



Plan mondial de surveillance des polluants organiques persistants

Protocole 4

Analyse des PFAS dans l'eau pour le Plan Mondial de Suivi de la Convention de Stockholm

Mise en Place et Recommandations pour le Suivi

April 2015



Analyse des PFAS dans l'eau pour le Plan Mondial de Suivi de la Convention de Stockholm

Mise en place et Recommandations pour le Suivi

Jana Weiss, Jacob de Boer, Urs Berger, Derek Muir, Ting Ruan,
Alejandra Torres, Foppe Smedes, Branislav Vrana, Fabrice Clavien,
Heidelore Fiedler

Service Substances Chimiques
Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE)
Economie Division

Genève

Avril 2015

Le présent document est élaboré par un groupe d'experts du projet PNUE/FEM "Mise en place d'Outils et Méthodes pour Inclure les Neufs Nouveaux Polluants Organiques Persistants (POPs) dans le Plan Mondial de Suivi", GEF-FEM 4B97

Analyse des PFAS dans l'eau pour le Plan Mondial de Suivi de la Convention de Stockholm

Table des Matières

Table des Matières.....	i
Index des Figures	ii
Liste des acronymes et abréviations.....	iii
Personnes ayant contribué à l'élaboration du document d'orientations	iv
1 INTRODUCTION.....	1
1.1 La Convention de Stockholm et le Plan Mondial de Suivi	1
1.2 Les PFOSs dans la colonne d'eau.....	2
2 COMPOSÉS À ANALYSER.....	5
2.1 Identité chimique du PFOS	5
2.2 Autres composés de PFOS associés.....	7
3 MISE EN PLACE D'UN PLAN DE SUIVI	8
3.1 Considérations générales.....	8
3.2 Objectifs du suivi	9
4 CONSIDERATIONS LIEES A L'ECHANTILLONNAGE ET DIRECTIVES.....	10
4.1 Lieu d'échantillonnage et matrices	10
4.2 Fréquence.....	12
4.3 Matériel d'échantillonnage et méthode	13
4.4 Logistique et compte-rendu.....	16
5 ANALYSES.....	17
5.1 Pré-traitement.....	17
5.2 Extraction	18
5.3 Analyse chimique	18
5.3.1 Isomères linéaire et ramifiés	19
5.3.2 Contrôle de qualité	20
6 EVALUATIONS INTERLABORATOIRES	21
7 AUTRES CONSIDÉRATIONS	24
8 RÉFÉRENCES.....	25
ANNEXE 1 – RECOMMANDATIONS POUR LE SUIVI DU PFOS DANS L'EAU.....	30
ANNEXE 2 – DEUX RESULTATS D'ETUDES INTERLABORATOIRES ET METHODOLOGIE ANALYTIQUE RECOMMANDEE POUR LA DETERMINATION DE PFOS DANS DES ECHANTILLONS D'EAU	32

Index des Tableaux

Tableau 1: Normes de qualité environnementale (NQE) européennes du PFOS dans les eaux de surface ($\mu\text{g/l}$ d'eau) et dans la biote ($\mu\text{g/kg}$ poids humide (ww sigle anglais)) relevées dans une directive de l'UE récemment adoptée (Directive 2013/39/EU [12]). Les eaux intérieures de surface incluent les rivières, les lacs et les plans d'eaux artificiels ou modifiés associés, ainsi que toute autre étendue d'eau, transnationale, côtière ou territoriale.	3
Tableau 2: Plages de concentration en PFOS (ng/L d'eau) signalées dans des études récemment effectuées à travers le monde.	4
Tableau 3: Isomères structuraux de PFOS généralement identifiés dans les mélanges techniques	6
Tableau 4: Recommandations sur la fréquence de prélèvement d'après l'OMS [47]	12
Table 5: Avantages (+) et inconvénients (-) de l'échantillonnage direct ou passif concernant les PFASs dans l'eau (\sim = pas de différence)	14
Tableau 6. Rapport masse sur charge (m/z) des ions précurseurs et des ions-filles du PFOS et étalon-interne.	19

Index des Figures

Figure 1: Formules moléculaires du PFOS linéaire et de quelques isomères ramifiés de PFOS	6
Figure 2: Formules développées des sulfonamides et des sulfonamidoéthanolés associés du PFOS.	7
Figure 3: Etapes associées à la mise en place d'un plan de suivi	9
Figure 4: Le chromatogramme des PFOS linéaires et ramifiés.....	20

Liste des acronymes et abréviations

COP	Conférence des Parties (pour la Convention de Stockholm)
EtFOSA	Ethyl-perfluorooctane sulfonamide
FEM	Fond pour l'Environnement Mondial (GEF sigle anglais)
FOSA	Perfluorooctanesulfonamide
FOSE	Perfluorooctanesulfonamidoéthanol
GMP	Plan Mondial de Suivi (pour les Polluants Organiques Persistants)-Sigle anglais
GMP DWH	Data Warehouse du Plan Mondial de Suivi pour les Polluants Organiques Persistants
LC-MS/MS	Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse
MeFOSA	Méthyl-perfluorooctanesulfonamide
NQE	Normes de qualité environnementale
PFASs	Substances Per- et polyfluoroalkylées
PFOS	Acide Perfluorooctanesulfonique
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
PON	Procédures Opératoires Normalisées
POP	Polluants organiques persistants
POSF	Fluorure de perfluorooctanesulfonyle
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
TSS	Matière en Suspension (sigle anglais)
WWTP	Station d'épuration d'eau usées (sigle anglais)

Personnes ayant contribué à l'élaboration du document d'orientations

Dr. Heide Lore Fiedler et Fabrice Clavien, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, DTIE, Service Substances Chimiques, PNUÉ, Châtelaine-Geneva, Suisse

Dr. Jacob de Boer et Dr. Jana Weiss, Institut pour les Etudes Environnementales (IVM), VU Université, Amsterdam, Pays-Bas

Dr. Derek Muir, Environment Canada, Burlington, Canada

Dr. Nobuyoshi Yamashita et Dr. Eriko Yamazaki, Research Institute for Environmental Management Technology, Ibaraki, Japon

Dr. Urs Berger, Département de Chimie Analytique, Centre Helmholtz pour la Recherche Environnementale – UFZ, Leipzig, Allemagne

Dr. Jiang Guibin et Dr. Ting Ruan, Centre de Recherche pour les Sciences Eco-Environnementales, Académie Chinoise des Sciences, Beijing, Chine

Dr. William Aalbersberg et Shalvin Raj, Institut des Sciences Appliquées, University of South Pacific, Suva, Fiji

Dr. Vincent Odongo Madadi, Département de Chimie, University of Nairobi, Kenya

Alejandra Torre, Laboratorio Tecnológico del Uruguay LATU, Montevideo, Uruguay

Dr. Yasuyuki Shibata, National Institute for Environmental Studies, Ibaraki, Japon

Dr. Bert van Bavel, MTM Research Centre, Örebro University, Suède

Dr. Esteban Abad Holgado, Département de Chimie Environnementale, Institut d'Analyse Environnementale et de Recherches sur l'Eau (IDÆA-CSIC), Barcelone, Espagne

Dr. Christian Bogdala et Dr. Martin Scheringer, ETH Zurich, Suisse

Dr. Foppe Smedes et Dr. Branislav Vrana, RECETOX Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Masaryk University, Brno, République Tchèque

1 INTRODUCTION

Avec sa décision SC-4/31 pour évaluer l'efficacité du Plan Mondial de Suivi (GMP), la Conférence des Parties de la Convention de Stockholm, lors de sa quatrième réunion en 2009 a requis, entre autres, la mise à jour du document de référence du GMP avec l'ajout de nouveaux chapitres concernant : la propagation à longue distance, la mise en banque des échantillons et la portée d'un inventaire méthodique de nouvelles substances chimiques dans les annexes de la Convention. Au cours de cette même réunion, la décision SC-4/17 inscrit l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS), ses sels et le fluorure de perfluorooctanesulfonyle à l'annexe B de la Convention.

L'ajout de nouvelles substances à la liste des polluants organiques persistants (POPs) implique la mise à jour et le développement de directives pertinentes, concernant, par exemple, le suivi des POPs dans le cadre de l'évaluation d'efficacité. Afin de faciliter ce travail, le Service Substances Chimiques du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a réalisé le projet 'Mise en place d'Outils et Méthodes pour Inclure les Neufs Nouveaux Polluants Organiques Persistants (POPs) dans le Plan Mondial de Suivi (GMP)', projet mis en œuvre de 2011 à 2015, et financé par le Fonds pour l'Environnement Mondial (FEM). L'objectif de ce projet était de mettre à jour les directives du Plan Mondial de Suivi des POPs en préconisant des méthodes analytiques pour l'étude des nouveaux POPs répertoriés. De plus, il était recommandé d'inclure les eaux de surface comme matrice supplémentaire des PFOS. La pertinence de ces matrices découle de ce qui suit : l'air et l'eau reçoivent les émissions de POPs depuis la source et les propagent tout autour de la planète; le lait ou le sang humains caractérisent l'exposition humaine à un stade significatif.

La décision SC-6/23, lors de la sixième réunion de la Conférence des Parties, a favorablement accueilli les orientations mises à jour du GMP et encouragé les parties à appliquer le document afin d'évaluer l'efficacité de la mission du GMP [1]. Lors de la septième réunion de la Conférence des Parties, un document de référence actualisé fut adopté [2].

L'objectif de ce document est de proposer une vue d'ensemble des enjeux liés à l'analyse des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS), en se concentrant sur les PFOS dans la colonne d'eau, et d'établir une ligne directrice pour les programmes de suivi internationaux dans le cadre du GMP de la Convention de Stockholm.

1.1 La Convention de Stockholm et le Plan Mondial de Suivi

La Convention de Stockholm sur les POPs a été adoptée en 2001, incluant douze POPs initiaux pouvant potentiellement nuire à la santé humaine et à l'environnement. On distingue trois catégories : les pesticides, les substances chimiques industrielles et les POPs produits involontairement (<http://chm.pops.int/>). En 2009, un ensemble de neuf POPs est ajouté aux annexes de la Convention; furent ajoutés par la suite l'endosulfan en 2011, puis l'hexabromocyclododécane ses isomères apparentés en 2013. Dans le cadre de la Convention, les POPs sont, du point de vue de la réglementation, référencés dans trois annexes. L'annexe A est consacrée à "l'élimination", l'annexe B à "la restriction" et l'annexe C à "la production non intentionnelle".

L'article 16 de la Convention de Stockholm précise que l'efficacité de la Convention doit être évaluée quatre ans après sa date d'entrée en vigueur, puis de façon régulière (tous les six ans d'après la décision

SC-4/32 de la Conférence des Parties [COP]). Le contrôle d'efficacité comprend le suivi de la présence de POPs dans l'environnement et le corps humain ainsi que leur propagation régionale et mondiale. Elle comprend également l'élaboration d'un rapport d'évaluation régional et un rapport mondial (pour information, voir [3] et SC-6/22).

Le GMP se concentre sur la production de résultats de haute qualité concernant les milieux essentiels étudiés par le GMP, *i.e.*, l'air ambiant, le lait maternel ou le sang humain pour les douze POPs initiaux. Dès lors que de nouveaux POPs sont listés dans les annexes A, B ou C, le document de référence doit être amendé en vue d'inclure les POPs fraîchement répertoriés et de leur assigner une matrice principale.

Lors de la quatrième réunion de la Conférence des Parties de la Convention Stockholm, l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS), ses sels et le fluorure de perfluorooctanesulfonyl sont inscrits à l'annexe B de la Convention à travers la décision SC-4/17. Le PFOS, tout comme le PFOA (acide perfluorooctanoïque, non-inscrit dans la convention), font partie de la catégorie des acides perfluoroalkylés (PFAAs), qui appartiennent eux-mêmes à la famille des substances per- et polyfluoroalkylées (PFASs).

En milieu aqueux, les sels de PFOS se séparent, libérant des anions PFOS et des contre-cations, alors que le PFOS est facilement hydrolysé en anion PFOS. Par conséquent, parmi les substances chimiques recensées dans le cadre de la Convention, seul le PFOS est normalement présent et son suivi est recommandé dans les matrices principales, *i.e.*, l'air ambiant et le lait maternel ou le sang humain. Étant donné que l'eau représente le plus important vecteur de propagation du PFOS dans l'environnement, l'eau de surface a été ajoutée comme matrice principale pour le PFOS (mais pas pour les autres 22 POPs répertoriés jusqu'à 2013). Ce document de référence donnera la justification de l'ajout des composés PFOS au GMP et viendra en complément du chapitre 4.3 des 'Directives pour le Plan Mondial de Suivi des polluants organiques persistants' [1, 2].

1.2 Les PFOS dans la colonne d'eau

Le PFOS a été détecté dans de nombreuses matrices environnementales, *e.g.*, biote, eau, sédiments et boue. Il est considéré persistant dans l'environnement en raison de son exceptionnelle stabilité thermique et chimique, et ne subit aucune dégradation connue. La structure chimique du PFOS permet de diminuer la tension de surface grâce aux propriétés hydrophobes et lipophobes de sa queue perfluoroalkylée, et aux propriétés hydrophiles de son groupe fonctionnel de tête [4].

Le PFOS, à travers le monde, a été détecté dans des eaux de surface et certaines concentrations dans les bassins d'eau douce ou marine ont été signalées [5]. Le PFOS se caractérise par une solubilité dans l'eau relativement importante, malgré sa queue hydrophobe. La solubilité dans l'eau du PFOS est donnée à 570 mg/L [6]. Par conséquent, la colonne d'eau des océans a été proposée comme étant le réservoir final des PFAAs, tels que le PFOS et le PFOA [7]. Dans l'environnement terrestre, indépendamment des cinétiques de dissipation, la majorité du PFOS issu de sols contaminés passera aux étendues d'eaux souterraines ou de surface [8].

L'eau souterraine est utilisée pour l'approvisionnement en eau potable et les technologies de traitement de l'eau potable généralement utilisées ne permettent pas d'éliminer efficacement ces composés persistants [9, 10]. Par conséquent, l'eau potable a été désignée comme étant l'un des principaux vecteurs d'exposition aux PFAs pour les êtres humains, conjointement avec la nourriture et l'ingestion de poussière [11]. Récemment la Commission Européenne a inclus le PFOS à la liste des substances

dangereuses, qui doivent être surveillées dans les eaux de l'UE, et a établi des normes de qualité environnementale (NQE) concernant les concentrations en PFOS de l'eau et de la biote dans les étendues d'eau intérieures et côtières[12]. Les valeurs des NQE européennes sont indiquées dans le Tableau 1

Tableau 1: Normes de qualité environnementale (NQE) européennes du PFOS dans les eaux de surface ($\mu\text{g/l}$ d'eau) et dans la biote ($\mu\text{g/kg}$ poids humide (ww sigle anglais)) relevées dans une directive de l'UE récemment adoptée (Directive 2013/39/EU [12]). Les eaux intérieures de surface incluent les rivières, les lacs et les plans d'eaux artificiels ou modifiés associés, ainsi que toute autre étendue d'eau, transnationale, côtière ou territoriale.

Substance	AA-NQE ¹ Eaux de surface intérieures	AA-NQE ¹ Autres eaux de surface	MAC-NQE ² Eaux de surface intérieures	MAC-NQE ² Autres eaux de surface	NQE Biote
	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/kg ww}$)
PFOS et ses dérivés	6.5×10^{-4}	1.3×10^{-4}	36	7.2	9.1

¹Ce paramètre exprime NQE en tant que valeur moyenne annuelle (AA-NQE). L'objectif de cette norme est d'assurer la qualité à long-terme de l'environnement aquatique.

²Ce paramètre exprime NQE en tant que concentration maximum admissible (MAC-NQE). L'objectif de cette norme est de limiter les pics de pollution à court-terme.

Les concentrations de PFOS dans la colonne d'eau varient d'une région à l'autre. Dans le Tableau 2, des données issues d'études récentes de l'eau ont été regroupées pour concevoir l'ensemble du suivi et la gamme des données mesurées dans différentes étendues d'eau. Le tableau n'est en aucun cas une liste exhaustive de données de PFOS dans les étendues d'eau, mais donne un ordre d'idée des niveaux à prévoir en différentes régions. Plusieurs études ont été publiées, abordant différents aspects de la concentration de PFAS en milieu aquatique; *e.g.*, les coefficients de concentration et de distribution dans l'environnement aquatique[8], le devenir et les effets[13], les concentrations dans les organismes aquatiques[14], les concentrations et les évolutions dans l'environnement arctique[15], et la répartition mondiale des PFAS dans l'environnement marin[16], etc.

Tableau2: Plages de concentration en PFOS (ng/L d'eau) signalées dans des études récemment effectuées à travers le monde.

Région	Matrice	Année	PFOS	Référence
Europe	Eau souterraine	2008	135	[17]
Amérique du Nord	Eau de surface - lac	2005-2010	0.3-5.5	[18]
Chine, ouest	Eau de surface - lac	2011	15	[19]
Chine, est	Eau de surface - lac	2011	0.35-21	[20]
Îles Féroé	Eau de surface - lac	2012	<0.1-0.6	[21]
Europe, Danube	Eau de surface fluviale	2007	8 (max 19)	[22]
Europe, Rhin	Eau de surface fluviale	2008	1.1-25	[23]
Chine, ouest	Eau de surface fluviale	2011	4.7	[19]
Chine, est	Eau de surface fluviale	2011	<0.07-25	[20]
Europe, Mer du Nord	Eau de surface marine	2008	0.42	[23]
Hong Kong	Eau de surface marine	2009	0.02-2.7	[24]
MerAdriatique	Eau de surface marine	2011	1.3	[25]
OcéanAtlantique	Eau de surface marine	2002-2006	0.01-0.07	[26]

La sorption desPFASspar les sols et les sédiments détermine leur devenir et leur répartition dans l'environnement. Les mesures de coefficient de sorption peuvent différer entre des analyses effectuées en laboratoire et des mesures de distribution dans l'environnement effectuées sur le terrain[8]. Le coefficient $\log K_{oc}$ proposé pour les situations de terrain est de 4.2 pour le PFOS, ce qui traduit que les PFASs sont adsorbés par les sols et les sédiments, dans une certaine mesure, selon un processus de séparation. Une récente étude concernant la distribution entre phase dissoute et phase particulaire dans l'Elbe a montré que les PFASétaient majoritairement présents en phase dissoute[27]. Dans la matière particulaire en suspension, le perfluorooctanesulfonamide(FOSA)et le PFOS ont présenté les plus hautes concentrations (respectivement 4.0 ng/L et2.3 ng/L).

Les rejets de PFOS et d'autresPFASsvers les estuaires, ou dans les grands fleuves depuis les affluents, a été estimé au cours d'études en Europe, en Chine, et en Amérique du Nord[23, 25, 27-31]. Il a été communiqué, à partir des données de mesure, que les rejets de PFOS issus du Rhin dans la Mer du Nord étaient de 420–2200 kg/an, avec une estimation d'un taux d'émission par habitant de 27 mg j^{-1} – 57 mg j^{-1} [32]. Des quantités similaires peuvent accéder aux eaux côtières de Chine. Les flux massifs de PFOS de cinq rivières de Chine du Nord peuvent atteindre 28 kg/an[33]alors qu'à Wuhan, en Chine, on estime que le Janjiang, qui s'écoule à travers une région de production fluorochimique, rejette 127 kg/an de PFOS dans le Yang-Tsé.

Un bilan massique a été mis en place pour certains PFASs(PFHxA, PFOA, acide perfluorodécanoïque(PFDA)et PFOS) en Mer Baltique. [34]. Débit entrant des rivières et dépôt atmosphérique composaient les données principales. Des estimations ont également été proposées dans la région des Grands Lacs au Canada, *i.e.*, Lac Supérieur etLacSiskiwit, s'appuyant sur les affluents et les précipitations comme facteurs principaux[31]. En revanche, pour le Lac Ontario, les données principales concernaient les installations de traitement des eaux usées(WWTPs), le long de la rivière Niagara, à cause de sa densité démographique et de son activité industrielle[31]. Sédimentation ou écoulement des PFASs représentent les seules formes de rejet, pour les lacs comme pour la Mer Baltique.

Une analyse en laboratoire sur l'influence de la salinité, du pH et des caractéristiques sédimentaires sur la sorption et désorption du PFOS en eaux de surface suggère que le PFOS tend à exister sous forme dissoute dans les eaux à faible salinité*i.e.*, en eau douce, mais qu'il est adsorbé par les sédiments dans les eaux dont la salinité est élevée*e.g.*, dans l'eau de mer[35]. Une autre étude effectuée dans la Baie de Tokyo au Japon l'a confirmé[36]. À la lumière de ceci, il semble pertinent de désigner les cours d'eau comme vecteurs principaux vers les lacs et l'environnement marin. De plus, il a été montré que les concentrations dans l'eau, au niveau de la couche supérieure, étaient plus élevées qu'au niveau des couches inférieures, laissant penser à un mélange vertical incomplet. Cela est en partie dû aux évolutions saisonnières de la densité de la structure d'eau de mer. Pendant certains mois, comme mai et août, on remarque que la salinité baisse à cause d'entrées d'eau douce, provenant des cours d'eau et du réchauffement de l'eau de surface pendant la saison chaude[36].

L'Hémisphère Nord présente généralement des concentrations en PFOS plus élevées que l'Hémisphère Sud, ce qui reflète une utilisation plus intense de ces composés au nord[26]. Néanmoins, certaines mesures récentes en Atlantique sud présentent des concentrations relativement élevées en PFOS le long des côtes brésiliennes et dans l'estuaire du Rio de la Plata[16, 37].

La ligne directrice du GMP concernant les POPs recommande l'analyse du PFOS et de ses composés précurseurs dans les eaux de surface. À cet effet, ce document de référence (centré sur le suivi de PFOS dans l'eau) a été développé pour mettre en œuvre des opérations du GMP visant à produire et comparer des données liées au PFOS dans le monde entier. Les aspects analytiques abordés ont été ajoutés au protocole pour l'étude du PFOS et du FOSA dans l'eau, le lait maternel, le sérum humain et l'air[38].

2 COMPOSÉS À ANALYSER

2.1 Identité chimique du PFOS

Il existe un PFOS linéaire (L-PFOS) et plusieurs isomères de PFOS ramifiés. Les structures des isomères de PFOS généralement rencontrés dans les mélanges industriels sont consignés dans le Tableau 3 ainsi que leur formule moléculaire dans la Figure 1. Les mélanges industriels contiennent généralement entre 71% et 83% de L-PFOS [39].

Tableau3: Isomères structuraux de PFOS généralement identifiés dans les mélanges techniques

Abréviation	Formule	Nom
L-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	<i>n</i> -perfluoro-octanosulfonate
1-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-$	perfluoro-1-méthyl-heptanosulfonate
2-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-2-méthyl-heptanosulfonate
3-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-3-méthyl-heptanosulfonate
4-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-4-méthyl-heptanosulfonate
5-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-5-méthyl-heptanosulfonate
6-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-6-méthyl-heptanosulfonate
4,4-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-4,4-diméthyl-hexanosulfonate
3,5-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-3,5-diméthyl-hexanosulfonate
4,5-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-4,5 -diméthyl-hexanosulfonate
5,5-PFOS	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-5,5-diméthyl-hexanosulfonate

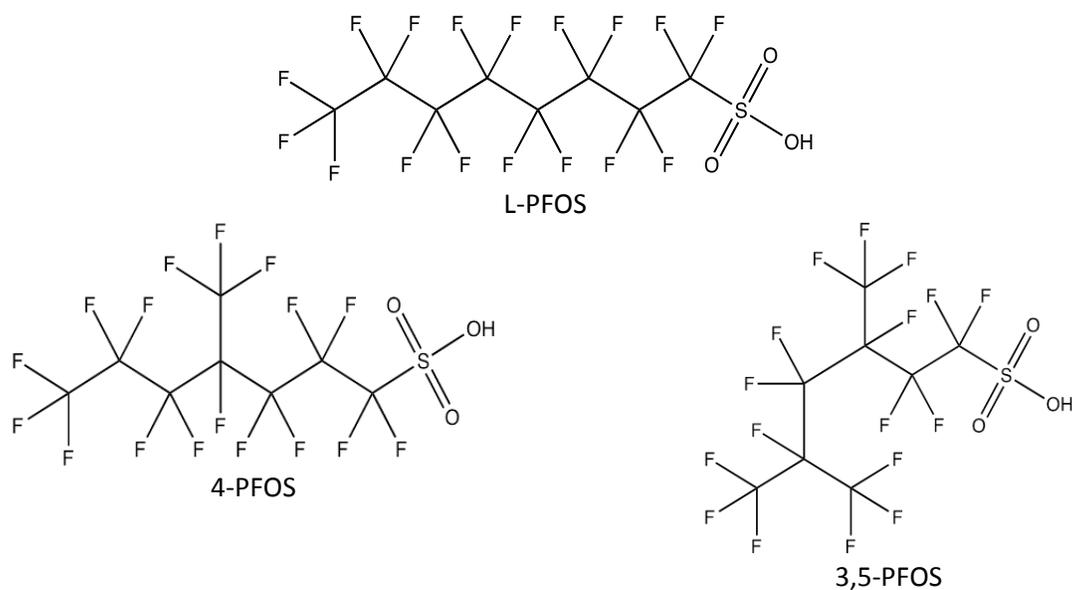


Figure 1: Formules moléculaires du PFOS linéaire et de quelques isomères ramifiés de PFOS

Les propriétés physico-chimiques du PFOS et de ses sels sont disponibles et décrites en détails[6]. Grâce à ses propriétés tensio-actives, le PFOS peut former trois couches dans le mélange octanol/eau, rendant donc impossible la détermination du coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). Par conséquent, les différentes propriétés physico-chimiques (*e.g.*, facteur de bioconcentration, coefficient d'adsorption du sol) qui sont généralement calculées à l'aide des formules K_{ow} pour les composés organiques classiques, ne peuvent l'être, rendant ainsi les estimations $\log K_{ow}$ irrecevables.

D'après deux études, le PFOS est signalé comme ayant une solubilité moyenne de 519 mg/L à 570 mg/L dans l'eau pure à 24 °C-25 °C. Sa solubilité diminue de façon significative avec l'augmentation de la teneur en sel de l'eau (12.4 mg/L d'eau de mer naturelle à 22 °C-23 °C, et 20.0 mg/L dans une solution

de NaCl à 3.5% à 22 °C-24 °C [40]. D'après une étude connexe, le PFOS est signalé comme ayant une solubilité moyenne de 56.0 mg/L dans l'octanol pur [41]. Ces résultats suggèrent que tout PFOS rejeté dans une étendue d'eau aurait tendance à demeurer dans ce milieu, à moins d'être adsorbé par de la matière particulaire ou d'être assimilé par des organismes. Si le PFOS est effectivement capté par de fines particules, la substance aboutira finalement dans les sédiments.

2.2 Autres composés de PFOS associés

D'autres composés de PFOS associés sont signalés dans l'eau, dont des perfluorooctanesulfonamideéthanol (FOSEs), d'autres N-méthyl et N-éthylperfluoroalkanesulfonamides (MeFOSA et EtFOSA), et du FOSA, précurseur de type sulfamidé du PFOS [42]. Leurs formules développées sont présentées dans la Figure 2.

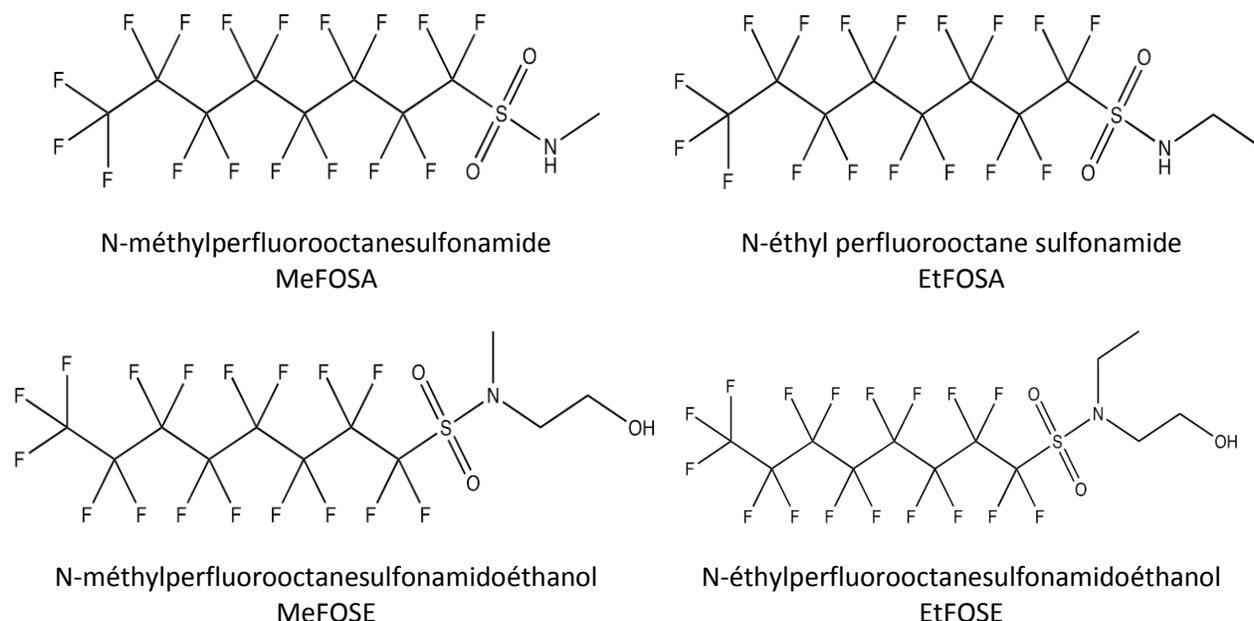


Figure 2: Formules développées des sulfonamides et des sulfonamidoéthanol associés du PFOS.

Il a été constaté que les FOSE et FOSA se dégradent de façon abiotique [43, 44] en PFOS. Le FOSA est le précurseur du PFOS qui a été le plus largement étudié. Il est important pour les analyses visant à surveiller les concentrations de l'ensemble des précurseurs du PFOS dans l'environnement. Il est particulièrement important dans les eaux marines, moins dans les eaux de rivière ou de lacs [5]. Le FOSA semble également se lier plus fortement aux fines particules [28]. Lors de l'extraction en phase solide (SPE) il est souvent séparé des PFAS les plus polaires et analysé au LC-MS/MS dans une injection à part. Étant données les complications potentielles liées à la mesure du FOSA *i.e.*, sa dégradation pendant la conservation, les pertes possibles durant l'extraction, et les liaisons à de fines particules dans l'eau douce, la prise en compte du FOSA n'est pas recommandée dans le cadre du suivi mondial pour la Convention de Stockholm.

Le PFOA est généralement signalé aux côtés du PFOS dans la surveillance des PFAS de l'eau. Toutefois, le PFOA ne provient pas de précurseurs du PFOS et n'est pas actuellement répertorié par la Convention de Stockholm. Par conséquent, il n'a pas à être signalé dans le cadre du suivi mondial. En outre, il existe des

difficultés analytiques dans la détermination du PFOA: les enjeux de stérilisation sont bien plus poussés ainsi que la question de contamination éventuelle du laboratoire, dû à sa présence dans des produits contenant du polytétrafluoroéthylène (PTFE). De plus, en proposant le PFOA comme substance supplémentaire à analyser, les coûts de mise en œuvre peuvent augmenter.

3 MISE EN PLACE D'UN PLAN DE SUIVI

3.1 Considérations générales

L'analyse de PFAS dans des échantillons environnementaux est pratiquée depuis quelques dizaines d'années avec une large échelle qualitative de résultats. Les développements récents, les avancées, et les évolutions de l'analyse à l'état d'ultra-traces des PFAS dans les échantillons humains et environnementaux ont récemment été examinés. Les difficultés et incertitudes subsistantes ont été soulignées et discutées[45]. La compréhension analytique de facteurs tels que l'adsorption des PFAS par les surfaces, l'influence des différentes matrices, les coefficients de réponse des différents isomères de PFAS, les potentiels effets parasites liés au prélèvement, la préparation des échantillons, et l'analyse est capitale pour l'étude de composés hautement fluorés à l'état de traces. Ces enjeux analytiques complexes et les conséquences potentielles d'une méconnaissance à l'égard de leur application peuvent nuire de façon significative aux résultats présentés dans ce document de référence. On souligne l'importance d'un large échantillonnage et de toutes les particularités analytiques pour mener à bien la mise en place d'un suivi du PFOS dans l'eau. Il en va de même pour la communication interlaboratoire liée à la comparaison des résultats constatés.

En principe, la mise en place d'un plan de suivi consiste en trois étapes majeures; la planification, l'échantillonnage et l'analyse (Figure 3). Ces trois étapes seront traitées séparément. Chaque point à prendre en considération sera discuté avant toute prise de décision.

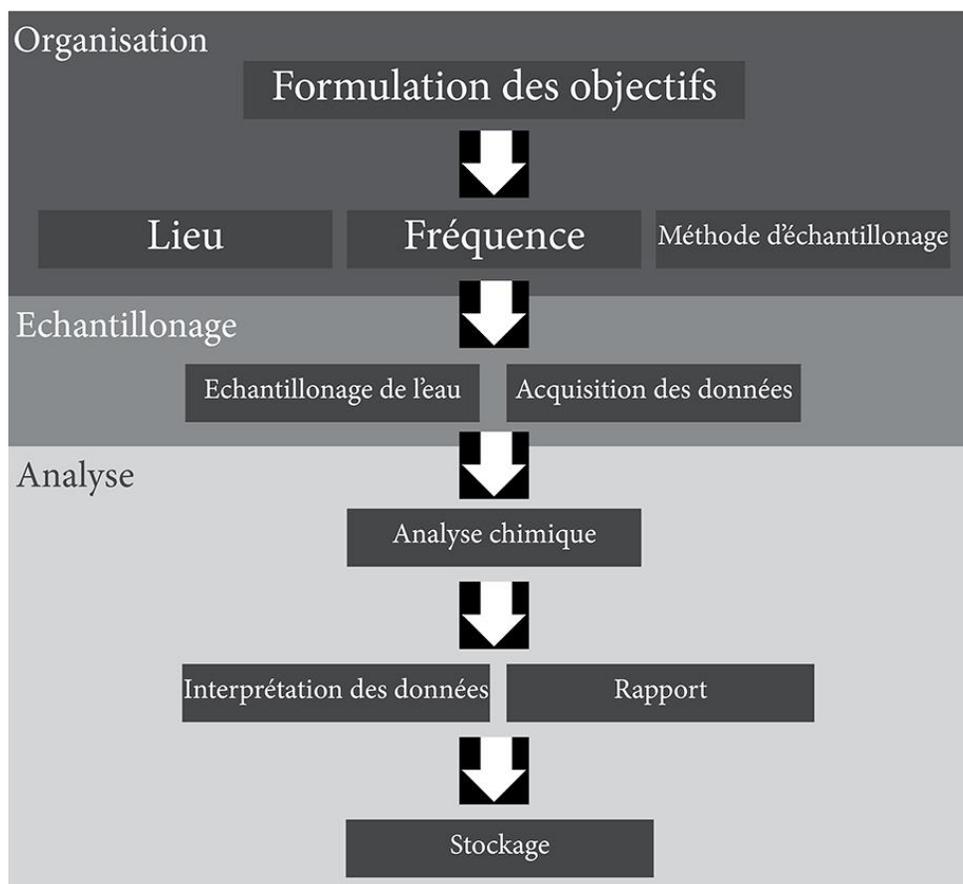


Figure 3: Etapes associées à la mise en place d'un plan de suivi

3.2 Objectifs du suivi

Avant d'établir un plan de suivi, il faut arrêter certaines décisions et énoncer une liste d'objectifs. L'objectif fondamental du suivi dans le cadre de la Convention est de posséder un outil pour mesurer l'état actuel des concentrations en PFOS de l'eau à l'échelle de la planète, et de surveiller leur évolution dans le temps. Les recommandations suivantes sont basées sur ces objectifs. Le suivi peut également être utilisé pour des raisons internes, c'est la raison pour laquelle d'autres objectifs peuvent être ajoutés au plan avant sa mise en œuvre.

Les objectifs du GMP (sigle anglais):

- Déterminer les niveaux de référence de PFOS dans l'eau, dus à la dispersion/diffusion à l'échelle mondiale
- Surveiller les évolutions de la concentration en PFOS dans le temps, en mesurant l'influence de la mise en place des dispositions de la Convention de Stockholm.

Un ensemble d'objectifs est abordé dans le texte suivant, soulevant chaque problème à considérer en vue d'optimiser le plan de suivi pour l'Etat membre qui l'applique.

4 CONSIDERATIONS LIEES A L'ÉCHANTILLONNAGE ET DIRECTIVES

4.1 Lieu d'échantillonnage et matrices

Les procédés affectant la qualité de l'eau et leur incidence doivent être pris en compte lors du choix du lieu d'échantillonnage. L'observation des objectifs de suivi, la bonne connaissance de la géographie du circuit hydraulique, des usages de l'eau, et de tout type de déversement de déchets, sont déterminants dans le choix des lieux d'échantillonnage. Les sites d'échantillonnage peuvent être repérés sur une carte ou une photographie aérienne, mais le choix final de l'emplacement précis de la station d'échantillonnage ne peut se faire qu'à la suite d'une étude de terrain.

Il est fortement recommandé de consulter des hydrologues, limnologues et géologues locaux pour sélectionner de manière optimale les sites d'échantillonnage. Étant donné qu'un maximum de données possible doit être recueilli, considérer également la praticabilité à long-terme du lieu; existe-t-il des projets de modification du site (barrage, drainage); l'environnement du site va-t-il changer (projets d'agriculture ou d'urbanisme)? Dans le cadre d'un suivi mondial, différents modes d'échantillonnage peuvent être retenus selon les objectifs à atteindre;

- a) Eaux de surface de lacs isolés et des cours d'eau en amont qui traduisent les niveaux dûs aux dépôts atmosphériques. La neige en montagne peut également servir dans ce but;
- b) Eaux de surface de zones plus peuplées (lacs, eaux de mer ou estuariennes) pour la mesure de répartition spatiale et des évolutions dûes à l'action combinée des rejets d'effluents et des dépôts atmosphériques;
- c) Eaux de surface fluviales en aval de zones peuplées et dans les affluents dans le but de trouver des sources ponctuelles dans lesquelles il serait possible d'effectuer les mesures;
- d) Sédiments dans certains lacs et zones de dépôt sédimentaire de fleuves ou d'estuaires afin de suivre les évolutions temporelles. Les sédiments peuvent avoir l'avantage d'être moins sensibles aux variations environnementales (*e.g.*, température, salinité, et brassages);
- e) La biote (*e.g.*, le poisson) est une matrice alternative pour traduire les niveaux de contamination des eaux environnantes. Néanmoins, cette matrice n'est pas recommandée à des fins de suivi mondial car certaines variations peuvent être attribuées à de nombreux facteurs différents, ce qui complique l'interprétation des résultats. Les niveaux enregistrés peuvent, par exemple, dépendre de la taille de l'organisme, de son âge, des variations saisonnières et surtout de l'espèce retenue pour l'analyse. Retenir une espèce représentative, présente sur tous les sites d'application du programme de suivi, constitue un problème de taille. La biote est analysée à des fins de sécurité alimentaire et ces données de sécurité alimentaires peuvent être incluses lors de l'interprétation finale à titre de comparaison.

Mesurer le PFOS dans des sources d'eau en milieu isolé définit des niveaux de base, et traduit les concentrations atmosphériques, *i.e.*, les apports des précipitations et des particules en suspension dans l'air. Les mesures dans l'air du PFOS et de ses précurseurs sont assurées par les programmes de surveillance de l'air. Il n'est donc pas recommandé dans le cadre de la surveillance de l'eau de retenir des zones reculées pour le programme de suivi de l'eau. Cependant, si les objectifs du projet d'échantillonnage de l'eau consistent à définir les concentrations fluviales, il est sage d'établir les niveaux de bases en amont des zones peuplées.

L'échantillonnage fluvial permet de répondre à une large gamme d'objectifs, niveaux ambiants en amont, influence des sources ponctuelles telles que les stations d'épurations ou zones de rejets industriels, corrélation avec la densité de population et apports aux eaux de lacs ou de mer. Il est donc primordial d'établir les objectifs avant de concevoir le suivi ou de sélectionner les sites. Malgré le potentiel d'informations fourni par les échantillons de sédiments, cette matrice n'est pas recommandée pour un programme de suivi national ou mondial car la composition des sédiments (taille des particules, matière organique, taux de sédimentation) variera de façon significative entre les différents environnements et réduira par conséquent la comparabilité des données. L'ensemble des log K_{oc} calculés lors de différentes études s'est avéré très large, allant de 2 à 6. Par conséquent, seul le suivi en phase aqueuse sera abordé par la suite.

Les estuaires sont d'intéressants sites à relever puisqu'ils peuvent traduire l'ensemble de ce qui transite le long du réseau fluvial. Les évolutions au cours du temps peuvent être utiles pour évaluer les mesures prises en amont, *e.g.*, amélioration des procédés de nettoyage d'une station d'épuration, interventions de régulation sur les industries, etc. De plus, les estuaires traduisent l'apport en composés persistants sur les niveaux marins mondiaux. L'échantillonnage doit être effectué à marée basse pour réduire l'influence des eaux marines. Lors de certaines études, la salinité a été présentée comme étant un paramètre important du contrôle des interactions sédiments-eau et du devenir du PFOS dans les eaux estuariennes. Par conséquent, une mesure parallèle de la salinité est prérequis [46]. L'échantillonnage en zone estuarienne peut être problématique en terme de logistique. Souvent, les emplacements les plus en amont de l'estuaire, mais situés en aval de la majorité des sources sont retenus [22, 31].

Les stations de prélèvement fluviales devraient être installées, en règle générale, aux endroits où l'eau est suffisamment bien brassée afin de n'avoir à procéder qu'à un seul prélèvement (néanmoins, un échantillon additionnel de sauvegarde devrait être prélevé pour une éventuelle analyse de vérification). Le brassage latéral et vertical des effluents d'eaux usées ou le courant en zone affluent/fleuve principal peut être assez lent, en particulier dans le cas où l'écoulement fluvial est laminaire et que les eaux présentent des caractéristiques de températures différentes. Le brassage complet des eaux des affluents ou du segment principal peut nécessiter une distance considérable pour se conclure, parfois à plusieurs kilomètres en aval du point de confluence. Cependant, en cas de doute, le degré de brassage peut être vérifié par des mesures de température ou d'autres variables en différents points, sur toute la largeur du fleuve. Il existe des procédures opératoires normalisées (PON) pour l'échantillonnage de section transversale en milieu fluvial qui doivent être appliquées [47] et la Commission Européenne a développé un document de référence technique pour l'identification des zones de brassage, Article 4 des Directives NQE 2008/105/EC de la Directive-Cadre sur l'Eau 2000/60/EC [48].

Comme pour les fleuves, les lacs et retenues d'eau peuvent être sujets à diverses influences qui affectent la qualité de l'eau en fonction du lieu et du temps. Il est par conséquent prudent de vérifier que les stations de prélèvements permettent un échantillonnage représentatif du plan d'eau. A l'endroit où les ruisseaux ou les effluents pénètrent les lacs ou retenues d'eau, il peut y avoir des zones localisées dans lesquelles l'eau entrante n'est pas encore totalement mélangée à celle du plan principal. Les baies isolées et les criques étroites des lacs sont souvent peu brassées et peuvent contenir de l'eau d'une qualité différente à celle du reste du lac. L'action du vent et la forme du lac peuvent mener à un manque d'homogénéité dans sa composition; par exemple, lorsque le vent court sur un lac allongé et étroit, cela provoque une agglomération d'algues à l'une de ses extrémités. La caractéristique principale de l'eau de lacs ou de retenues, particulièrement en zone tempérée, est la stratification verticale, qui résulte de la différence de la qualité de l'eau à différentes profondeurs. Un relevé de températures à différentes profondeurs peut donc s'avérer nécessaire.

Il existe des documents de référence détaillés décrivant tous les aspects liés aux stratégies d'échantillonnage de l'eau [47]. Après avoir défini les objectifs, les sites et les matrices, une stratégie d'échantillonnage peut être créée en détail, en s'appuyant sur ces documents. Les paramètres tels que la profondeur de prélèvement, les couches de stratification, le débit de l'eau et la matière particulaire etc. doivent être considérés et exclus/retenus le cas échéant. L'US EPA (sigle anglais) met également à disposition des documents de référence pour la conception de programmes de suivi de la qualité de l'eau en estuaires [49].

Recommandations pour l'emplacement du prélèvement d'eau afin d'analyser le PFOS:

- Définir les objectifs du projet et les sites retenus pour le suivi.
- Rassembler les données hydrologiques et autres données pertinentes (présence industrielle ou station d'épuration, densité de population, etc.).
- A des fins de surveillance, les estuaires sont des sites d'échantillonnage recommandés, mais les données issues d'autres sites sont bienvenues et doivent présenter l'une des caractéristiques suivantes:
 - Estuaire (voir les documents de l'US sur les sites petits et espacés (<10 km²) et sur les fleuves à marées plus importants et les baies [49])
 - Fleuve en aval de zones peuplées (distance de brassage suffisante depuis toute zone de confluence)
 - Lac avec une population environnante définie
 - Affluent (avant déversement dans le cours d'eau principal)
- Adapter la distance de prélèvement depuis la rive en fonction des circonstances sur place. S'assurer que l'échantillon d'eau provient d'une zone correctement brassée.
- Faciliter l'accès aux embarcations limnologiques ou océanographiques pouvant déployer le matériel de prélèvement d'eau, ou faciliter l'accès depuis la berge avec des ponts.

4.2 Fréquence

La fréquence de prélèvement doit être réaliste quant au nombre d'échantillons collectés (coûts et logistique), tout en représentant un ensemble statistique valide d'échantillons dans le cadre du suivi. La conception spatiale et temporelle doit permettre d'accéder à une résolution suffisante. Des échantillons instantanés peuvent être utilisés pour observer les variations temporelles et spatiales. La fréquence d'échantillonnage doit être suffisamment élevée pour filtrer les variations immédiates (e.g., intempéries). Dans le Tableau 4 les fréquences minimum et optimales recommandées sont répertoriées conformément au "Suivi de la Qualité de l'Eau – Guide Pratique pour la Conception et l'Application des Etudes de Qualité de l'Eau Douce et des Programmes de Suivi" [47].

La fréquence de prélèvement dans les stations où la qualité de l'eau varie considérablement doit être plus élevée que dans celles où la qualité reste relativement stable. Cependant, tout nouveau suivi, sans informations préalables sur les variations de la qualité de l'eau, devrait faire l'objet d'une étude préliminaire pour pouvoir disposer d'un échéancier défini d'échantillonnage qui pourra être modifié si le besoin s'en fait ressentir.

Tableau 4: Recommandations sur la fréquence de prélèvement d'après l'OMS [47]

Station de référence	Objectif	Fréquence
Cours d'eau	Minimum	4 par an, époques de hautes et basses eaux comprises

	Optimal	24 par an (toutes les deux semaines); hebdomadaire pour toute matière en suspension
Lacs de tête	Minimum	1 fois par an par en période de renversement des eaux; prélèvement en sortie de lac
	Optimal	1 fois par an en période de renversement des eaux, plus 1 profil vertical en fin de stratification
Station de suivitendances		
Fleuves/Estuaires	Minimum	12 par an en zone de drainage étendue, environ 100,000 km ²
	Maximum	24 par an en zone de drainage restreinte, environ 10,000 km ²
Lacs/Retenues	Minimum	1 fois par an en période de renversement des eaux
	Maximum	2 fois par an en période de renversement des eaux, 1 au pic de stratification thermique

Recommandation sur la fréquence d'échantillonnage du PFOS dans l'eau:

- Prélèvement sur site sélectionné, 4 fois par an (sur le même site et avec la même méthode)
- Définir avec soin les périodes de prélèvement, en fonction des conditions optimales, et de préférence stables d'une année sur l'autre (e.g., 2 fois en période de hautes eaux et 2 fois en périodes de basses eaux, en évitant les périodes de sécheresse ou de gel)

4.3 Matériel d'échantillonnage et méthode

Les contenants (bouteilles de prélèvement, tubes à essais, flacons, etc.) doivent être en polyéthylène haute densité (HDPE), matériau qui évite la sorption du PFOS [45, 50]. Si l'objectif est d'inclure les analyses d'autres composés PFAS, les équipements en PTFE doivent être évités (e.g., il est souvent utilisé pour tapisser l'intérieur des échantillonneurs type Niskin™, les bouteilles et la verrerie GoFlo™, mais il est source de PFOA et PFNA [51, 52]. Afin de minimiser les sources de contamination, appliquer la stratégie mains-propres/mains-sales pendant l'échantillonnage, i.e., le prélèvement se fait à deux, le premier porte le matériel d'échantillonnage (mains-propres) pendant que le second effectue le prélèvement (mains sales). Les bouchons des échantillons doivent aussi être vérifiés pour s'assurer de leur revêtement en HDPE.

Le volume de prélèvement est déterminé par le laboratoire d'analyse et doit être adapté aux niveaux de PFOS attendus et aux capacités d'analyse. Le seuil de détection des équipements est le principal facteur limitant de sensibilité, le volume prélevé doit donc être suffisant pour atteindre ces niveaux de quantification.

Un écart de densité dans l'eau de mer, entre les couches supérieures et inférieures, peut provoquer des différences notables de concentration en PFOS, en fonction donc de la profondeur de prélèvement. Cette stratification de la colonne d'eau varie avec la température ambiante. Dans la baie de Tokyo, e.g., la plus faible densité de la couche supérieure était relevée en août, traduisant une augmentation de la dilution des sels par l'eau douce issue des fleuves et un réchauffement de la surface de l'eau durant les saisons chaudes [36]. La concentration en PFOS dans la couche supérieure de la baie de Tokyo était statistiquement nettement supérieure que dans la couche inférieure. La raison principale est que le PFOS est plus présent (en ordre de grandeur) en surface qu'ailleurs à cause de ses propriétés tensioactives. Par conséquent, il est important de toujours éviter les prélèvements en surface. Ainsi, effectuer un échantillonnage en plongeant la main à 10 cm minimum sous la surface, et

n'ouvrir la bouteille de prélèvement qu'une fois totalement immergée pour éviter de capter l'eau de surface.

Le prélèvement direct de 50 mL-500 mL d'eau est l'approche la plus courante pour l'analyse du PFAS dans l'eau. Récemment, une méthode d'échantillonnage passif a été explorée pour les composés polaires, accompagnée de résultats satisfaisants [53]. Les échantillonneurs passifs présentent l'avantage de l'intégration temporelle des échantillons, ce qui pourrait rendre les concentrations prédominantes de l'eau plus représentatives. L'inconvénient majeur réside dans la complexité à déterminer les cinétiques liées à la composition de l'échantillonneur passif et à sa conception. Dans le Table 5, quelques avantages et inconvénients de cette technique sont présentés.

Table 5: Avantages (+) et inconvénients (-) de l'échantillonnage direct ou passif concernant les PFASs dans l'eau (~ = pas de différence)

	Echantillonnage Direct	Echantillonnage Passif
Comparabilité des résultats à échelle mondiale	+	-
Acquisition de la concentration (ng/L)	+	- (à moins qu'un échantillonneur passif à l'équilibre soit développé, le taux d'absorption est un paramètre problématique)
Echantillonnage intégré	- (L'échantillonnage direct est très sensible au taux d'écoulement de l'eau dans le cas de régimes d'écoulement variables et aux variations des émissions dans le cas de sources ponctuelles)	+ (Les échantillonneurs passifs assurent un échantillonnage intégratif moins sensible aux variations immédiates des régimes d'émission ou d'écoulement)
Coûts	~	~
Expérience requise	- (Le prélèvement en soi ne requiert pas beaucoup d'expérience, mais effectuer des prélèvements représentatifs demande beaucoup d'expérience et d'organisation)	- (Manipuler et installer correctement un échantillonneur passif requiert plus d'expérience, mais l'échantillon obtenu est plus représentatif des conditions environnementales moyennes du site)
Données additionnelles requises	+ (Le lieu d'échantillonnage doit être spécifié, et les conditions météorologiques enregistrées)	- (Pour calculer le taux d'absorption et la relation d'équilibre, des mesures additionnelles doivent être effectuées)
Caractère pratique du prélèvement et de l'installation	+	- (La bonne fixation de l'échantillonneur passif requiert de l'expérience et de l'organisation)
Problèmes liés aux conditions	+	-

climatiques ou au vandalisme	(Le lieu d'échantillonnage ne peut être affecté par une crue ou une tempête)	(L'échantillonneur passif peut être perdu lors d'une crue ou tempête ou volé. Zone protégée requise.)
------------------------------	--	---

Il a été démontré qu'un POCIS¹ modifié avec un sorbant à échange d'anion faible comme phase réceptrice peut être utilisé pour la détermination de PFOS et autres PFAS dans l'eau [53]. Une absorption linéaire de PFOS sur une période de 3 jours a été notée et le calcul des concentrations en PFOS dans l'eau a été effectué grâce au coefficient de sorption sorbant-eau, lui-même estimé à partir des expériences de calibration et du taux d'échantillonnage. Cependant, les auteurs indiquent que l'influence de la température, du pH, de la salinité et de l'amplitude de K_{sw} doit également faire l'objet d'études complémentaires.

Le développement de l'échantillonnage passif pour le PFAS commence seulement et les avantages qui en découlent sont pour l'heure "potentiels". Par conséquent, la méthode d'échantillonnage direct de l'eau est actuellement recommandée pour le suivi du PFOS. Cette recommandation peut être amenée à évoluer lorsque les méthodes d'échantillonnage passif auront gagné en maturité.

Par ailleurs, il est recommandé d'effectuer un examen-pilote sur le lieu d'échantillonnage pour établir les niveaux en PFOS attendus. Cela aidera le laboratoire d'analyse à déterminer l'apport minimum d'échantillons nécessaire pour l'obtention de résultats quantifiables. De plus, l'examen-pilote permettra au personnel de tester ses capacités de prélèvement et d'identifier d'éventuelles sources d'erreur.

Recommandations sur l'échantillonnage de PFOS dans l'eau:

- Le prélèvement actif/instantané est la méthode recommandée.
- Utiliser, *e.g.*, un NiskinTM ou autre échantillonneur d'eau activé à distance, ou par simple immersion manuelle
- Éviter le prélèvement en surface.
- Pour le prélèvement, utiliser une bouteille en HDPE à large col, de 500 mL.
- Utiliser des contenant d'échantillonnage et de stockage en HDPE (bouteilles de prélèvement, tubes à essais, flacons, *etc.*).
- L'ensemble du matériel doit être rincé au méthanol avant usage.
- Le volume d'analyse est généralement de 50 mL-500 mL et doit être déterminé par le laboratoire d'analyse.
- Pour éviter les contaminations croisées, les bouteilles de prélèvements ne doivent être utilisées qu'une seule fois.
- Effectuer 2 prélèvements, un pour l'analyse, l'autre pour confirmation ultérieure, si nécessaire.
- Conserver les échantillons au réfrigérateur jusqu'à analyse.
- Il est recommandé d'effectuer un examen-pilote pour déterminer les niveaux et s'entraîner au prélèvement.

¹Polar Organic Chemical Integrative Sampler

4.4 Logistique et compte-rendu

Utiliser les réseaux existants et les données collectées. A titre d'exemple, l'étude Pan-Européennesur les contaminants émergents en eau fluviale qui inclut les mesures de PFOS[29]a utilisé des réseaux de suivi existants et des agences dans chaque pays membre [29].

Il faudra compter sur la participation de 3 à 5 pays de chaque région (sélectionnés par les pays). La sélection doit être sensible au contexte géopolitique, ainsi qu'aux aspects (socio-)économiques au sein de chaque région. Le PNUEdevra discuter avec les pays la sélection des sites d'échantillonnage (e.g., dans le cadre des projetsPNUE/FEM GMP2). Cependant, la conception finale de l'échantillonnage sera confiéeaux scientifiques des pays participant pour arrêter les détails liés au lieu et à la profondeur des prélèvements car on ne peut pas anticiper tous les types de scénarios. Les pays en voie de développement ne possédant pas d'analyses préalablesde PFAS peuvent disposer de références relativement différentes, présentant néanmoins des données représentatives et intégratives (bien que parfois le PNUE puisse également vouloir savoir ce qu'il se passe à proximité de sites contaminés, et parfois vouloir récupérer les contributions et rapports locaux).

Lorsque toute la planification est en place, l'échantillonnage peut commencer. La logistique d'une activité d'échantillonnage doit être bien préparée. Il est recommandé d'utiliser les réseaux existants et les données collectées pour éviter d'effectuer le même travail deux fois. Se renseigner sur l'existence de programmes (e.g., programme d'échantillonnage de l'air) rassemblant déjà les données souhaitées, et synchroniser les périodes de prélèvements pour rentabiliser le personnel et les coûteux équipements de prélèvement (e.g., les bateaux). Le laboratoire d'analysedevra fournir au personnel chargé de l'échantillonnage le matériel de prélèvement pré-nettoyé, les instructions détaillées de l'échantillonnage en fonction de l'objectif à atteindre, et le conditionnement adapté pour renvoyer les échantillons en toute sécurité.

Les données collectéesseront transmises, avec les résultats d'analyses, au service de stockage des données du GMP (GMP Data Warehouse)conformément auxinstructions disponibles sur le site internet (<http://www.pops-gmp.org/index.php?pg=gmp1>).

Il est bon de mesurer la salinité dans les affluents pour définir l'influence de l'eau de mer. Puisque la conductivité traduit également le contenu en ions (sel) et est facilement mesurable, elle peut être analysée régulièrementdans les différents plans d'eau. Par conséquent, la conductivité devra toujours apparaître dans les rapports,et il est conseillé également de communiquer l'analyse de la salinité lorsqu'elle est disponible. La connaissance des mesures de particules en suspension (TSS sigle anglais)permettra de déterminer si des niveaux élevés peuvent être causés par une importante fraction liée de TSS ou pas. Ainsi, le TSS devra toujours apparaître dans les rapports.

Les données minimumà transmettre sont:

- Le code d'identité du site (créé par le GMP DWH une fois le site répertorié dansle lexique)
- Le nom du lieu
- La date
- Les noms des membres du personnel menant l'échantillonnage
- Les coordonnées GPSdu site d'échantillonnage
- Eau de mer ou eau douce
- La distance à la rive
- Profondeur de l'eau
- Profondeur de prélèvement

- Particules en Suspension(TSSsigleanglais)
- Conductivité

Les données ci-dessus sont celles demandées par la Convention ; elles sont suffisantes pour mettre en place la ligne directrice concernant la concentration en PFOS dans les plans d'eau. Cependant, il est possible d'utiliser d'autres indicateurs pour déterminer l'influence de différentes activités d'origine humaine *e.g.*, les eaux usées. Le sucralose ou la caféine ont été mesurés dans cet objectif[54-57]. Cette information n'influence pas les données de PFOS mais peut être utile pour identifier les sources, et pour déterminer les zones de brassage *etc.* Il est fréquent d'essayer de rassembler autant de données que possible pour expliquer une éventuelle donnée aux valeurs extrêmes. Ce travail supplémentaire doit être mis en relation avec son coût et son rendement.

Recommandations pour les rapports d'analyse de PFOS dans l'eau:

- Se renseigner sur les programmes de suivi existants et collaborer à la collecte de données et aux périodes d'échantillonnages.
- Fournir à la Convention l'ensemble des données minimum demandées

5 ANALYSES

Les procédures opératoires normalisées (PON) pour l'analyse de PFOS de l'eau sont détaillées dans le document de référence conçu par le PNUFEM[38].

5.1 Pré-traitement

La filtration avant extraction n'est pas recommandée car le filtre pourrait absorber les PFAS ou devenir source de contamination. De plus, le PFOS peut être présent dans la matière particulaire en suspension tout autant que dans la phase dissoute [27]. A des fins de recherche, la séparation et l'analyse des phases dissoutes et particulaires peut être pertinente pour comprendre la distribution du composé, les mécanismes de transport et le niveau de risque des fractions disponibles. A des fins de suivi, il est recommandé d'éviter la filtration pour analyser la concentration totale de PFOS dans la colonne d'eau. Concernant l'évolution spatiale et temporelle, il est nécessaire de conserver tout le temps le même échantillon, et puisque le contenu TSS varie forcément, entraînant des différences, il est important de spécifier le contenu TSS avec les données de suivi.

De plus, la filtration ajoute une étape à la procédure et pourrait contaminer ou altérer les résultats à cause d'une absorbance partielle du matériau filtrant.

Cependant, pour éviter l'engorgement de la colonne SPE, il peut parfois être nécessaire de procéder à une filtration des échantillons présentant un important contenu solide. Dans ce cas, il doit être indiqué que seule la fraction dissoute de PFAS a été étudiée. De plus, le filtre pourra faire l'objet d'une extraction pour analyse séparée.

Il est très important de renforcer les échantillons avec un Etalon Interne (IS) juste après l'échantillonnage, pour remédier à toute perte liée à la manipulation de l'échantillon (sorption du matériau contenant, manipulation, transport et autres opérations). Laisser l'échantillon et l'Etalon Interne se stabiliser pendant environ un mois avant analyse, afin d'être sûrs que l'IS s'est correctement réparti dans les phases dissoute et particulaire. Les règles générales de QA/QC durant l'échantillonnage et le transport des échantillons sont indiquées dans le document ISO 5667-14:2014[58].

Etant donné que le PFOS peut être inégalement réparti dans l'échantillon, il est recommandé d'utiliser tout le contenu d'une bouteille d'échantillon pour l'analyse. Le solvant utilisé pour l'élution du PFOS pendant la SPE doit être utilisé au préalable pour rincer la bouteille d'échantillon, avant de l'ajouter au dispositif SPE. Si l'échantillon n'est pas utilisé dans sa totalité pour l'analyse, il est important de mélanger rigoureusement le contenu de l'échantillon avant de prélever les sous-échantillons, afin d'éviter la non-homogénéité de la solution.

Voir le protocole du PNUE pour de plus amples détails sur la procédure d'analyse du PFOS [38].

Recommandations pour le pré-traitement des échantillons PFOS:

- L'échantillon ne doit pas être filtré avant analyse, sauf nécessité absolue pour éviter l'obstruction des cartouches d'extraction en phase solide.
- La phase analysée doit être clairement spécifiée avec les données.
- Ajouter un renfort d'étalon interne aux échantillons dès leur réception par le laboratoire d'analyse.
- Laisser les échantillons se stabiliser avec le renfort d'étalon interne avant analyse (~ 1 mois).
- Il est recommandé d'utiliser tout le contenu d'une bouteille d'échantillon pour l'analyse.

5.2 Extraction

La méthode d'extraction la plus largement utilisée est l'extraction en phase solide (SPE sigle anglais). Les solides en suspension vont être rassemblés dans la colonne, mais une trop grande quantité de solide en suspension pourrait obstruer la colonne, empêchant alors la poursuite des opérations d'extraction, et occasionnant des problèmes d'élution de la colonne. Ce problème n'est à priori pas considéré comme majeur. Si possible, les sites d'échantillonnage et les périodes d'échantillonnage doivent être évités quand la concentration TSS est très élevée. La SPE combine extraction et épuration des échantillons d'eau. Les deux types de colonnes SPE les plus répandus sont les colonnes WAX et les colonnes HLB, qui sont toutes deux des colonnes mixtes, incluant des fonctionnalités d'échange ionique.

La HLB est une colonne polyvalente, hautement hydrophile et le sorbant à base de divinylbenzène est idéal pour les analytes acides, basiques ou neutres. Les colonnes d'extraction en phase solide HLB sont adaptées à la détermination de tous les PFAA ainsi que des PFAS neutres. La colonne WAX est de type mixte, colonne phase-inverse/échange-anion-faible, utilisée pour retenir et libérer les acides forts. Elle est la colonne recommandée pour l'analyse de PFOS.

Recommandations pour l'extraction de PFOS dans l'eau:

- Utiliser une colonne SPE de type WAX pour l'extraction et l'épuration.

5.3 Analyse chimique

Pour le dosage de PFAS, il est fortement recommandé d'utiliser un équipement de chromatographie en phase liquide couplée spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) ayant une capacité de détermination ionique quantitative et qualitative. Les instruments tels que les détecteurs LC avec quadripôle Temps-de-Vol (Q-TOF) ou piège à ions quadripolaires (Q-Trap) sont également adaptés. Un spectromètre de masse par résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR) (*e.g.*, orbitrap) peut être associé à un piège à ions linéaire pour générer les ions-filles. Il ne faut pas utiliser des équipements de chromatographie liquide avec spectromètre de masse simple basse résolution.

Pour l'identification LC-MS/MS, un ion précurseur et deux ions-filles sont requis[59]. Le premier ion-fille ($m/z=80$), correspond au groupe sulfonate détaché de la chaîne fluorocarbonée et l'ion sulfite sert à la quantification. Le "Qualifiant" est l'anion $F-SO_3^-$ (m/z 99). Les "quantifiants et qualifiants" (Tableau 6) sont les mêmes pour les isomères linéaire ou ramifiés de PFOS. Pour quantifier le PFOS ramifié, il est recommandé d'utiliser m/z 80 et 99 comme quantifiants puis de prendre la valeur moyenne de concentration des deux résultats, car le premier a une tendance générale à la sur-estimation et le second à la sous-estimation de la concentration en utilisation MS/MS avec l'isomère linéaire comme étalon de calibration.

Tableau 6. Rapport masse sur charge (m/z) des ions précurseurs et des ions-filles du PFOS et étalon-interne.

Composé		Ion Précurseur (m/z)	Ion-Fille (m/z)	Commentaire
PFOS	Composé cible	499	80	Quantifiant
			99	Qualifiant
$^{13}C_4$ PFOS	Etalon interne	503	80	Quantifiant
			99	Qualifiant

Les résultats doivent être présentés sur la base de l'anion sulfonate, *i.e.*, corrigés en fonction de la masse moléculaire du sel de PFOS. Par exemple, la masse moléculaire du sel de sodium (PFOS-Na) est de 522.11 g/mol et celle de M-Salt de 499.12. Par conséquent, un facteur de correction de 0.96 doit être appliqué lorsque les solutions étalon sont pesées et diluées.

En général, il faut tracer une courbe de calibration à 5 points (5 valeurs différentes de concentration) pour démontrer la relation linéaire entre signal et concentration. La préparation de l'échantillon doit être adaptée pour que la concentration finale entre dans la gamme des concentrations.

5.3.1 Isomères linéaire et ramifiés

Les isomères linéaire et ramifiés de PFOS doivent être dissociés et quantifiés séparément (Figure 4). Il est recommandé de signaler les deux types d'isomères, *i.e.*, PFOS linéaire (L-PFOS) et PFOS total (linéaire et ramifié). Le L-PFOS est généralement bien dissocié des isomères ramifiés et la quantification séparée donne des données plus fiables. Cependant, le PFOS total devrait également être signalé car beaucoup de publications sur le PFOS dans l'eau ne mentionnent qu'une seule valeur. Des normes analytiques sont disponibles pour le L-PFOS mais pas pour tous les isomères ramifiés. Par ailleurs, la séparation des isomères ramifiés est difficile, ces derniers présentent des facteurs de réponse différents, menant à de plus importantes incertitudes d'analyse. Le ratio isomère linéaire/ramifié varie de façon significative d'un échantillon à l'autre. Le suivi de l'isomère linéaire offre une bonne base de prévision pour les isomères ramifiés, car ils proviennent de la même source.

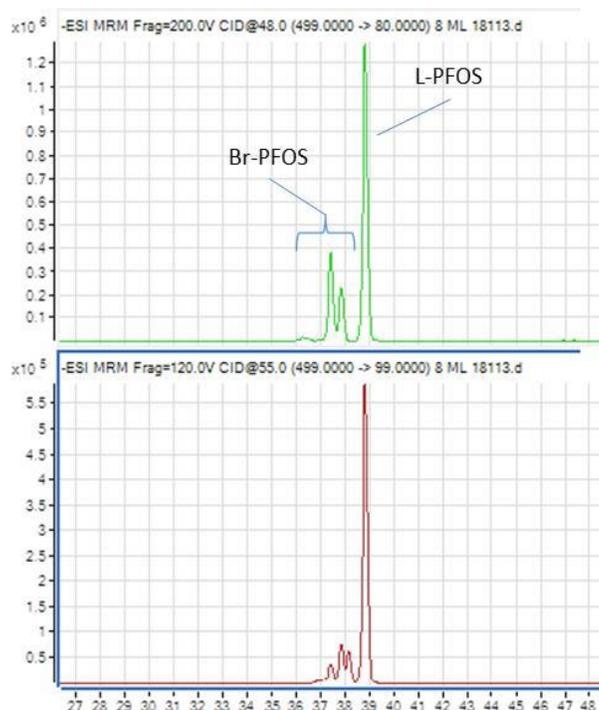


Figure 4: Le chromatogramme des PFOS linéaires et ramifiés

5.3.2 Contrôle de qualité

A des fins de contrôle qualité, inclure une solution de procédure à blanc pour toutes les substances et réactifs utilisés. L'eau purifiée de laboratoire, *e.g.*, MilliQ™ ou l'eau distillée peut être utilisée mais doit faire l'objet d'une vérification attestant l'absence totale de PFASs. En général, les eaux purifiées de laboratoire ne sont pas de bonnes solutions de procédure à blanc car elles présentent des traces de contamination en PFAS. Il n'existe pas encore de substances de référence disponible pour le PFOS dans l'eau. Utiliser si possible une eau de référence interne obtenue par étude interlaboratoire. Noter que ces paramètres s'appliquent aussi bien à l'isomère linéaire qu'aux isomères ramifiés. La contamination de PFOA en général est également rencontrée sur les instruments de LC à cause de la présence de PTFE dans les tubulures et raccords. Elle peut être minimisée avec une pré-colonne installée avant le connecteur d'injection.

Les paramètres de gradient et du spectromètre de masse dépendent du système LC-MS/MS et du type de colonne utilisée. Ces paramètres doivent être optimisés pour toutes les colonnes et instruments disponibles sur-place. Les résultats finaux (donnés en ng/mL) doivent être corrigés avec les niveaux de solution à blanc (ng/mL) avant le calcul des concentrations (ng/L). Pour une quantification fiable, les concentrations en solutions instrumentales et procédurales d'essai à blanc doivent être inférieures à 10% des concentrations rencontrées dans les échantillons environnementaux[60].

Recommandations pour l'analyse de PFOS et le compte-rendu

- L'instrument recommandé est le LC-MS/MS
- L'exigence minimale est que l'instrument d'analyse présente une capacité multiple MS à produire des ions quantifiants et qualifiants pour la quantification.
- Déterminer l'intervalle linéaire de la courbe de calibration

- Les concentrations en PFOS linéaire et en PFOS total doivent être signalés.
- Un blanc de procédure doit être déterminé en parallèle.
- Les niveaux de blanc doivent être inférieurs à 10% et les concentrations signalées doivent être corrigées avec les niveaux de blanc.

6 EVALUATIONS INTERLABORATOIRES

En réponse au nombre croissant de rapports confirmant la répartition des PFASs à travers le monde, la demande de base de données environnementales qualitatives et quantitatives est requise pour une évaluation précise des risques. Pendant plusieurs années, la source de préoccupations principale concernait la qualité des données obtenues [61]. Les problèmes identifiés lors de la quantification pointaient la disponibilité limitée d'étalons internes haute qualité marqués pour la spectrométrie de masse, les importantes incidences et interférences liées à la matrice, l'apparition d'isomères ramifiés de PFAS dans les substances industrielles et les échantillons, et les problèmes d'étalonnage dus à la contamination parasite du matériel de laboratoire et de mesure. Pour améliorer la qualité analytique de détermination du PFAS dans la nourriture et dans les échantillons environnementaux, plusieurs évaluations interlaboratoires ont été organisées à l'échelle internationale. C'est une façon efficace d'établir la crédibilité des laboratoires et d'encourager l'amélioration de la qualité des données rapportées.

Les résultats insatisfaisants obtenus lors de la 1^{ère} étude interlaboratoire conduite en 2004/2005 sur les matrices humaines et environnementales ont amené à réfléchir [62]. Depuis lors, un grand nombre de normes haute qualité sont devenues disponibles sur le marché, ainsi qu'un riche éventail d'étalons internes marqués pour la spectrométrie de masse. Une étude de suivi sur l'eau et le poisson a montré que l'analyse précise et rigoureuse des PFASs dans l'eau et le poisson est envisageable si plusieurs étapes essentielles sont correctement traitées, *e.g.*, l'utilisation systématique de normes de haute qualité et d'étalons internes marqués pour la spectrométrie de masse [63]. Des résultats précis et pertinents ont été obtenus car tous les participants ont utilisé les étalons internes marqués pour la spectrométrie de masse mis à disposition pour cette étude. La 3^e étude interlaboratoire sur les PFASs a été organisée pour évaluer si ces niveaux de performance pouvaient être maintenus [64]. Malgré les recommandations, de nombreux laboratoires ne se sont appuyés que sur un nombre limité d'étalons internes marqués pour la spectrométrie de masse. Concernant le PFOS, en particulier, les quantités significatives d'isomères ramifiés présents dans les échantillons d'eau s'avèrent être une importante source de variations, car les procédures de calibration sont basées seulement sur l'isomère linéaire. Aussi, certains résultats rapportés peuvent avoir été générés à partir des concentrations en sels de PFOS plutôt qu'à partir de l'étude anionique.

Une 5^e étude interlaboratoire conduite en 2011 s'est concentrée sur la clarté des instructions, en s'appuyant sur les sources d'erreurs et les requêtes signalées, bien que les laboratoires participants aient été libres d'utiliser leurs propres méthodes internes, *i.e.*, extraction, épuration et méthodes d'analyse. Les résultats ont montré que l'expérience accumulée des participants avait permis l'amélioration de la qualité analytique au cours des dernières décennies [65]. La majorité des laboratoires a obtenu de satisfaisants z-scores concernant l'eau potable (50%-71%). Lors de cette étude, les niveaux d'analyte dans la matrice étaient relativement bas, souvent proches du seuil de quantification (LOQ sigle anglais), ce qui reflète les scénarios en situation réelle mais qui augmente dans le même temps les difficultés à opérer une analyse précise. De nombreuses sources d'erreurs ont ainsi été identifiées et des méthodes pour les éviter ont été proposées. La 6^e étude interlaboratoire organisée

en 2013 a montré des résultats similaires à la 5^e étude interlaboratoire concernant l'analyse de l'eau [66]. Là encore, les concentrations en PFOS étaient basses, ce qui mettait en difficulté les performances analytiques. Sur l'ensemble des études interlaboratoires dédiées au PFAS, environ 30 laboratoires à travers le monde ont participé, avec une représentation majoritaire de l'Europe. Les performances analytiques doivent être établies en s'appuyant sur un nombre plus large de laboratoires couvrant l'ensemble des continents.

La dernière étude interlaboratoire a mis en lumière les méthodes d'extraction et d'analyse les plus utilisées aujourd'hui pour l'étude du PFOS dans l'eau [66]. 90% des participants ont eu recours à l'extraction en phase solide (SPE), qui couple les étapes d'extraction et d'épuration pour les échantillons d'eau. Les deux types de colonnes SPE les plus utilisées sont la colonne WAX et la colonne HBL. Les laboratoires restants n'ont pas ou peu effectué de pré-traitement sur l'échantillon avant analyse. La majorité des laboratoires a utilisé le LC-QQQ-MS (LC-MS/MS). Les instructions incitant à signaler les acides sulfonates perfluoroalkyles (PFSA) sur la base anionique et non sur la base du sel ont aidé à améliorer la précision des résultats obtenus, et les lignes directrices doivent contenir des instructions claires sur ce sujet. De plus, les participants quantifient généralement à l'encontre de la norme qui consiste à n'inclure que l'isomère alkylé linéaire. Les isomères alkylés ramifiés présentent des facteurs de réponse différents de ceux des isomères linéaires lors de la détection MS/MS [67], ce qui peut influencer sur les résultats observés. Le problème reste limité lorsque le profil majoritaire de PFOS dans l'échantillon est le PFOS linéaire, mais dans l'eau potable utilisée pour cette étude interlaboratoire, les isomères ramifiés représentaient 40% du PFOS total.

Le Comité Japonais des Normes Industrielles (JIS) joue un rôle central dans les activités de normalisation au Japon, et, à ce titre, un protocole pour l'analyse du PFOS et du PFOA dans l'eau a été créé. Trois études interlaboratoire ont été conduites (en 2006, 2008 et 2009) appliquant ce protocole (ISO 25101) et les résultats rapportés furent satisfaisants [60]. L'étude interlaboratoire de 2011 et les méthodes du JIS sont comparées dans l'Annexe 2, avec l'approche suggérée par le PNUE pour l'analyse du PFOS dans l'eau.

La 2^e évaluation interlaboratoire du PNUE, effectuée en 2012/2013, incluait pour la première fois le PFOS et autres PFASs [68]. Les résultats sont répertoriés ci-après:

- Plus de 30 laboratoires ont soumis leurs résultats sur les composés PFAS mais seulement en provenance d'Asie et du GEOA, ce qui indique que la disponibilité des capacités analytiques en Afrique, dans la communauté économique eurasiatique, et dans le Groupe des États d'Amérique latine et des Caraïbes est encore très faible ou inexistante.
- Les résultats concernant les solutions standard furent excellents, montrant un coefficient de variation de moins de 10% en PFOS dans ces deux régions. Les résultats concernant les sédiments furent également bons, avec des CV de 15% pour l'Asie et 17% pour le GEOA. Les résultats concernant les échantillons de poisson pour le PFOS furent également prometteurs pour les deux régions (GEOA, CV = 10%, n = 10; Asie, CV = 19%, n = 9).
- Les résultats limités aux échantillons de lait maternel furent bons pour l'Asie (CV = 13%, n = 3), mais insatisfaisants pour le GEOA (CV = 72%, n = 5) dû à une donnée aberrante.
- Les résultats pour les extraits enrichis d'air furent bons pour le GEOA (CV = 13%, n = 5), et bien que seulement 3 résultats furent soumis pour le PFOS en Asie, la variation apparaissait relativement importante (CV = 81%). Dans les deux régions, moins de deux résultats par composé précurseur ont été soumis, et il ne fut pas pratiqué de nouvelles évaluations régionales de ces composés.

- Concernant les composés PFAS, des échantillons d'eau et de sérum sanguin humain ont été envoyés pour analyse. Au total, 13 laboratoires ont retourné un compte-rendu concernant le sérum sanguin humain et 25 pour les échantillons d'eau. Concernant le sérum sanguin humain, les résultats se révélèrent assez décevants pour les deux régions, avec des variations relativement larges pour l'Asie (CV = 37%, n = 4) comme pour le GEOA (CV = 25%, n = 4) en PFOS. Les résultats en PFOS pour les échantillons d'eau furent excellents pour l'Asie (CV = 7%, n = 10) mais insatisfaisants pour le GEOA (CV = 38%, n = 10).
- La plupart des laboratoires n'a pas signalé l'ensemble des composés PFAS et aucune somme de composés PFAS n'a été incluse dans le rapport. Lors de l'utilisation d'une somme de PFASs, les résultats ne sont clairement pas aussi bons que pour un composé unique, comme par exemple, le PFOS.

7 AUTRES CONSIDÉRATIONS

Ce document n'inclut pas les procédures étape par étape d'extraction et d'analyse quantitative du PFOS dans l'eau. Des informations supplémentaires sont mises à disposition dans le document de référence du GMP pour les polluants organiques persistants [1]. La procédure étape par étape pour la détermination du PFOS dans l'eau est disponible dans le protocole du groupe de travail sur le PFOS dans l'eau[38] et dans le document ISO 25101 (2009). Il est important de noter que la méthode ISO a une limite de quantification en PFOS de 10 ng L^{-1} , alors que de nombreux échantillons environnementaux, en particulier l'eau de mer, présentent généralement des concentrations de l'ordre du pg L^{-1} . Néanmoins, la taille de l'échantillon et les calibrations analytiques standard peuvent être ajustés pour accéder à des plus basses limites de détection.

8 RÉFÉRENCES

1. UNEP, *Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants*. 2013
2. UNEP, *Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants*. 2015, <http://synergies.pops.int/2015COPs/MeetingDocuments/tabid/4243/language/en-US/Default.aspx>
3. UNEP, *Framework for the effectiveness evaluation of the Stockholm Convention pursuant to Article 16*. 2013
4. Kissa, E., *Fluorinated surfactants and repellents*. 2001, New York/Basel: Marcel Dekker Inc.
5. Ahrens, L., *Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate*. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011. **13**(1): p. 20-31.
6. OECD, *Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts*. 2002, <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/2382880.pdf>
7. Lohmann, R., E. Jurado, H.A. Dijkstra, and J. Dachs, *Vertical eddy diffusion as a key mechanism for removing perfluorooctanoic acid (PFOA) from the global surface oceans*. *Environ. Poll.*, 2013. **179**: p. 88-94.
8. Zareitalabad, P., J. Siemens, M. Hamer, and W. Amelung, *Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients*. *Chemosphere*, 2013. **91**(6): p. 725-732.
9. Eschauzier, C., E. Beerendonk, P. Scholte-Veenendaal, and P. De Voogt, *Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain*. *Environmental Science & Technology*, 2011. **46**(3): p. 1708-1715.
10. Xiao, F., M.F. Simcik, and J.S. Gulliver, *Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation*. *Water Research*, 2013. **47**(1): p. 49-56.
11. Vestergren, R., U. Berger, A. Glynn, and I.T. Cousins, *Dietary exposure to perfluoroalkyl acids for the Swedish population in 1999, 2005 and 2010*. *Environ. Int.*, 2012. **49**: p. 120-127.
12. EU, *Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy*. *Official Journal of the European Union*, 2013. **L226**: p. 1-17.
13. Ahrens, L. and M. Bundschuh, *Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014. **33**(9): p. 1921-1929.
14. Houde, M., A.O. De Silva, D.C.G. Muir, and R.J. Letcher, *Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review*. *Environmental Science & Technology*, 2011. **45**(19): p. 7962-7973.
15. Butt, C.M., U. Berger, R. Bossi, and G.T. Tomy, *Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment*. *Science of The Total Environment*, 2010. **408**(15): p. 2936-2965.
16. Benskin, J.P., D.C.G. Muir, B.F. Scott, C. Spencer, A.O. De Silva, H. Kylin, J.W. Martin, A. Morris, R. Lohmann, G. Tomy, B. Rosenberg, S. Taniyasu, and N. Yamashita, *Perfluoroalkyl Acids in the*

- Atlantic and Canadian Arctic Oceans*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(11): p. 5815-5823.
17. Loos, R., G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, M. Bolchi, and B.M. Gawlik, *Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water*. Water Research, 2010. **44**(14): p. 4115-4126.
 18. De Silva, A.O., C. Spencer, B.F. Scott, S. Backus, and D.C.G. Muir, *Detection of a Cyclic Perfluorinated Acid, Perfluoroethylcyclohexane Sulfonate, in the Great Lakes of North America*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(19): p. 8060-8066.
 19. Yu, N., W. Shi, B. Zhang, G. Su, J. Feng, X. Zhang, S. Wei, and H. Yu, *Occurrence of Perfluoroalkyl Acids Including Perfluorooctane Sulfonate Isomers in Huai River Basin and Taihu Lake in Jiangsu Province, China*. Environmental Science & Technology, 2012. **47**(2): p. 710-717.
 20. Lu, Z., L. Song, Z. Zhao, Y. Ma, J. Wang, H. Yang, H. Ma, M. Cai, G. Codling, R. Ebinghaus, Z. Xie, and J.P. Giesy, *Occurrence and trends in concentrations of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface waters of eastern China*. Chemosphere, 2015. **119**(0): p. 820-827.
 21. Eriksson, U., A. Kärrman, A. Rotander, B. Mikkelsen, and M. Dam, *Perfluoroalkyl substances (PFASs) in food and water from Faroe Islands*. Environ. Sci. Pollut. Res., 2013. **In press**.
 22. Loos, R., G. Locoro, and S. Contini, *Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis*. Water Res., 2010. **44**: p. 2325-2335.
 23. Möller, A., L. Ahrens, R. Surm, J. Westerveld, F. van der Wielen, R. Ebinghaus, and P. de Voogt, *Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed*. Environmental Pollution, 2010. **158**(10): p. 3243-3250.
 24. Loi, E.I.H., L.W.Y. Yeung, S.A. Mabury, and P.K.S. Lam, *Detections of commercial fluorosurfactants in Hong Kong marine environment and human blood: A pilot study*. Environ. Sci. Technol., 2013. **47**: p. 4677-4685.
 25. Loos, R., S. Tavazzi, B. Paracchini, E. Canuti, and C. Weissteiner, *Analysis of polar organic contaminants in surface water of the northern Adriatic Sea by solid-phase extraction followed by ultrahigh-pressure liquid chromatography-QTRAP® MS using a hybrid triple-quadrupole linear ion trap instrument*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013. **405**(18): p. 5875-5885.
 26. Yamashita, N., S. Taniyasu, G. Petrick, S. Wei, T. Gamo, P.K.S. Lam, and K. Kannan, *Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters*. Chemosphere, 2008. **70**(7): p. 1247-1255.
 27. Ahrens, L., M. Plassmann, Z. Xie, and R. Ebinghaus, *Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the river Elbe and North Sea, Germany*. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2009. **3**(2): p. 152-170.
 28. Ahrens, L., S. Taniyasu, L.W.Y. Yeung, N. Yamashita, P.K.S. Lam, and R. Ebinghaus, *Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan*. Chemosphere, 2010. **79**(3): p. 266-272.
 29. Loos, R., B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, and G. Bidoglio, *EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters*. Environmental Pollution, 2009. **157**(2): p. 561-568.

30. McLachlan, M.S., K.E. Holmström, M. Reth, and U. Berger, *Riverine Discharge of Perfluorinated Carboxylates from the European Continent*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(21): p. 7260-7265.
31. Scott, B.F., A.O. De Silva, C. Spencer, E. Lopez, S.M. Backus, and D.C.G. Muir, *Perfluoroalkyl acids in Lake Superior water: Trends and sources*. Journal of Great Lakes Research, 2010. **36**(2): p. 277-284.
32. Paul, A.G., M. Scheringer, K. Hungerbühler, R. Loos, K.C. Jones, and A.J. Sweetman, *Estimating the aquatic emissions and fate of perfluorooctane sulfonate (PFOS) into the river Rhine*. Journal of Environmental Monitoring, 2012. **14**(2): p. 524-530.
33. Wang, T., J.S. Khim, C. Chen, J.E. Naile, Y.M. Lu, K. Kannan, J. Park, W. Luo, W. Jiao, W. Hu, and J.P. Giesy, *Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: comparison to level of industrialization*. Environ. Int., 2012. **42**: p. 37-46.
34. Filipovic, M., U. Berger, and M.S. McLachlan, *Mass balance of perfluoroalkyl acids in the Baltic Sea*. Environ. Sci. Technol., 2013. **47**: p. 4088-4095.
35. You, C., C. Jia, and G. Pan, *Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface*. Environmental Pollution, 2010. **158**(5): p. 1343-1347.
36. Sakurai, T., S. Serizawa, T. Isobe, J. Kobayashi, K. Kodama, G. Kume, J.-H. Lee, H. Maki, Y. Imaizumi, N. Suzuki, T. Horiguchi, M. Morita, and H. Shiraishi, *Spatial, Phase, And Temporal Distributions of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Tokyo Bay, Japan*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(11): p. 4110-4115.
37. González-Gaya, B., J. Dachs, J.L. Roscales, G. Caballero, and B. Jiménez, *Perfluoroalkylated Substances in the Global Tropical and Subtropical Surface Oceans*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(22): p. 13076-13084.
38. GMP, U., *Protocol 1: The analysis of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in water and Perfluorooctane sulfonamide (FOSA), mothers' milk, human serum and air, and the analysis of some perfluorooctane sulfonamides (FOSAS) and perfluorooctane sulfonamido ethanols (FOSES) in air*, U.N.E.P.U. Chemicals branch, Division of Technology, Industry and Economics, Editor. 2015
39. Vyas, S.M., I. Kania-Korwel, and H.-J. Lehmler, *Differences in the isomer composition of perfluorooctanesulfonyl (PFOS) derivatives*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2007. **42**(3): p. 249-255.
40. 3M, *Water Solubility in Natural Seawater and 3.5% Sodium Chloride Solution - Shake Flask Method*, S.P. 3M Company, MN, Editor. 2001
41. 3M, *Solubility in Octanol - Shake Flask Method*, S.P. 3M Company, MN, Editor. 2001
42. Xie, Z., Z. Zhao, A. Möller, H. Wolschke, L. Ahrens, R. Sturm, and R. Ebinghaus, *Neutral poly- and perfluoroalkyl substances in air and seawater of the North Sea*. Environmental Science and Pollution Research, 2013. **20**(11): p. 7988-8000.
43. D'Eon, J.C. and S.A. Mabury, *Production of Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) from the Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants (PAPS): Exploring Routes of Human Contamination*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(13): p. 4799-4805.

44. Martin, J.W., D.A. Ellis, S.A. Mabury, M.D. Hurley, and T.J. Wallington, *Atmospheric Chemistry of Perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and Product Studies of the OH Radical and Cl Atom Initiated Oxidation of N-Ethyl Perfluorobutanesulfonamide*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(3): p. 864-872.
45. Berger, U., M. Kaiser, A. Kärrman, J. Barber, and S.J. Leeuwen, *Recent developments in trace analysis of poly- and perfluoroalkyl substances*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011. **400**(6): p. 1625-1635.
46. Wang, S., H. Wang, and W. Deng, *Perfluorooctane sulfonate (PFOS) distribution and effect factors in the water and sediment of the Yellow River Estuary, China*. Environmental Monitoring and Assessment, 2013. **185**(10): p. 8517-8524.
47. UNEP/WHO, *Water Quality Monitoring - A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes*, J.B.a.R. Ballance, Editor. 1996. p. 23.
48. EC, *Technical Background Document on Identification of Mixing Zones*. 2010, <https://circabc.europa.eu/faces/jsp/extension/wai/navigation/container.jsp>
49. EPA, U., *Monitoring Guidance for the National Estuary Program 2009*, http://water.epa.gov/type/oceb/nep/upload/2009_03_13_estuaries_wholeguidance.pdf
50. Ullah, S., T. Alsberg, R. Vestergren, and U. Berger, *Determination of perfluoroalkyl carboxylic, sulfonic, and phosphonic acids in food*. Anal. Bioanal. Chem, 2012. DOI: **10.1007/s00216-012-6374-z**
51. Lloyd, A.S., V.A. Bailey, S.J. Hird, A. Routledge, and D.B. Clarke, *Mass spectral studies towards more reliable measurement of perfluorooctanesulfonic acid and other perfluorinated chemicals (PFCs) in food matrices using liquid chromatography/tandem mass spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009. **23**(18): p. 2923-2938.
52. Larsen, B.S. and M.A. Kaiser, *Challenges in perfluorocarboxylic acid measurements* Anal. Chem., 2007. **79**: p. 3966-3973.
53. Kaserzon, S.L., K. Kennedy, D.W. Hawker, J. Thompson, S. Carter, A.C. Roach, K. Booij, and J.F. Mueller, *Development and Calibration of a Passive Sampler for Perfluorinated Alkyl Carboxylates and Sulfonates in Water*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(9): p. 4985-4993.
54. Young, T.A., J. Heidler, C.R. Matos-Pérez, A. Sapkota, T. Toler, K.E. Gibson, K.J. Schwab, and R.U. Halden, *Ab Initio and in Situ Comparison of Caffeine, Triclosan, and Triclocarban as Indicators of Sewage-Derived Microbes in Surface Waters*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(9): p. 3335-3340.
55. Subedi, B. and K. Kannan, *Fate of Artificial Sweeteners in Wastewater Treatment Plants in New York State, U.S.A.* Environmental Science & Technology, 2014. **48**(23): p. 13668-13674.
56. Roy, J.W., D.R. Van Stempvoort, and G. Bickerton, *Artificial sweeteners as potential tracers of municipal landfill leachate*. Environmental Pollution, 2014. **184**(0): p. 89-93.
57. Murakami, M., C. Morita, T. Morimoto, and H. Takada, *Source analysis of perfluorocarboxylates in Tokyo Bay during dry weather and wet weather using sewage markers*. Environmental Chemistry, 2011. **8**(4): p. 355-362.
58. standards, I., *Water quality -- Sampling -- Part 14: Guidance on quality assurance and quality control of environmental water sampling and handling*. 2014, http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=55452

59. EC, *Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical method and the interpretation of results (2002/657/EC)*. Off. J. Eur. Commun., 2002.
60. Taniyasu, S., K. Kannan, Q. Wu, K.Y. Kwok, L.W.Y. Yeung, P.K.S. Lam, B. Chittim, T. Kida, T. Takasuga, Y. Tsuchiya, and N. Yamashita, *Inter-laboratory trials for analysis of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in water samples: Performance and recommendations*. *Analytica Chimica Acta*, 2013. **770**(0): p. 111-120.
61. de Voogt, P., *Perfluorinated alkylated substances*, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, P. de Voogt, Editor. 2010, Springer: New York. p. 1-222.
62. Van Leeuwen, S.P.J., A. Karrman, B. Van Bavel, J. De Boer, and G. Lindström, *Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples*. *Environ. Sci. Technol.*, 2006. **40**(24): p. 7854-7860.
63. Van Leeuwen, S.P.J., C.P. Swart, I. Van der Veen, and J. De Boer, *Significant improvement in the analysis of perfluorinated compounds in water and fish: Results from an interlaboratory method evaluation study*. *J. Chromatogr A*, 2009. **1216**(3): p. 401-409.
64. Van Leeuwen, S.P.J., M. Strub, W. Cofino, G. Lindström, and B. van Bavel, *Third interlaboratory study on perfluorinated compounds in environmental and human matrices*. 2011, Institute for Environmental Studies (IVM), VU University: Amsterdam
65. Weiss, J.M., I. Van der Veen, S.P.J. Van Leeuwen, W. Cofino, S. Crum, and J. De Boer, *Analytical improvements shown over four interlaboratory studies of perfluoroalkyl substances in environmental and food samples*. *TrAC*, 2013. **43**: p. 204-216.
66. Van der Veen, I., J. Weiss, and B. Van Hattum, *6th Interlaboratory study (ILS on perfluoroalkyl substances (PFASs) in environmental samples 2013*, J.d. Boer, Editor. 2014, Institute for Environmental Studies (IVM), VU University: Amsterdam. p. 143
67. Benskin, J.P., M. Bataineh, and J.W. Martin, *Simultaneous characterization of perfluoroalkyl carboxylate, sulfonate, and sulfonamide isomers by liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. *Anal. Chem.*, 2007. **79**(17): p. 6455-6464.
68. UNEP, *Bi-ennial global interlaboratory assessment on persistent organic pollutants - Second round 2012/2013*. 2014

ANNEXE 1 – RECOMMANDATIONS POUR LE SUIVI DU PFOS DANS L'EAU

- Définir les objectifs du projet et les sites retenus pour le suivi.
- Rassembler les données hydrologiques et autres données pertinentes (présence industrielle ou station d'épuration, densité de population, etc.).
- A des fins de surveillance, les estuaires sont des sites d'échantillonnage recommandés, mais les données issues d'autres sites sont bienvenues et doivent présenter l'une des caractéristiques suivantes:
 - Estuaire (voir les documents de l'EPA des États Unis sur les sites petits et espacés (<10 km²) et sur les fleuves à marées plus importants et les baies [49])
 - Fleuve en aval de zones peuplées (distance de brassage suffisante depuis toute zone de confluence)
 - Lac avec une population environnante définie
 - Affluent (avant déversement dans le cours d'eau principal)
- Adapter la distance de prélèvement depuis la rive en fonction des circonstances sur place. S'assurer que l'échantillon d'eau provient d'une zone correctement brassée.
- Faciliter l'accès aux embarcations limnologiques ou océanographiques pouvant déployer le matériel de prélèvement d'eau, ou faciliter l'accès depuis la berge, par exemple, avec des ponts.
- Prélever sur le site sélectionné, 4 fois par an (sur le même site et avec la même méthode)
- Définir avec soin les périodes de prélèvement, en fonction des conditions optimales, et de préférence stables d'une année sur l'autre (e.g., 2 fois en période de hautes eaux et 2 fois en périodes de basses eaux, en évitant les périodes de sécheresse ou de gel)
- Le prélèvement actif/instantané est la méthode recommandée.
- Utiliser, e.g., un NiskinTM ou autre échantillonneur d'eau activé à distance, ou par simple immersion manuelle
- Éviter le prélèvement en surface.
- Pour le prélèvement, utiliser une bouteille à large col, de 500 mL en HDPE.
- Utiliser des contenant d'échantillonnage et de stockage en HDPE (bouteilles de prélèvement, tubes à essais, flacons, etc.).
- L'ensemble du matériel doit être rincé au méthanol avant usage.
- Le volume d'analyse est généralement de 50 mL-500 mL et doit être déterminé par le laboratoire d'analyse.
- Pour éviter les contaminations croisées, les bouteilles de prélèvements ne doivent être utilisées qu'une seule fois.
- Effectuer 2 prélèvements, un pour l'analyse, l'autre pour confirmation ultérieure, si nécessaire.
- Conserver les échantillons au réfrigérateur jusqu'à analyse.
- Il est recommandé d'effectuer un examen-pilote pour déterminer les niveaux et s'entraîner au prélèvement.
- Les données minimum à transmettre sont:
 - Le code d'identité du site (créé par le GMP DWH une fois le site répertorié dans le lexique)
 - Le nom du lieu
 - La date
 - Les noms des membres du personnel menant l'échantillonnage
 - Les coordonnées GPS du site d'échantillonnage
 - Eau de mer ou eau douce

- La distance à la rive
- Profondeur de l'eau
- Profondeur de prélèvement
- Particules en Suspension (TSS sigle anglais)
- Conductivité
- Se renseigner sur les programmes de suivi existants et collaborer à la collecte de données et aux périodes d'échantillonnages.
- Fournir à la Convention l'ensemble des données minimum demandées
- L'échantillon ne doit pas être filtré avant analyse, sauf nécessité absolue pour éviter l'obstruction des cartouches d'extraction en phase solide.
- La phase analysée doit être clairement spécifiée avec les données.
- Ajouter un renfort d'étalon interne aux échantillons dès leur réception par le laboratoire d'analyse.
- Laisser les échantillons se stabiliser avec le renfort d'étalon interne avant analyse (~ 1 mois).
- Il est recommandé d'utiliser tout le contenu d'une bouteille d'échantillon pour l'analyse.
- Utiliser une colonne SPE type WAX pour l'extraction et l'épuration
- L'instrument recommandé est le LC-MS/MS
- L'exigence minimale est que l'instrument d'analyse présente une capacité multiple MS à produire des ions quantifiants et qualifiants pour la quantification.
- Déterminer l'intervalle linéaire de la courbe de calibration
- Les concentrations en PFOS linéaire et en PFOS total doivent être signalées.
- Un blanc de procédure doit être déterminé en parallèle.
- Les niveaux de blanc doivent être inférieurs à 10% et les concentrations signalées doivent être corrigées avec les niveaux de blanc.

ANNEXE 2 – DEUX RESULTATS D'ETUDES INTERLABORATOIRES ET METHODOLOGIE ANALYTIQUE RECOMMANDEE POUR LA DETERMINATION DE PFOS DANS DES ECHANTILLONS D'EAU

	JIS 2009 [60]	4 th ILS 2011 [65]	Méthode Recommandée
Méthode	ISO 25101 acc. JIS	Méthodes internes	PNUE/GMP Directives de suivi
Volume d'échantillon	500 mL eau de surface	<500 mL eau potable	100 mL-500 mL
Pré-traitement de l'échantillon	Filtration	Homogénéisation	Homogénéisation
Technique d'extraction	SPE (OASIS WAX Waters), conditionnée avec 4 mL ammoniacque/méthanol à 0.1%, 4 mL méthanol et 4 mL d'eau.	SPE (WAX 32%, HLB 23% et 32% SPE indéterminé)	SPE (OASIS WAX Waters), conditionnée avec 4 mL ammoniacque/ méthanol à 0.1%, 4 mL méthanol et 4 mL d'eau.
Extraction et épuration	Après avoir ajouté l'échantillon à la colonne SPE, rincer avec 4 mL de tampon d'acétate (pH 4). Jeter l'éluat et centrifuger la colonne jusqu'à séchage total. L'extrait a été élué avec 4 mL de méthanol et 4 mL d'ammoniacque/méthanol à 0.1%.	Différences selon les participants	Après avoir ajouté l'échantillon à la colonne SPE, rincer avec 4 mL de tampon d'acétate (pH 4) et 8 mL de THF:MeOH (75:25). Jeter l'éluat et laisser sécher la colonne. L'extrait a été élué avec 4 mL de méthanol et 0.1% d'ammoniacque.
Colonne LC	Différences selon les participants	Presque tout le monde a utilisé une colonne C ₁₈ d'origine différente	Colonne C ₁₈
LC/MS(MS)	Différences selon les participants	La majorité des laboratoires a utilisé LC - QQQ- MS (LC-MS/MS) (53%), et quelques autres ont utilisé Q-trap (13%), Orbitrap (7%) ou autre méthode LC-MS.	Acquisition Multiple MS Deux passages par analyte
Étalons internes marqués	Oui (Wellington commercial)	Tous les participants ont utilisé des étalons internes normalisés en masse mais pas pour tous les composés-cibles	Oui
Composé cible	PFCA (C ₄ -C ₁₈) et PFSA (C ₄ -C ₁₀) et FOSA	PFCA (C ₄ -C ₁₄) et PFSA (C ₄ -C ₁₀), FOSA et 6:2 FTS	PFOS Linéaire et PFOS Total