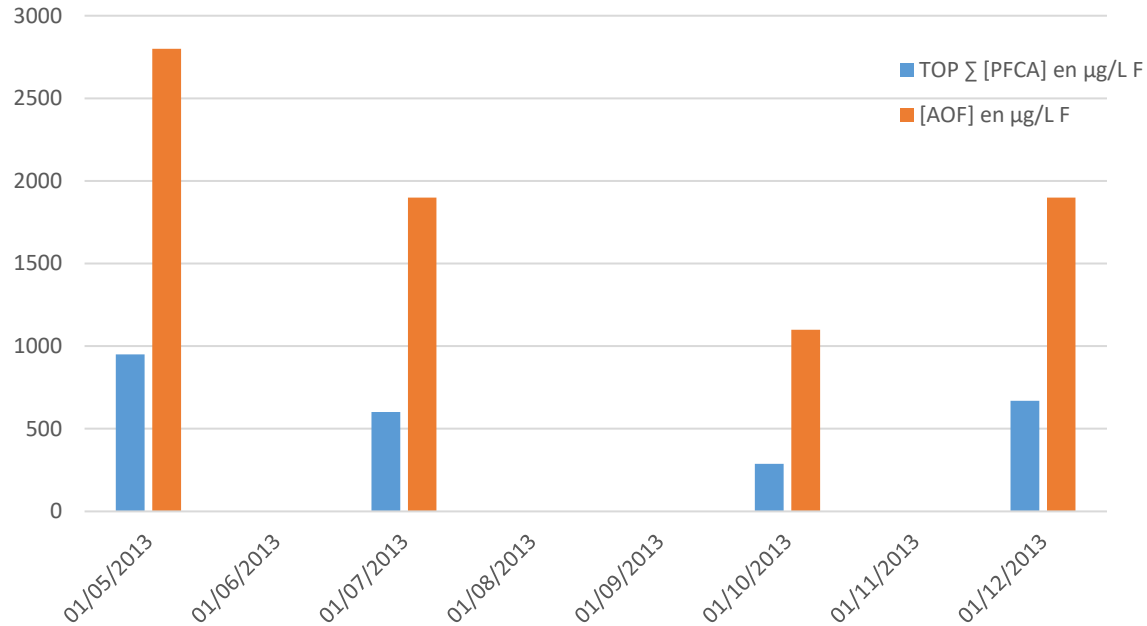
De l'importance de déterminer les rendements en AOF



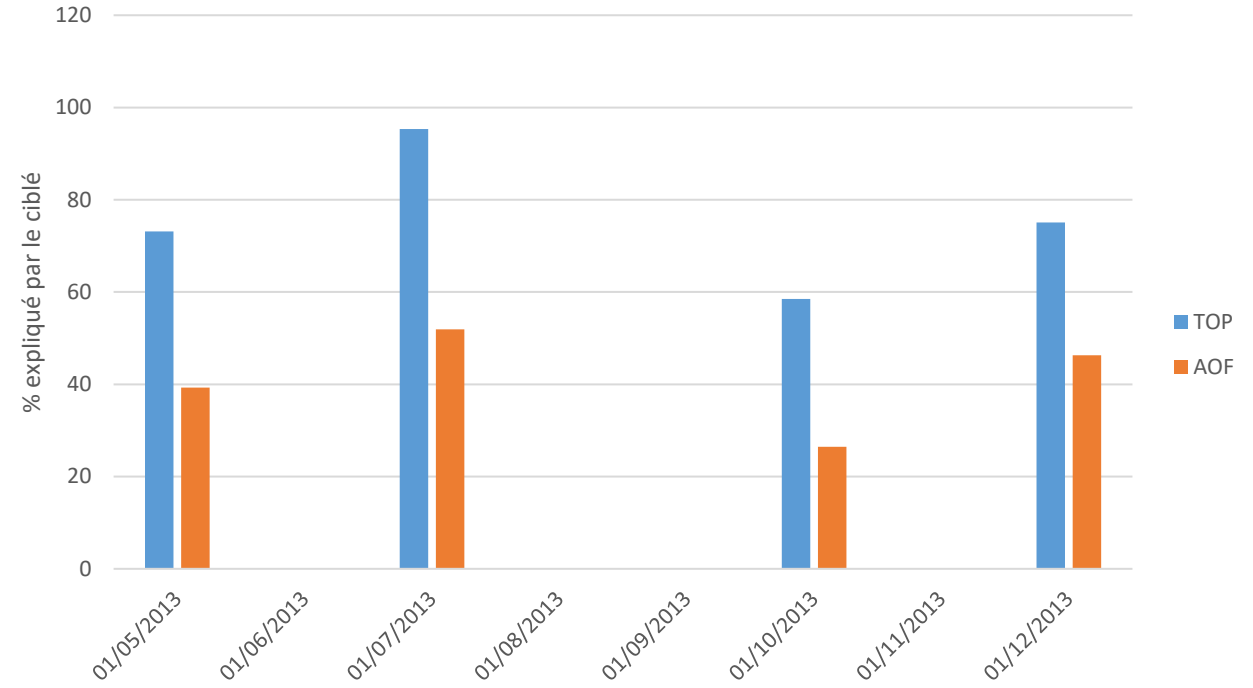
A. Wagner et al. / J. Chromatogr. A 1295 (2013) 82–89

Résultats analyses par TOP essai et AOF (rejet STEP)

Valeur brute



➤ Evolution assez similaire TOP vs AOF au cours du temps



- % expliqué TOP > % expliqué AOF
- % expliqué effluent > % expliqué eau brute
- AOF capte des molécules fluorées inconnues non PFAS ou des PFAS pas oxydables au TOP
- effet dilution avec d'autres effluents

Messages clés

- AOF et TOP ne se recouvrent pas forcément, l'AOF pouvant prendre en compte des composés fluorés qui ne s'oxydent pas au TOP (fragments de polymère fluorés ?)
- L'étape d'adsorption de l'AOF induit de fait des pertes potentielles de PFAS qui s'oxydent au TOP
- Ne pas généraliser les résultats obtenus sur ce site spécifique