

Acides et sulfonates perfluorés dans les eaux de surface : exemple de la Seine à Paris

Pierre Labadie

UMR 7619 Sisyphe, CNRS/UPMC, Tour 46/56 4^{ème} ét.,
4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05

pierre.labadie@upmc.fr

1 . Introduction

Les tensioactifs perfluorés (TAP) sont une famille de composé perfluorés possédant des propriétés amphiphiles en raison de leur structure constituée d'une chaîne carbonée hydrophobe et d'un groupement fonctionnel polaire (alcool, acide carboxylique, sulfonate ou sulfonamide). Les TAP sont employés essentiellement comme agents antisalissure, retardateurs de flamme ou additifs dans de nombreuses formulations (shampoings, pesticides...).

La production industrielle (> 80% de composés ayant une chaîne carbonée à huit atomes de carbone) a débuté vers 1950 et la production mondiale dépassait 3 millions de tonnes en 2000 (Giesy et Kannan 2002). La production des sulfonates a été arrêtée en 2000 en raison de la toxicité élevée de ces composés, mais les émissions dans l'environnement perdurent et ces composés sont encore détectés dans de nombreux milieux, comme tous les TAP. La présence de ces composés est avérée dans des écosystèmes éloignés des zones anthropisées, en raison d'un transport longue distance par voie atmosphérique (Shoeb et al. 2006). On distingue deux sources d'acides perfluorés dans l'environnement : les sources directes (diffuses ou ponctuelles) et les sources indirectes, résultant de l'oxydation troposphérique de précurseurs volatils, alcools ou aldéhydes perfluorés, par réaction avec les radicaux hydroxyles (Wallington et al. 2006). Ces composés sont extrêmement persistants dans l'environnement, avec des temps de demi-vie dans l'environnement supérieurs à 70 ans pour les plus persistants, les sédiments marins constituant le puits final (Armitage et al. 2006). Dans l'atmosphère, les TAP se répartissent entre les phases gazeuse et particulaire (Boulanger et al. 2005); ils sont attendus essentiellement en phase dissoute dans les hydrosystèmes, même si une accumulation sédimentaire a été mise en évidence (Nakata et al. 2006). Par ailleurs, des processus de bioaccumulation ont été observés (Martin et al. 2004) et divers effets toxiques ont été rapportés : neurotoxicité, altération du développement, interaction avec des protéines de transport (Oliveiro-Verbel et al. 2006), œstrogénicité in vitro (Maras et al. 2006).

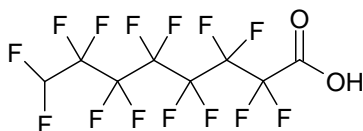


Figure 1. Structure moléculaire de l'acide perfluorooctanoïque

Il existe actuellement très peu de données sur la présence de ces composés dans les eaux de surface françaises. La présence de différents acides perfluorés dans l'estuaire de la Seine et celui de la Loire a néanmoins été mise en évidence, à des niveaux de l'ordre du ng/L (tableau 1) (McLachlan et al. 2007). Loos et al. (2009) ont également détecté différents acides et sulfonates perfluorés dans la Seine (concentration maximale : 97 ng/L pour le PFOS à l'aval de Paris).

Estuaire	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA
Seine	13,3	3,7	8,9	1,3
Loire	3,4	0,9	3,4	0,4

Tableau 1. Concentration en acides perfluorés dans l'estuaire de la Seine et l'estuaire de la Loire (ng/L)(McLachlan et al. 2007). PFHxA : acide perfluorohexanoïque ; PFHpA : acide perfluoroheptanoïque ; PFOA : acide perfluorooctanoïque ; PFNA : acide perfluorononanoïque.

Dans ce contexte, les travaux réalisés cette année avaient deux principaux objectifs :

- Mettre en place au laboratoire un protocole d'analyse des acides et sulfonates perfluorés dans la phase dissoute (< 0,7 µm) des eaux de surface.
- Appliquer cette procédure à la détermination des concentrations en TAP dans la Seine.

2 . Méthodologie

Un échantillon d'eau a été prélevé dans la Seine le 2 décembre 2009, sur le site du quai d'Austerlitz, rive gauche, au niveau du campus de Jussieu ; le débit était alors inférieur à 200 m³/s (période de basses eaux). Cet échantillon a été immédiatement filtré à 0,7 µm (GF/F) puis dopé avec les étalons internes (¹³C₄-PFOA et ¹³C₄-PFOS), la prise d'essai étant fixée à 1 L. Une extraction sur solide/liquide (SPE) a ensuite été réalisée sur cartouche polymérique greffée avec des échangeurs d'anions faibles (Phenomenex Strata X-AW) selon une procédure adaptée de Ahrens et al. (2009). Les extraits obtenus ont été reconcentrés puis analysés par LC-MS/MS sur un appareil Agilent 6410, avec une ionisation de type electrospray en mode négatif. Cette analyse a été réalisée en triplicat et trois blancs analytiques (eau ultrapure Elga) ont également été analysés en parallèle. Le taux de récupération des étalons internes a été estimé à 79 % et 89 % pour le ¹³C-PFOS et le ¹³C-PFOA.

Les composés ciblés sont présentés dans le tableau ci-après :

Longueur de la chaîne aliphatique (n atomes C)	Acides perfluorés	Sulfonates perfluorés
4	Acide perfluorobutanoïque (PFBA)	Sulfonate de perfluorobutane (PFBS)
5	Acide perfluoropentanoïque (PFPA)	
6	Acide perfluorohexanoïque (PFHxA)	Sulfonate de perfluorohexane (PFHxS)
7	Acide perfluoroheptanoïque (PFPA)	
8	Acide perfluorooctanoïque (PFOA)	Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)
9	Acide perfluorononanoïque (PFNA)	
10	Acide perfluorodécanoïque (PFDA)	
11	Acideperfluoroundécanoïque (PFUnA)	
12	Acide perfluorododécaïque (PFDoA)	

Tableau 2. Acides et sulfonates perfluorés recherchés

3 . Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont présentés ci-après (figures 1 et 2). Les concentrations nettes (blancs déduits) sont comprises entre 0,2 et 28,0 ng/L. Les niveaux observés pour les acides carboxyliques perfluorés sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par McLachlan et al. (2007) pour l'estuaire de Seine. Ces valeurs sont également comparables à la moyenne des valeurs déterminées par (Loos et al. 2009) dans 122 cours d'eau européens, mais légèrement supérieures à la médiane. Les concentrations en sulfonates sont également comparables à celles déterminées par Loos et al. (2009).

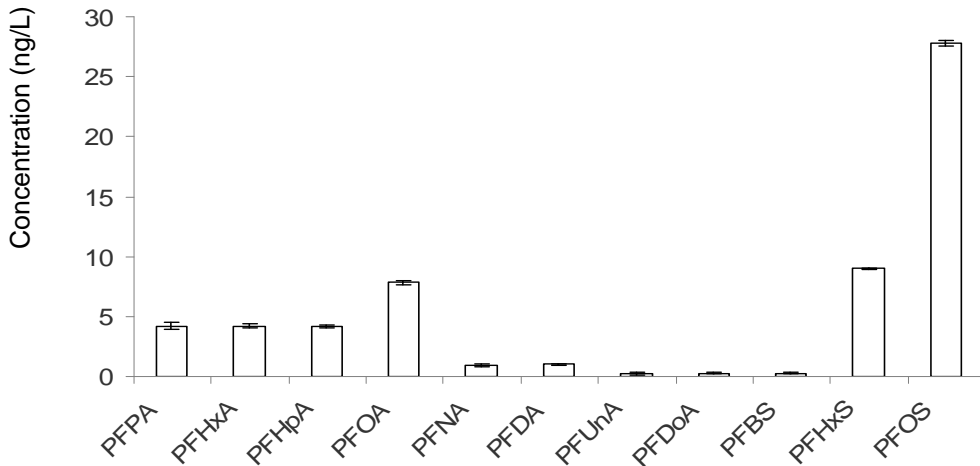


Figure 1. Concentration en acides et sulfonates perfluorés dans l'eau de Seine (moyenne ± écart-type, n=3).

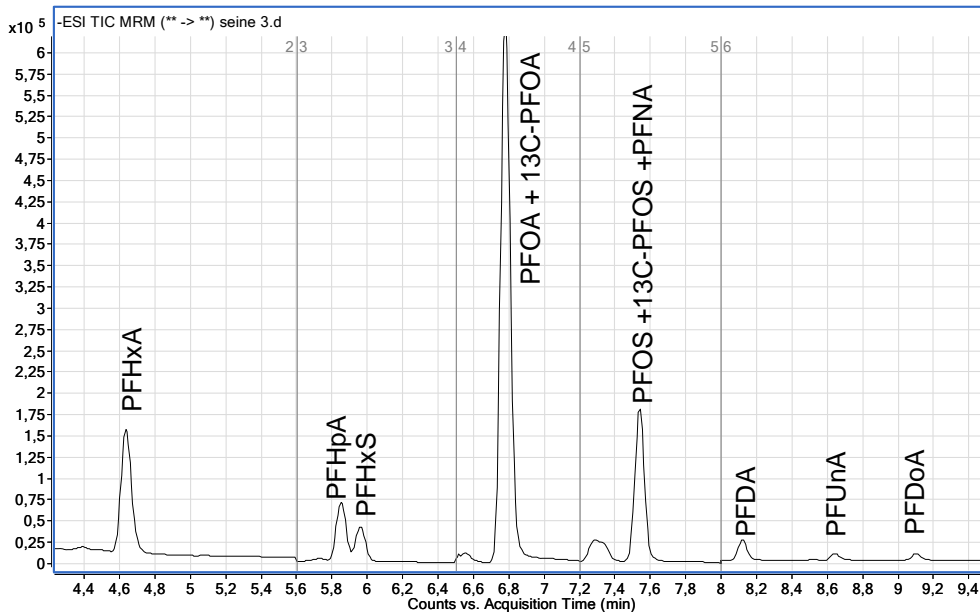


Figure 2. Chromatogramme d'un extrait d'eau de Seine obtenu par LC-MS/MS

Le profil moléculaire observé dans l'échantillon d'eau de Seine est représenté par la figure 3. On constate que l'acide carboxylique le plus abondant est le PFOA. Le PFOS (isomères linéaires + ramifiés) est le sulfonate le plus abondant ; PFOS et PFHxS représentent à eux seuls 61% de la quantité totale de tensio-actifs perfluorés. Ces résultats sont en bon accord avec le profil moyen observé dans les cours d'eau européens (Loos et al. 2009). Par ailleurs, la valeur du rapport des concentrations en PFHpA et en PFOA est de 0,53 ; cette valeur est caractéristique d'environnements urbains dans lesquels les rejets directs (ex : effluents de station d'épuration) sont prépondérants par rapport au dépôt atmosphérique consécutifs à l'oxydation – dans l'atmosphère – de précurseurs volatils (Simcik et Dorweiler 2005).

On notera enfin que le PFBA n'a pas pu être dosé en raison d'interférences matricielles ; une procédure de purification sera développée en 2010 afin de résoudre ce problème.

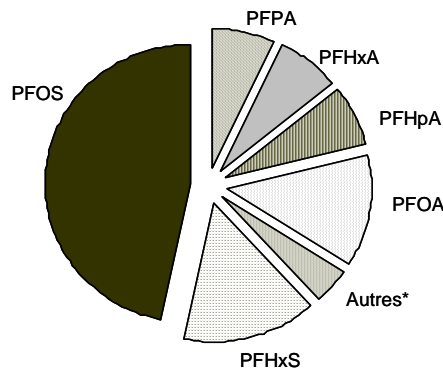


Figure 3. Profil moléculaire des acides et sulfonates perfluorés dans l'eau de Seine.

* *Autres* : PFNA + PFDA + PFUnA + PFDoA + PFBS

4. Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés cette année ont permis de démontrer la présence des acides et sulfonates perfluorés dans la Seine à Paris, à des concentrations de l'ordre du ng/L. Les travaux réalisés en 2010 auront pour objectif de confirmer ces résultats en analysant de nouvelles séries d'échantillon prélevés en différents points du réseau hydrographique :

- La Seine à Paris, avec le suivi des concentrations en acides et sulfonates perfluorés lors d'un cycle hydrologique. Quelques échantillons de dépôt total atmosphérique et de rejets de STEP seront également analysés. Le profil moléculaire observé dans ces échantillons sera comparé à celui observé dans la Seine, afin de proposer une première évaluation des sources de composés perfluorés dans le réseau hydrographique.

- L'exutoire de l'Orge (site atelier PIREN-Seine) ; on s'intéressera à la variation des concentrations en période de basses eaux, de hautes eaux et lors des pics de crue.

Références

- Ahrens L., Siebert U. et Ebinghaus R. (2009). "Total body burden and tissue distribution of polyfluorinated compounds in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight." *Marine Pollution Bulletin* 58: 520-525.
- Armitage J., Cousins I. T., R.C. B., Prevedopoulos K., Russell M. H., MacLeod M. et Korzeniowski S. H. (2006). "Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources." *Environmental Science & Technology* 40: 6969-6975.
- Boulanger B., Peck A. M., Schnoor J. L. et Hornbuckle K. C. (2005). "Mass budget of perfluorooctane surfactants in lake Ontario." *Environmental Science & Technology* 39: 74-79.
- Giesy J. P. et Kannan K. (2002). "Perfluorochemical surfactants in the environment." *Environmental Science & Technology* 36: 146A-152A.
- Loos R., Gawlik B. M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S. et Bidoglio G. (2009). "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters." *Environmental Pollution* 157: 561-568.
- Maras M., Vanparys C., Muylle F., Robbens J., Berger U., Barber J. L., Blust R. et De Coen W. (2006). "Estrogen-like properties of fluorotelomer alcohols as revealed by MCF-7 breast cancer cell proliferation." *Environmental Health Perspectives* 114: 100-105.
- Martin J. W., Whittle D. M., Muir D. C. G. et Mabury S. A. (2004). "Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario." *Environmental Science & Technology* 38: 5379-5385.
- McLachlan M. S., Holström K. E., Reth M. et Berger U. (2007). "Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent." *Environmental Science & Technology* 41: 7260-7265
- Nakata H., Kannan K., Nasu T., Cho H. S., Sinclair E. et Takemurai A. (2006). "Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems." *Environmental Science & Technology* 40: 4916-4921.
- Oliveiro-Verbel J., Lin T., Johnson-Restrepo B., Guette-Fernández J., Baldiris-Avila R., O'byrne-Hoyosa I. et Kannan K. (2006). "Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in biological samples from the north coast of Colombia." *Environmental Pollution* 142: 367-372.
- Shoeib M., Harner T. et Vlahos P. (2006). "Perfluorinated chemicals in the Arctic atmosphere." *Environmental Science & Technology*, 40: 7577-7583.
- Simcik M. F. et Dorweiler K. J. (2005). "Ratio of Perfluorochemical Concentrations as a Tracer of Atmospheric Deposition to Surface Waters." *Environmental Science & Technology* 39: 8678-8683.
- Wallington T. J., Hurley M. D., Xia J., Wuebbles D. J., Sillman S., Ito A., Penner J. E., Ellis D. A., Martin J., Mabury S. A., Nielsen O. J. et Sulbaek Andersen M. P. (2006). "Formation of C7F15 COOH and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol." *Environmental Science & Technology* 40: 9024-930.