

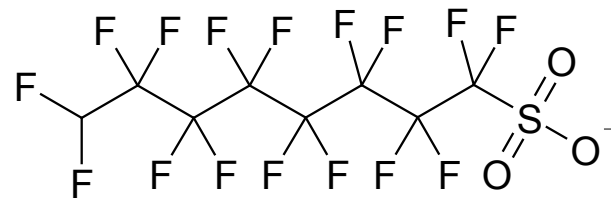
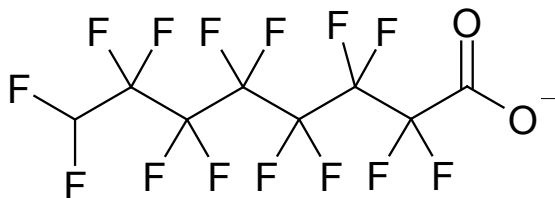
Dynamique biogéochimique des acides perfluorés dans un cours d'eau urbain :

Exemple de la Seine à Paris

Pierre Labadie et Marc Chevreuil
p.labadie@epoc.u-bordeaux1.fr



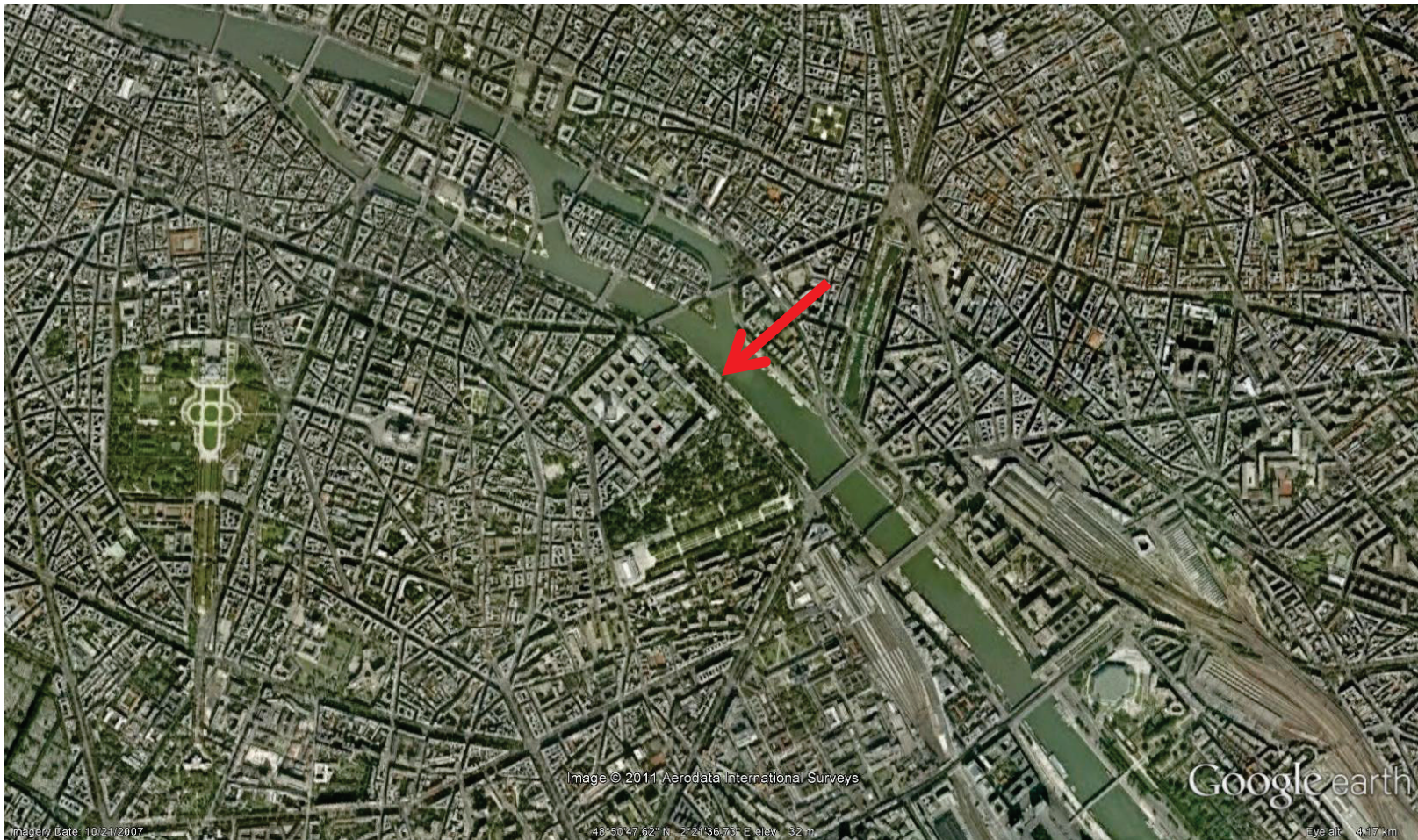
- Deux familles d'intérêt particulier: acides carboxyliques et sulfoniques perfluorés



- Extrêmement persistants
- Bioaccumulables
- Caractère hépatotoxique, immunotoxique / altération développement
- Peuvent répondre aux critères PBT
- PFOS classé comme POP (Convention de Stockholm)

- Existence de sources directes et indirectes
- Existence de sources ponctuelles et diffuses :
 - rejets industriels / STEP
 - rejets unitaires de temps de pluie, exutoires pluviaux urbains...
→ Importance du milieu urbain
- Dynamique dans les écosystèmes aquatiques mal documentée
- Objectifs :
 - évolution temporelle des niveaux de contamination en milieu urbain
 - lien avec les conditions hydrologiques
 - flux

Dynamique des PFC dans la Seine



Forte pression anthropique + faible dilution = vulnérabilité

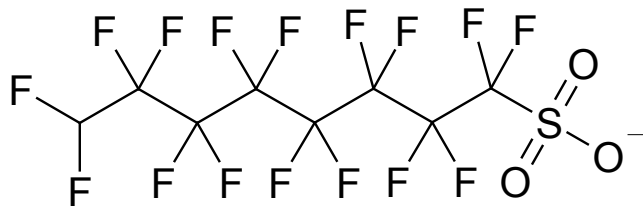
Site de prélèvement : Paris centre

Impacté par rejets STEP amont + rejets urbains de temps de pluie

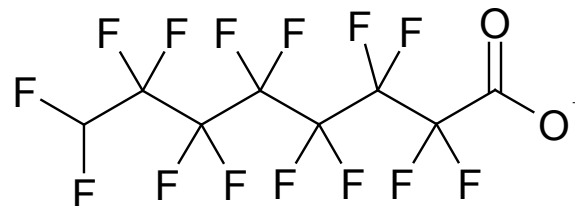
15 analytes ciblés:

4 sulfonates (C4-C10)

11 acides carboxyliques (C4-C14)



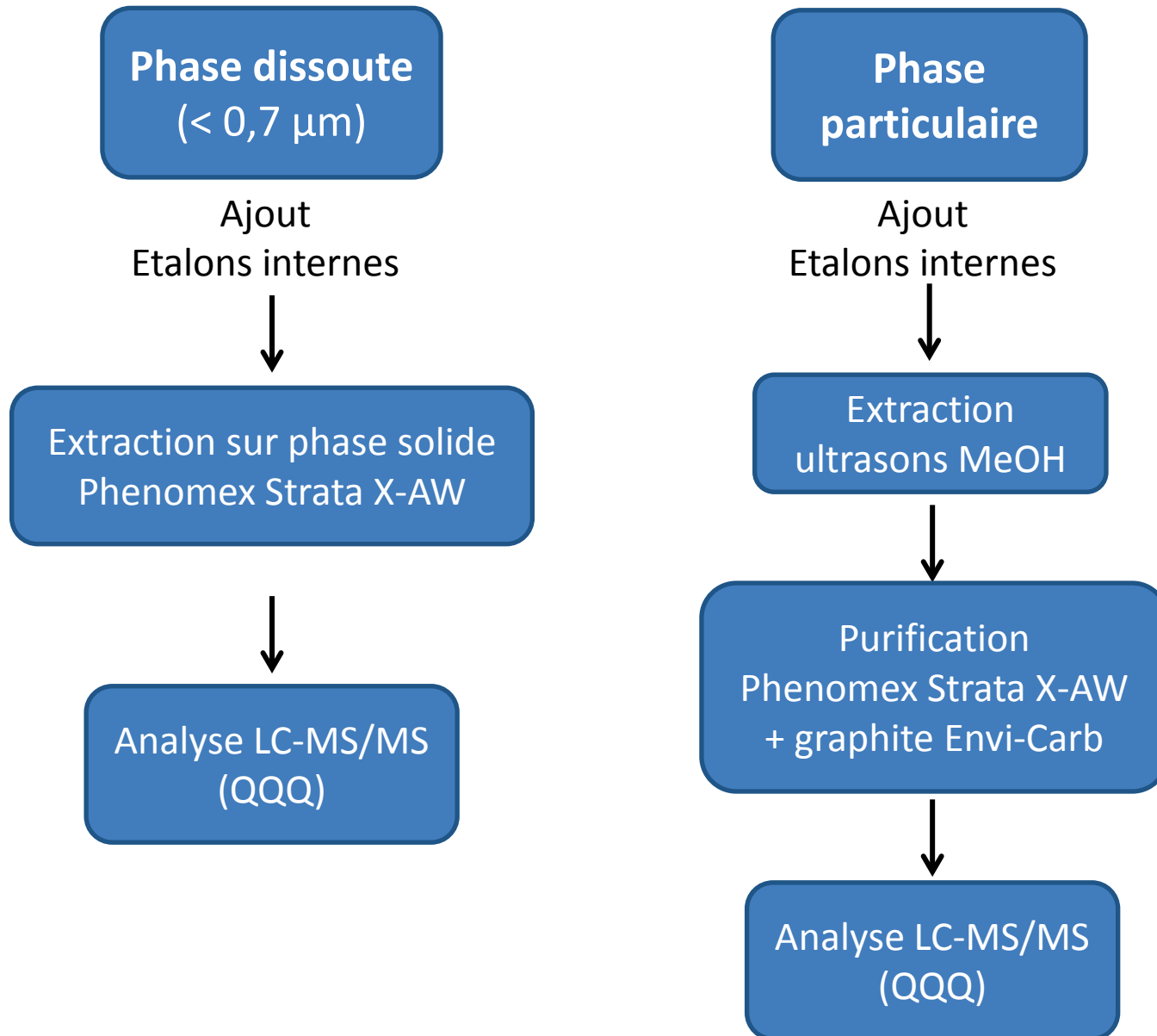
PFOS



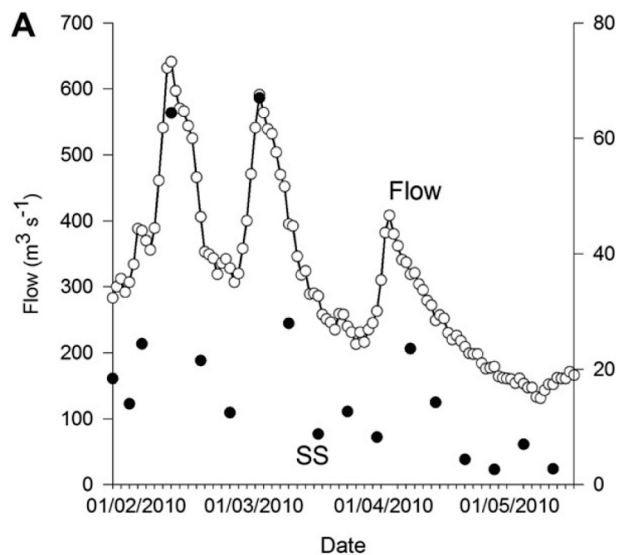
PFOA

Etalons internes marqués ^{13}C :

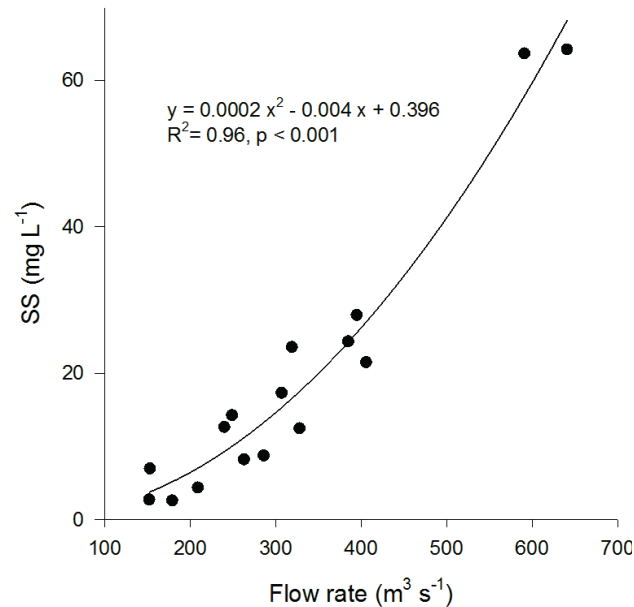
$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA, $^{13}\text{C}_4$ -PFOA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDA et $^{13}\text{C}_4$ -PFOS



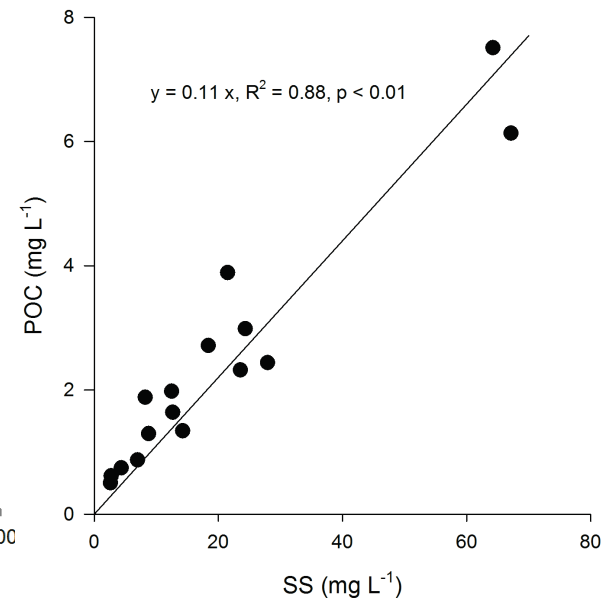
Dynamique des PFC dans la Seine



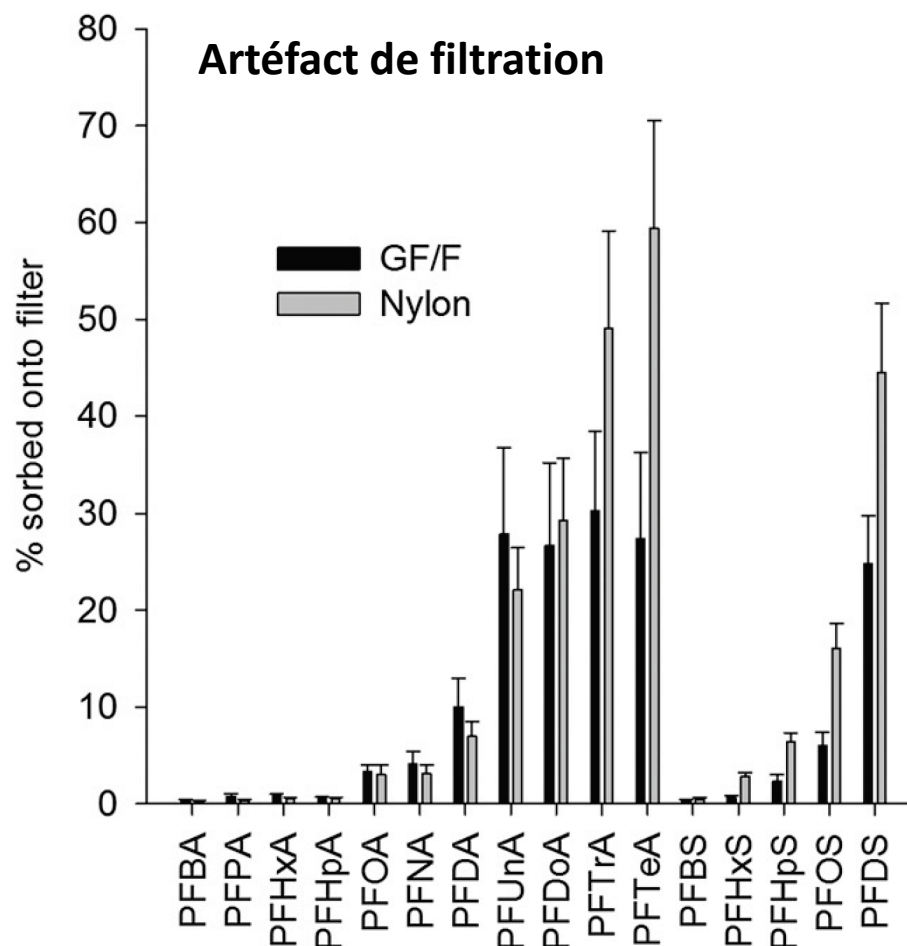
Q : 150 - 640 m^3/s
MES : 3-67 mg/L



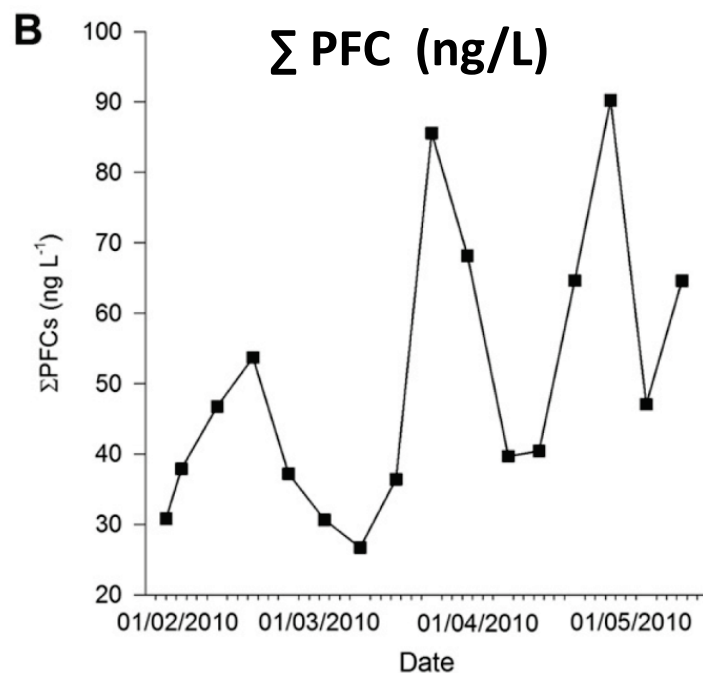
Corrélation MES / débit



Corrélation COP/ MES



- Surestimation des concentrations particulières
 - Sous-estimation des concentrations dissoutes
- C totale pour composés $\geq C_{10}$ / correction nécessaire



ΣPFC (ng/L) : 30-90 ng/L

Moyenne : 55 ng/L

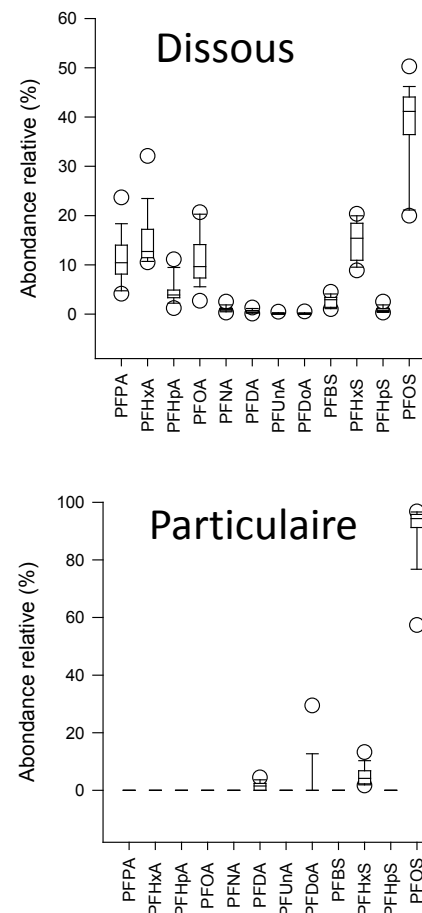
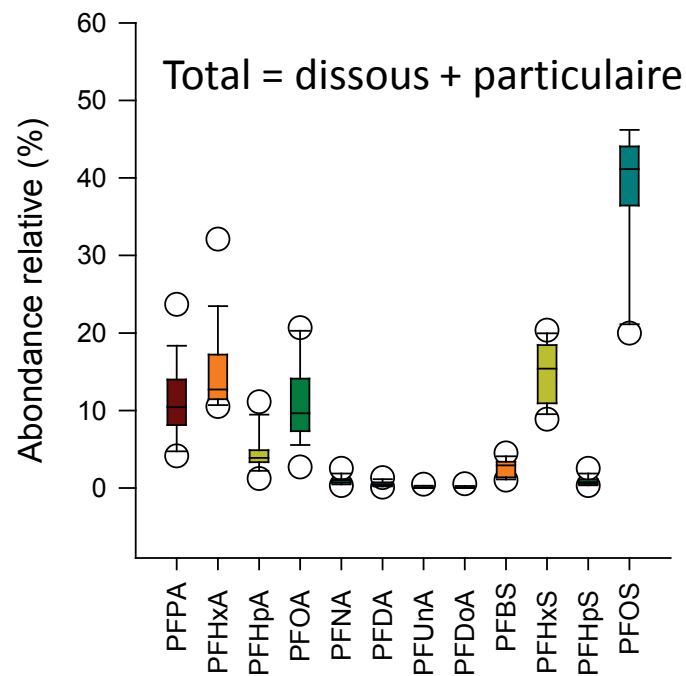
Médiane: 47 ng/L

- Niveaux PFCA cohérents avec Seine aval (McLachlan et al., 2007)
- Niveaux PFOS : même ordre de grandeur que médiane européenne (Loos et al., 2009)

McLachlan, M.S., Holmström, K.E., Reth, M., Berger, U., 2007. Environ. Sci. Technol. 41, 7260-7265

Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. Environ. Pollut. 157, 561-568

Dynamique des PFC dans la Seine

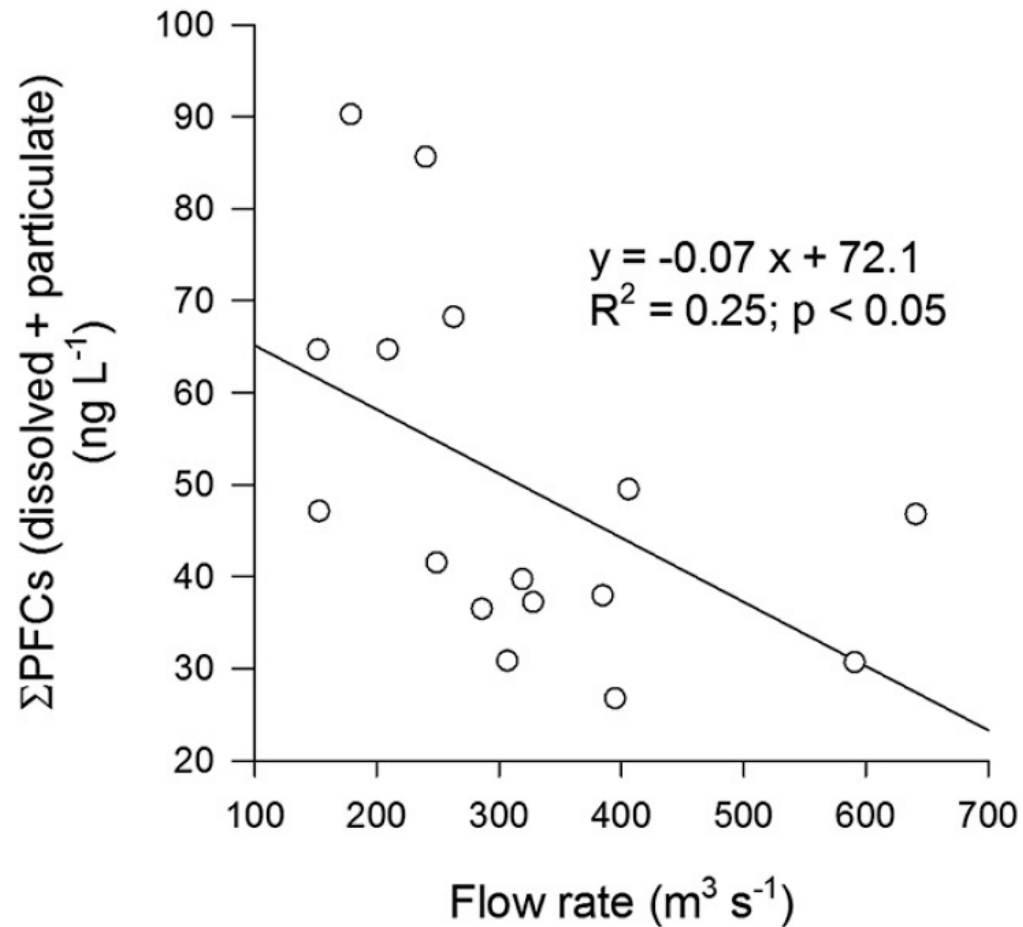


- PFOS > PFHxS $\approx$ PFHxA > PFOA/PFPA
- Composés principalement en phase dissoute (max PFOS = 13 %)

Table S2. Pearson product–moment correlation coefficients between PFCs in the River Seine (n = 16). *: p < 0.05, **: p < 0.01.

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS
PFPA	0.61*	0.64**	-0.03	0.69**	0.09	0.57*	0.47	0.40	0.82**	0.13
PFHxA		0.89**	0.41	0.70**	0.48	0.28	0.18	0.38	0.65**	0.38
PFHpA			0.28	0.85**	0.36	0.51*	-0.05	0.10	0.84**	0.14
PFOA				0.34	0.72**	-0.07	-0.12	0.28	-0.01	0.76**
PFNA					0.52*	0.72**	0.00	0.07	0.91**	0.24
PFDA						0.06	0.00	0.27	0.19	0.74*
PFUnA							-0.08	-0.30	0.79**	-0.30
PFBS								0.82**	0.11	0.37
PFHxS									0.04	0.74**
PFHpS										-0.05

- Forte corrélation PFOS/PFHxS/PFOA : absence de production de PFC dans le BV
- Sources d'émission similaires : relargage passif/diffus depuis produits manufacturés



Corrélation négative significative mais peu explicative pour ΣPFC

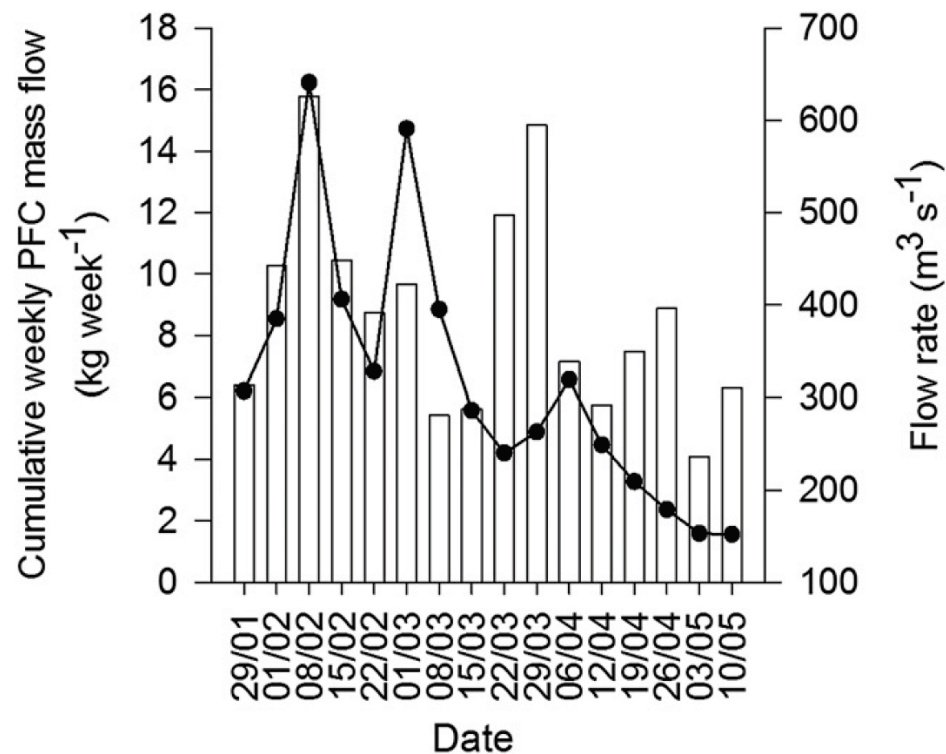
Table S3. Pearson product–moment correlation coefficients between PFC levels and river flow rate (n = 16).

	Correlation coefficient	p-value
PFPA	0.22	0.40
PFHxA	-0.125	0.64
PFHpA	0.21	0.44
→ PFOA	-0.50	0.04
PFNA	0.21	0.42
PFDA	-0.40	0.12
PFUnA	0.42	0.10
PFBS	-0.37	0.16
→ PFHxS	-0.60	0.01
PFHpS	0.47	0.06
→ PFOS	-0.60	0.01

- Prédominance des sources ponctuelles (rejets STEP)
- Influence des sources diffuses :
 - surverses de réseau unitaire (eaux de ruissellement + eaux usées)
 - exutoires pluviaux urbains
- PFHpA/PFOA : indicateur d'apports atmosphériques
 - corrélation positive avec débit (apports liés aux précipitations)

Dynamique des PFC dans la Seine

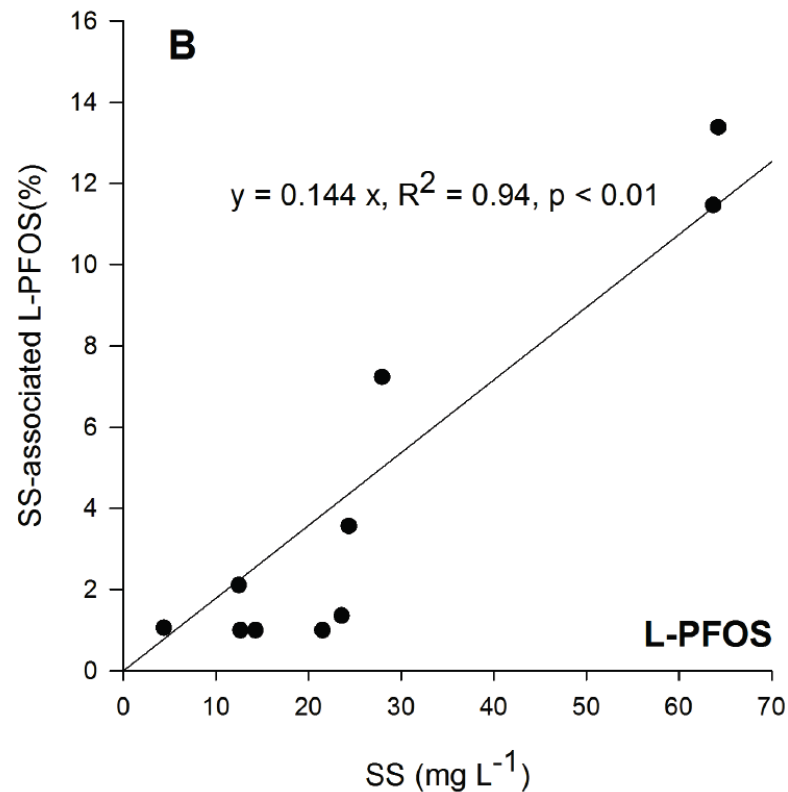
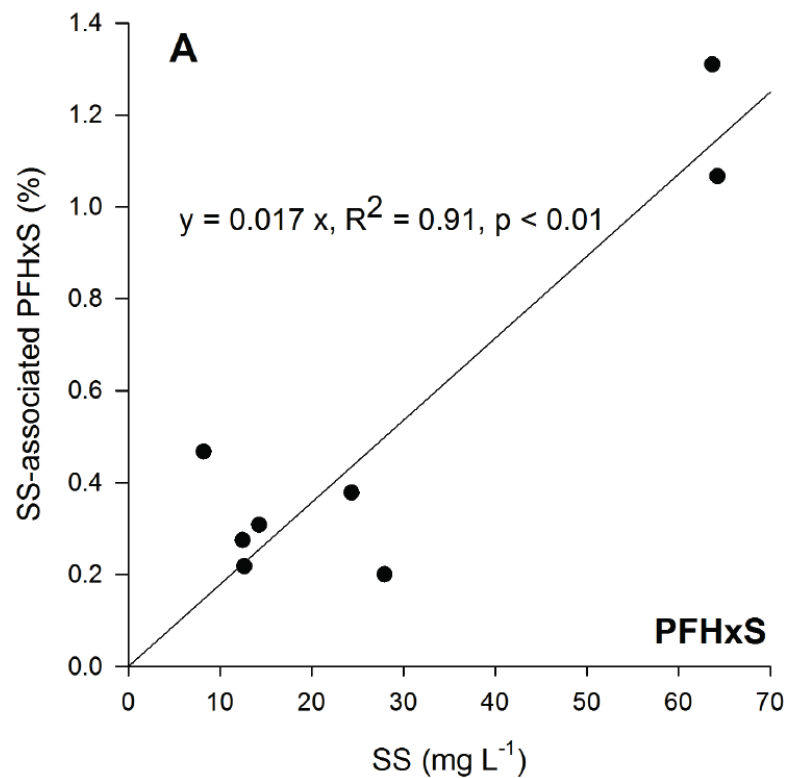
$$F = \sum_{i=1}^7 PFCs_j \times Q_i$$



- Flux hebdomadaire : 4 - 16 kg/semaine (médiane : 8 kg/semaine)
- Flux cumulé sur la période: 140 kg
- Flux cumulé sur l'année (extrapolation): 500 kg (Po: 2,5 t/an; Rhin : 17 t/an)

- Etude de la dynamique biogéochimique des PFC dans la Seine
- Niveaux comparables à ceux observés dans d'autres grands fleuves européens
- Profil moléculaire dominé par deux sulfonates (PFHxS et PFOS)
- PFC quantifiés essentiellement dans la phase dissoute
- PFOA, PFHxS et PFOS : prédominance sources ponctuelles (STEP)
- Apports diffus par temps de pluie
- Flux annuel voisin de 500 kg
- Nécessité de mener des campagnes temps sec/pluie

Dynamique des PFC dans la Seine



Fraction particulaire PFHxS < 0.2 - 1.3% ; PFOS : < 1 % - 13.4%

Corrélations significatives si prise en compte MES 2.6 - 64.3 mg/L

Pas de corrélation si MES < 30 mg/L