



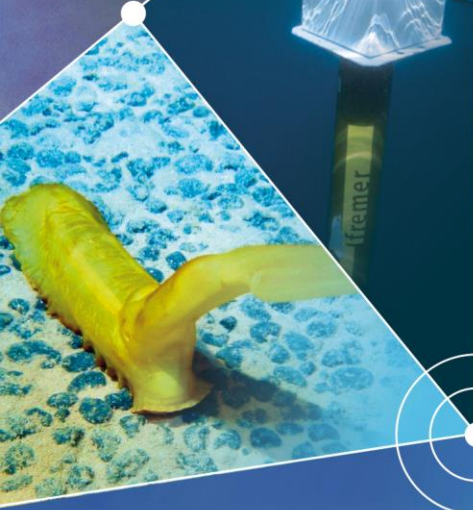
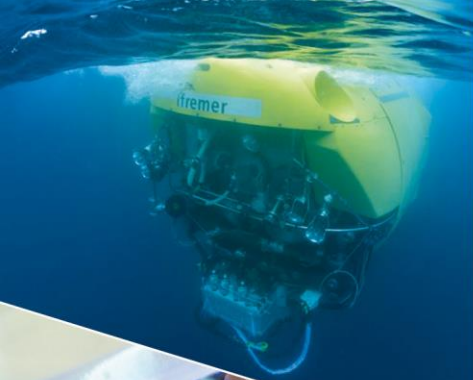
BIOSURVEILLANCE DES PFAS DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

Apports du programme VEILLE-POP

*VEILLE SUR LES CONTAMINANTS ORGANIQUES
HYDROPHOBES D'INTÉRÊT ÉMERGENT EN MILIEU MARIN*

Yann Aminot, Catherine Munsch, Ninon Serre

IFREMER/CCEM/LER
Contamination Chimique des
Ecosystèmes Marins



Substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)

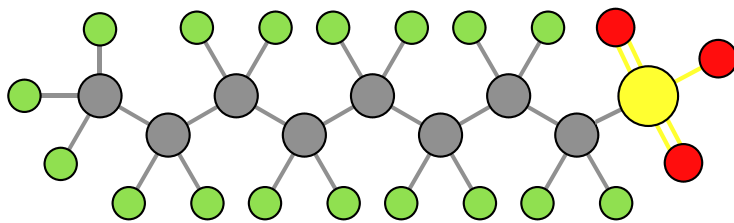
Une définition large

“ des substances fluorées qui contiennent au moins un atome de carbone de méthyle ou de méthylène entièrement fluoré, c'est-à-dire, à quelques exceptions près, que tout produit chimique contenant au moins un méthyle perfluoré ($-CF_3$) ou un groupe méthylène perfluoré ($-CF_2$) est un PFAS. ”

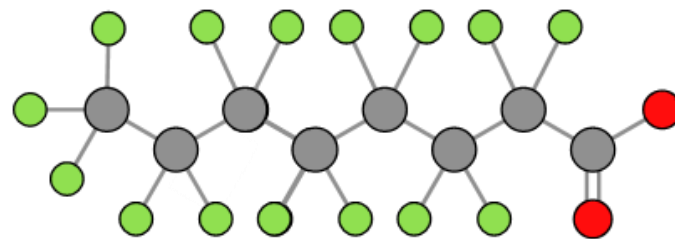


Des milliers de composés rentrent dans cette définition

Des composés emblématiques



PFOS



PFOA

Leurs utilisations

Liées à leur propriétés

tensio-actifs, grande stabilité thermique, faible réactivité, hydrophobe et oléophobe

Gluge et al., 2020 : PFAS utilisés dans pratiquement tous les secteurs industriels et dans de nombreux produits finaux. Plus de 200 catégories et sous-catégories identifiées, dont :

Traitement du textile



Traitement du papier



Cosmétiques



Mousses anti-incendies



Métallurgie



Industrie des polymères



Electronique



Et d'autres usages plus inattendus : munitions, cordes d'escalade, cordes de guitare, gazon synthétique, remédiation des sols pollués

CECs – Contaminants d'intérêt émergent



Au sens de NORMAN

Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances

- ✓ Non inclus dans les programmes de surveillance
- ✓ Récemment utilisés ou considérés
- ✓ Devenir et effets peu/pas connus
- ✓ Peu/pas de données environnementales (côtes françaises)



- Pas/peu (bio)dégradables
- Bioaccumulables
- Toxiques (PE, hépato-, neuro-, immunotoxiques)
- Transportés sur de longues distances

Persistant

Bioaccumulable

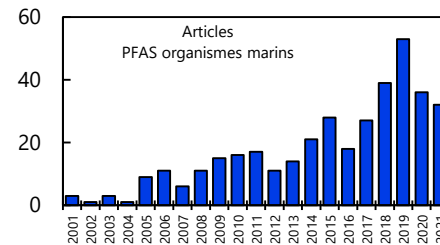
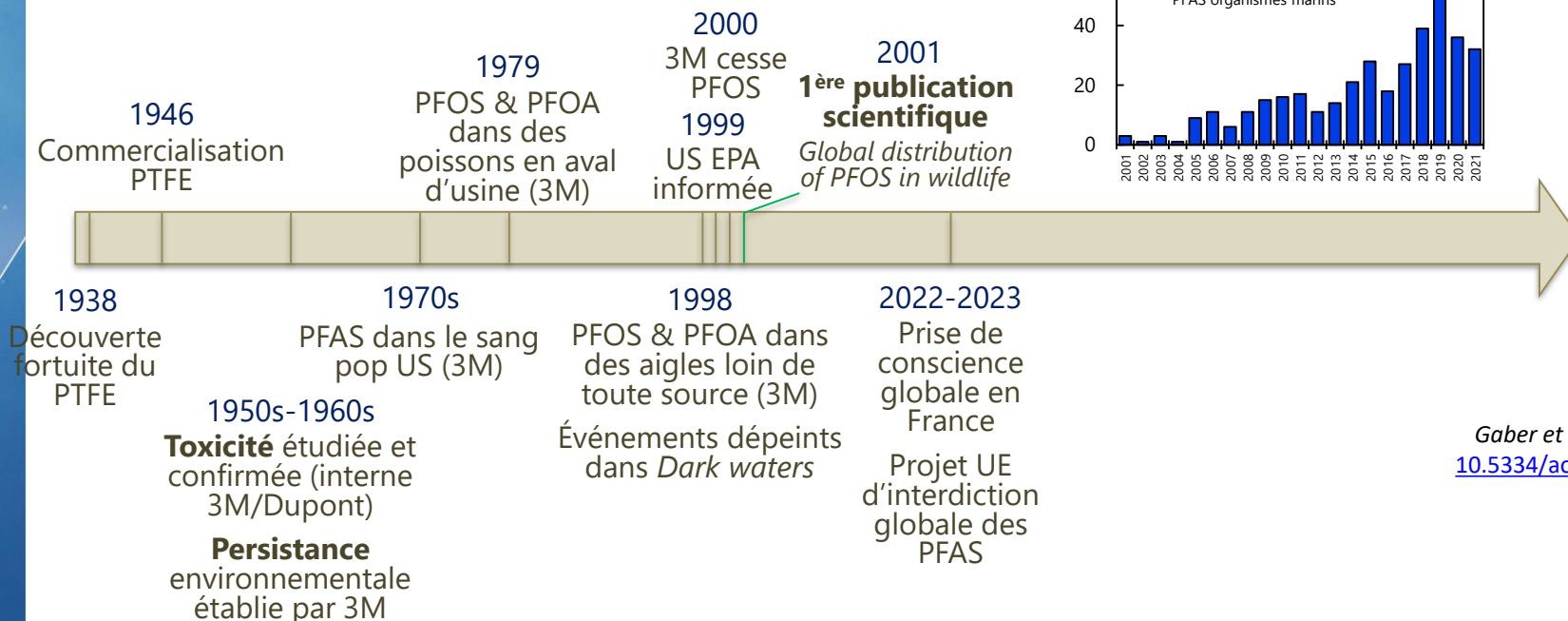
Toxique

Quelques composés réglementés :

- ✓ PFOS listé comme POP de la **convention de Stockholm** en 2009, PFOA, PFHxS en 2019, PFCA de longue chaîne en cours d'évaluation
- ✓ PFOS : substance prioritaire pour l'UE (**DCE**)
- ✓ PFBS, PFHpA, C₉-C₁₄ PFCA, GenX, PFOA, PFHxS : candidats à la liste des **substances extrêmement préoccupantes** (REACH)

L'émergence d'une préoccupation globale

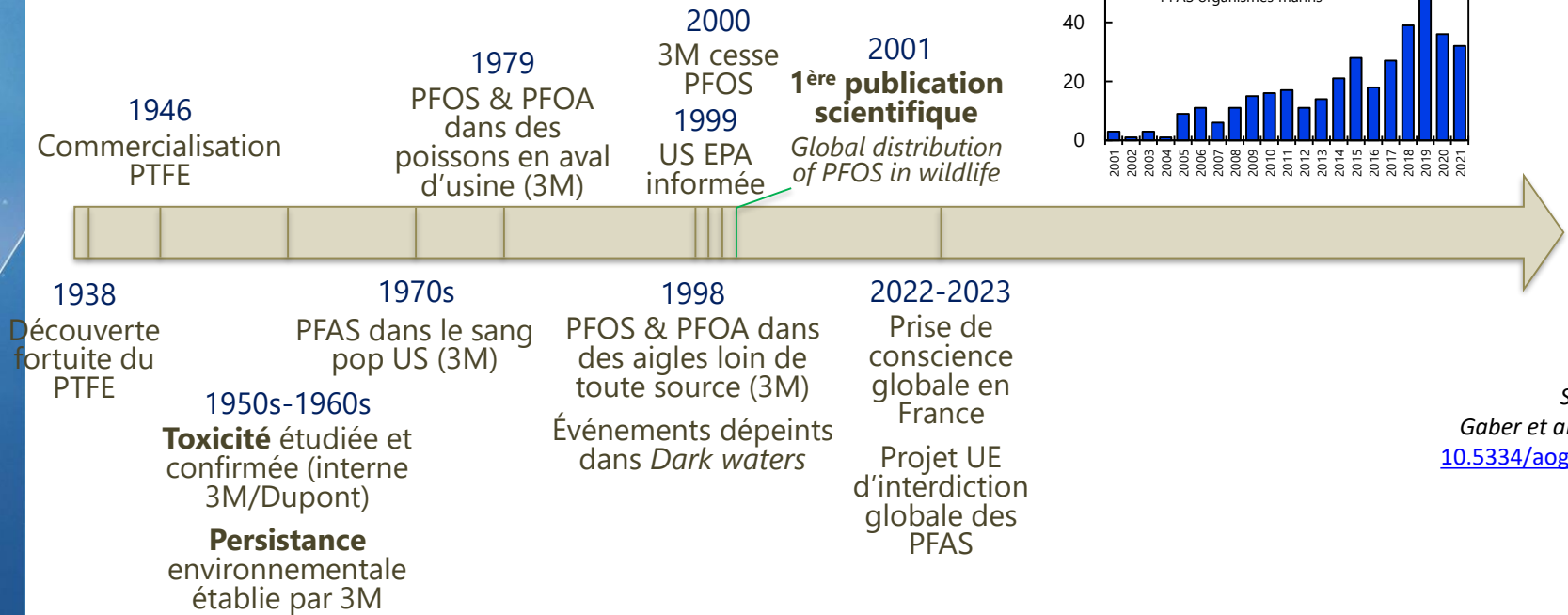
Quelques dates



Source :
Gaber et al., 2023
[10.5334/aogh.4013](https://doi.org/10.5334/aogh.4013)

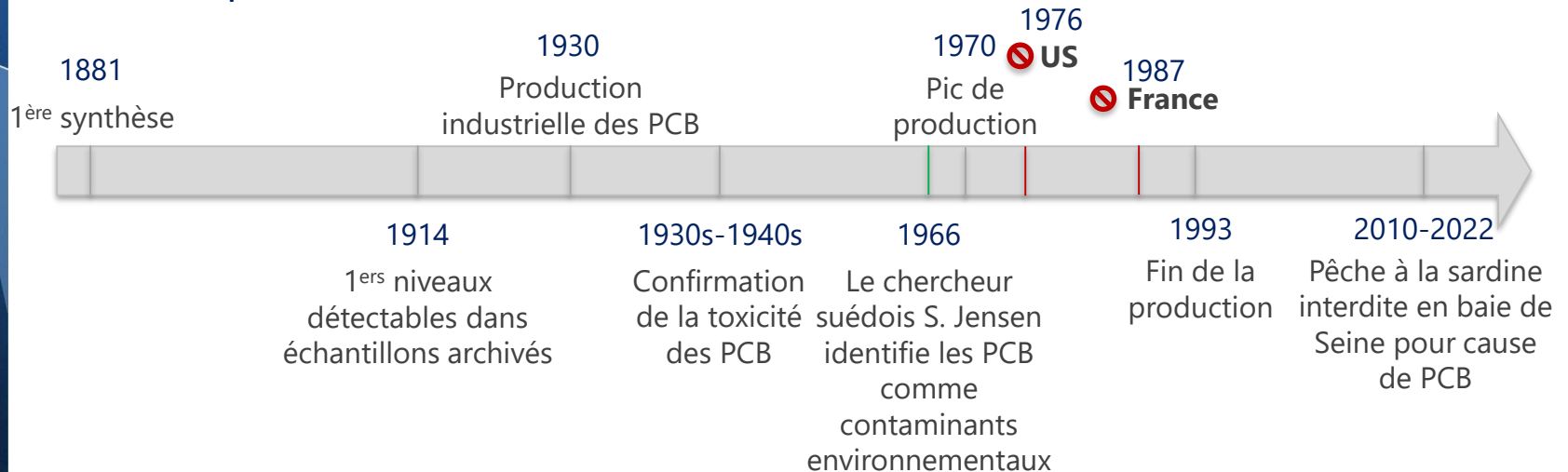
L'émergence d'une préoccupation globale

Quelques dates



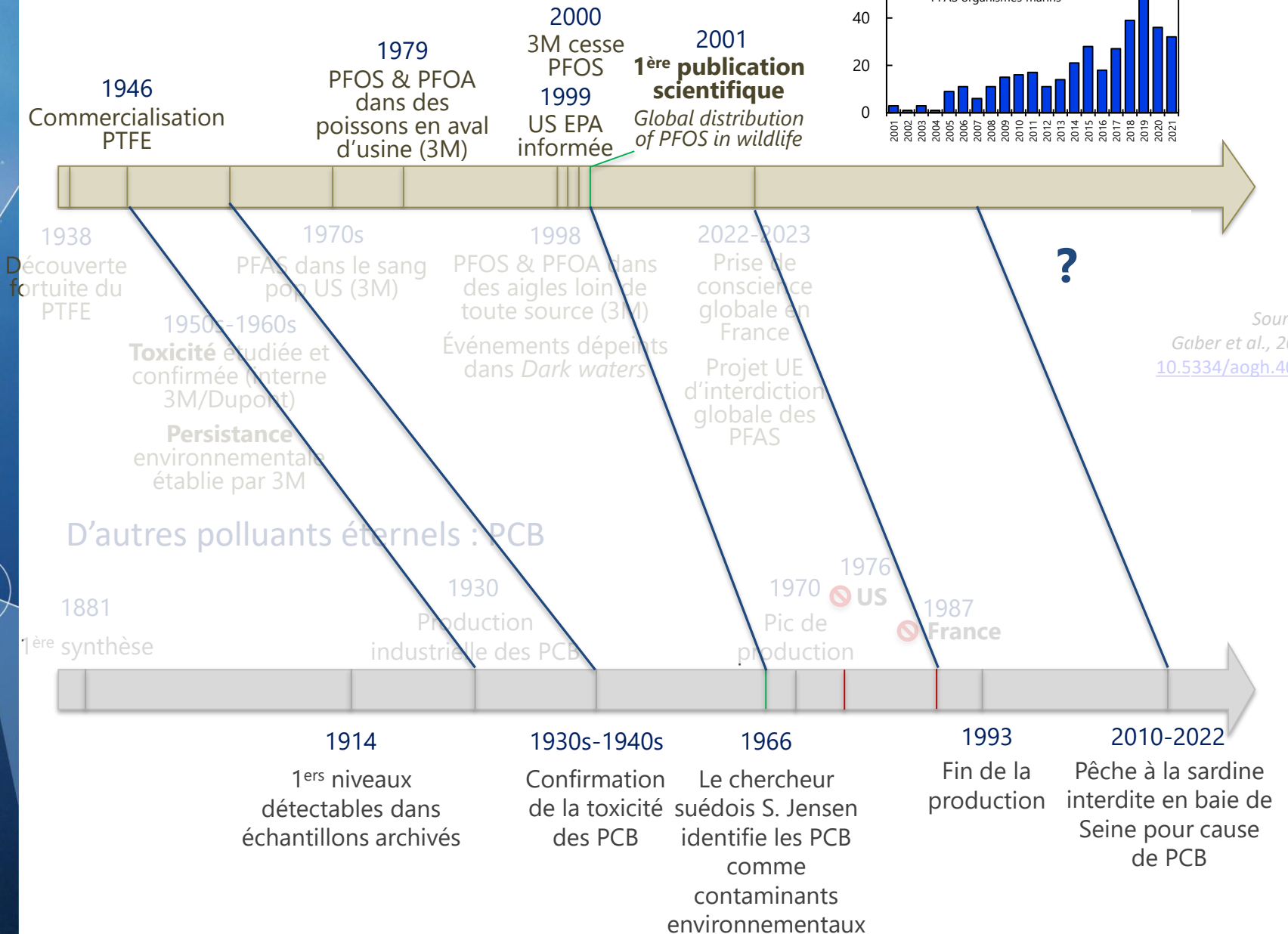
Source :
Gaber et al., 2023
[10.5334/aogh.4013](https://doi.org/10.5334/aogh.4013)

D'autres polluants éternels : PCB



L'émergence d'une préoccupation globale

Quelques dates



2010-2022

OBJECTIFS

- Niveaux et profils de contamination environnementale
 - ✓ Occurrence
 - ✓ Niveaux de concentration
 - ✓ Distribution géographique (20 sites du littoral métropolitain)
 - ✓ Empreintes
- Tendances temporelles (analyse rétrospective, biobanques)
 - ✓ Réponse environnementale des bivalves aux fluctuations des apports
 - ✓ Impact de la réglementation (réduction, interdiction) sur les niveaux

Stratégie d'échantillonnage

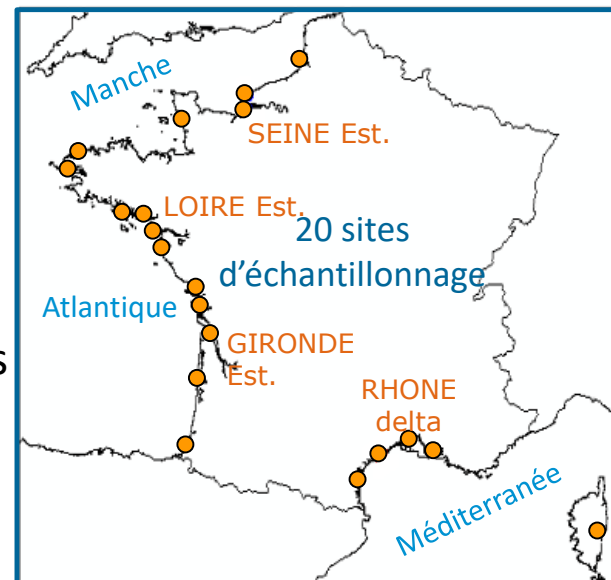
OSPAR Joint Assessment and Monitoring Program (JAMP) - ROCCH

- Compartiment environnemental = mollusques filtreurs
Moules, huîtres: intégrateurs de la contamination



IFREMER/O. Barbaroux

- Sites +/- soumis à l'influence d'apports anthropiques
Grands estuaires, + "références" non contaminées

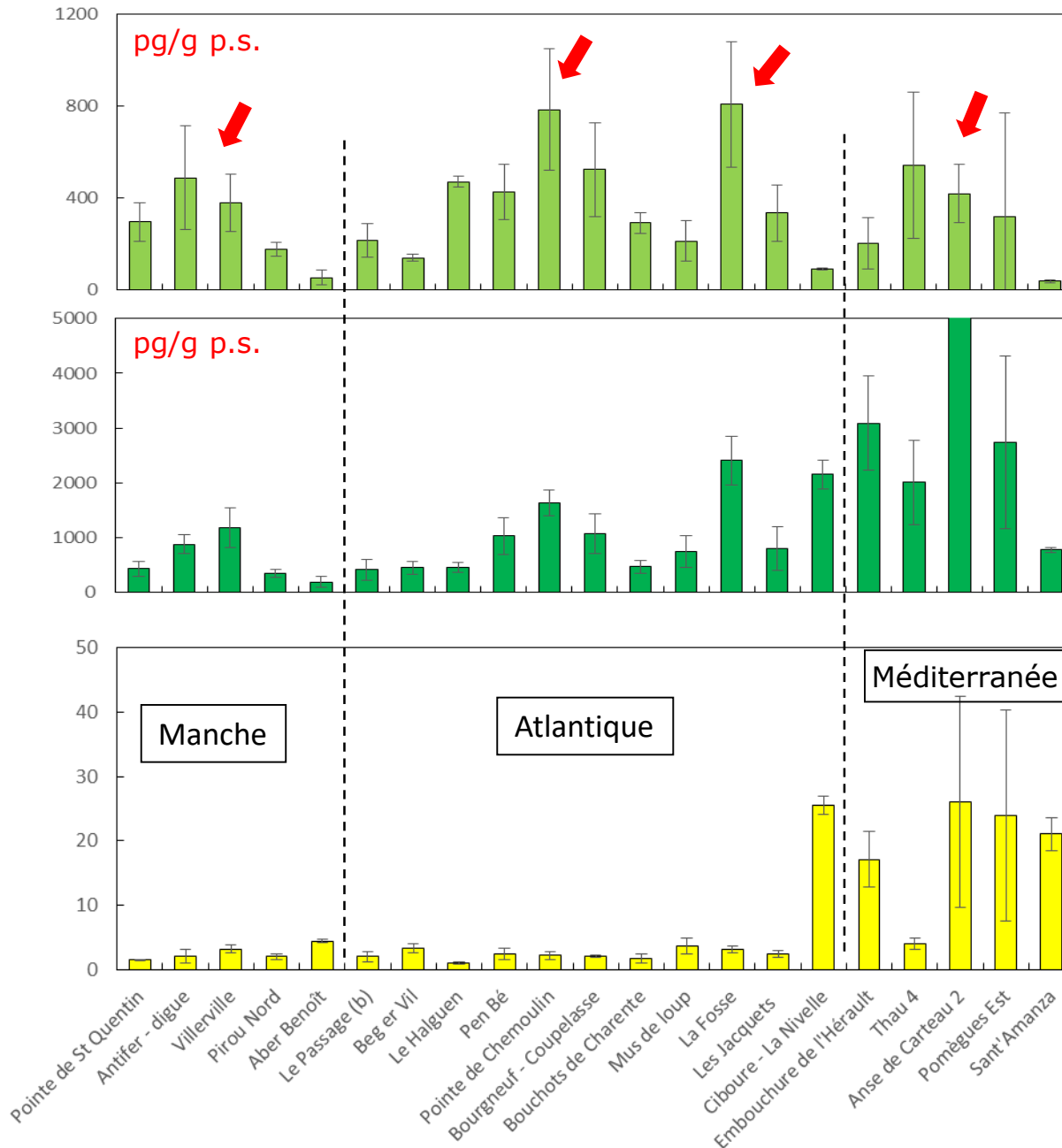


- Fréquence choisie: annuelle (novembre)
Echantillons prélevés hors période de reproduction

- Archivage IFREMER
Banque d'échantillons archivés depuis 1981 (ROCCH / Mytilothèque)



Distribution géographique



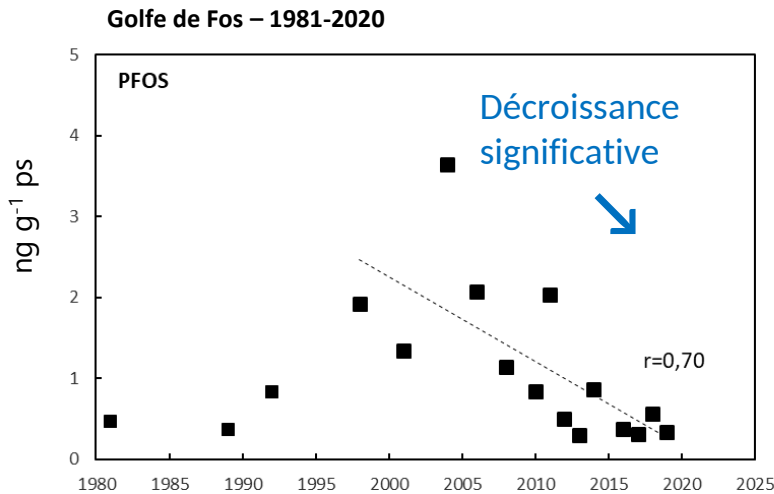
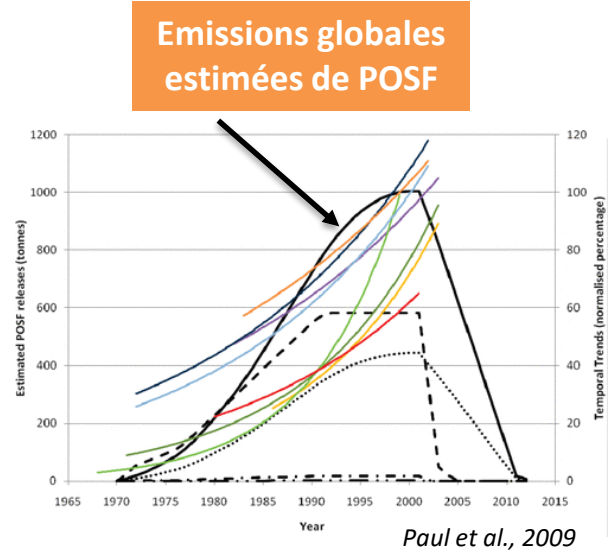
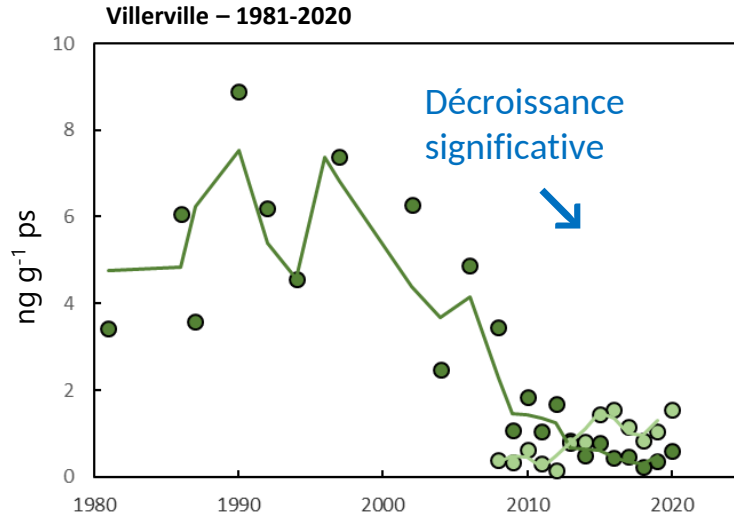
PFOS
 Détection 95 %
 Médiane = 311 pg/g p.s.

PFCAs
 69-100%
 Médiane = 871 pg/g p.s.

PFCAs / PFOS
 8 fois + élevé en
 Méditerranée + pays basque
 ($p < 0.05$)

Tendances temporelles

PFOS



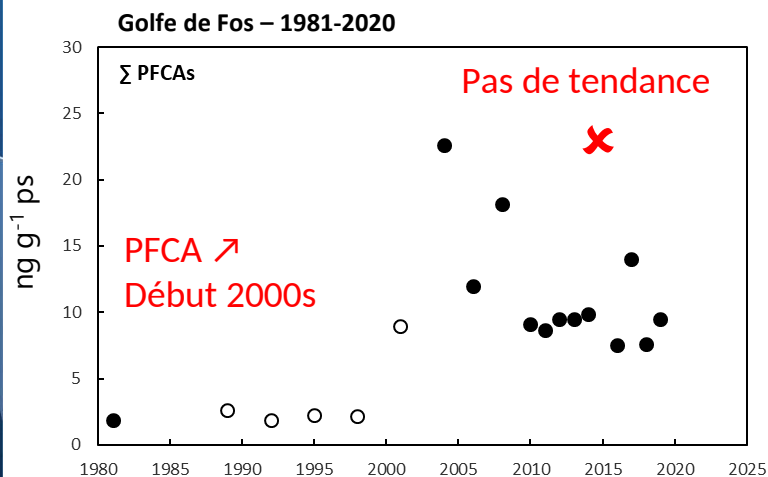
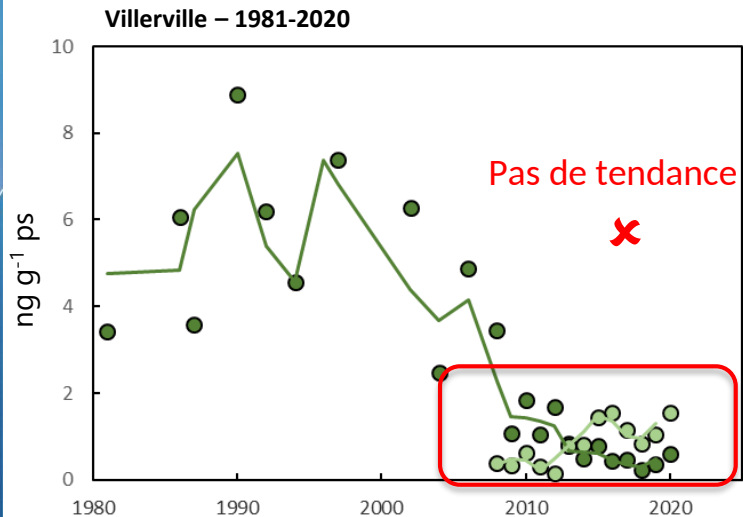
- Maxima 1990s-2000s
- Décroissance significative
- Stabilisation depuis 2013

Plus d'informations :
Munsch et al., 2019

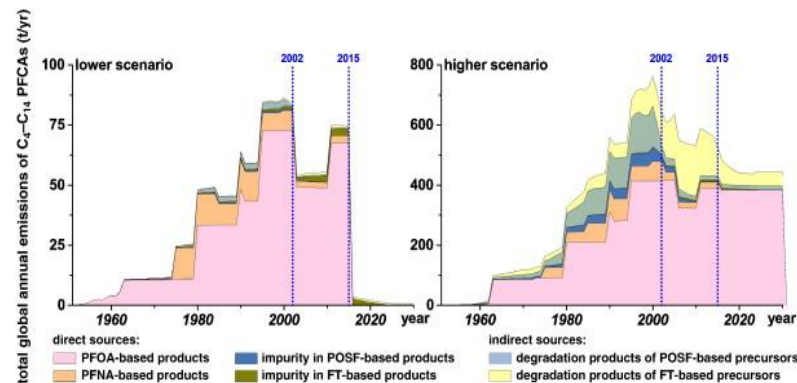
[10.1016/j.chemosphere.2019.04.205](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.205)

Tendances temporelles

PFOA



Emissions totales annuelles globales de C₄-C₁₄ PFCAs (1951-2030)



Wang et al., 2014

- Changement de profil de contamination : prédominance des PFOA
- Persistance des PFOA malgré leurs restrictions

→ Contribution de précurseurs ?

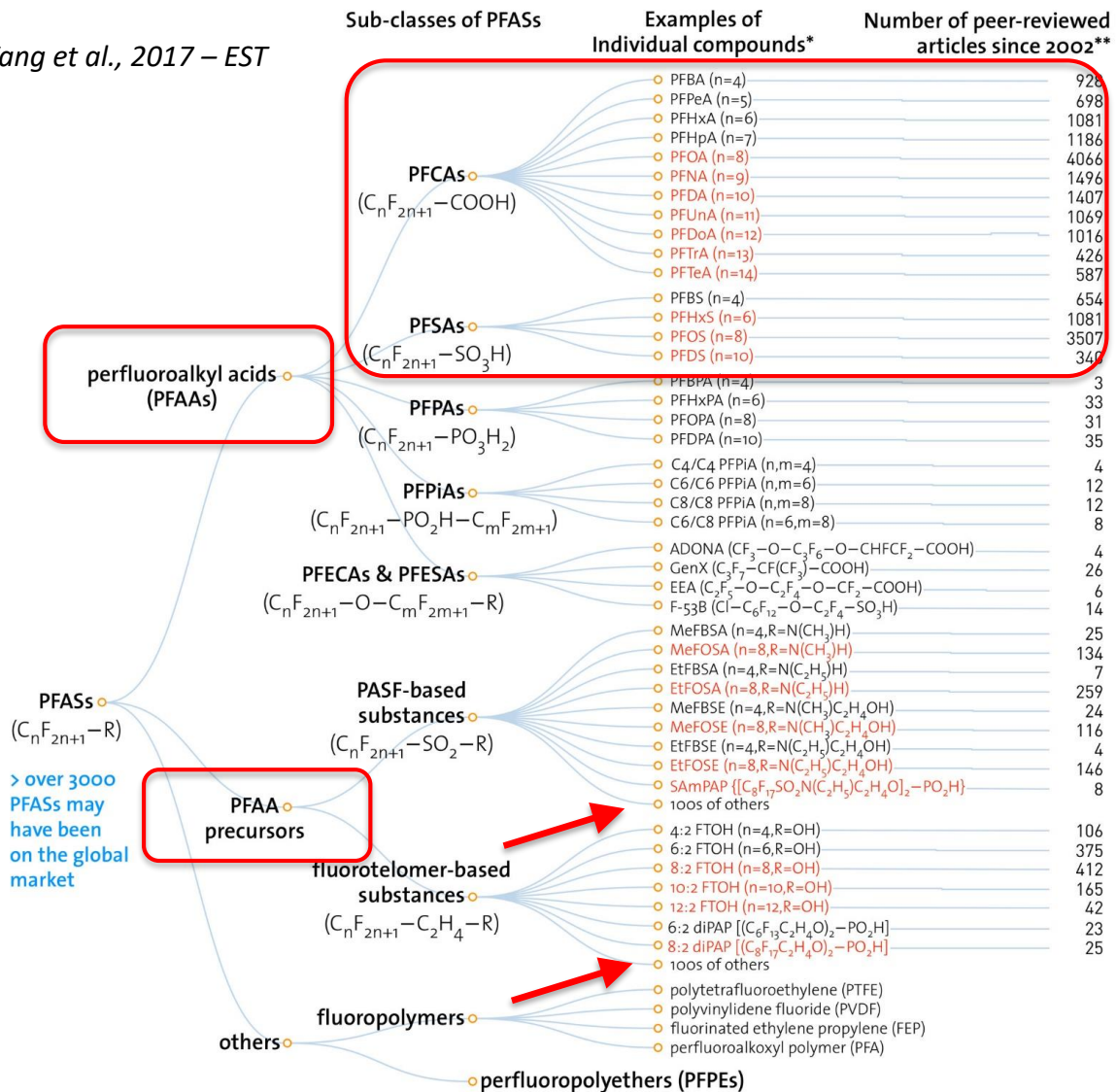
Plus d'informations :
Munsch et al., 2019

[10.1016/j.chemosphere.2019.04.205](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.205)

Wang et al., 2017 – EST

Certains PFAS peuvent se dégrader, mais ils se transformeront en PFAA stables

Polluants éternels

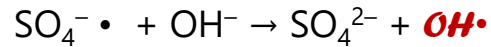
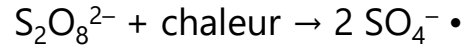


* PFASs in RED are those that have been restricted under national/regional/global regulatory or voluntary frameworks, with or without specific exemptions (for details, see OECD (2015), Risk reduction approaches for PFASs. <http://oe.cd/1AN>).

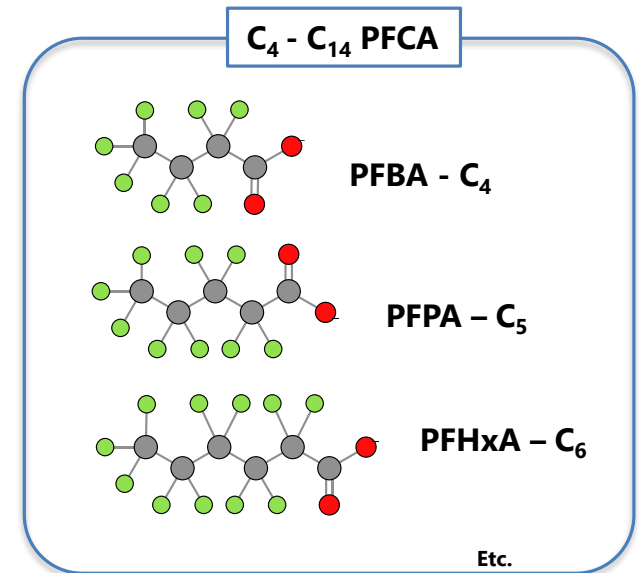
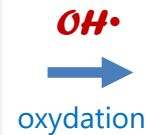
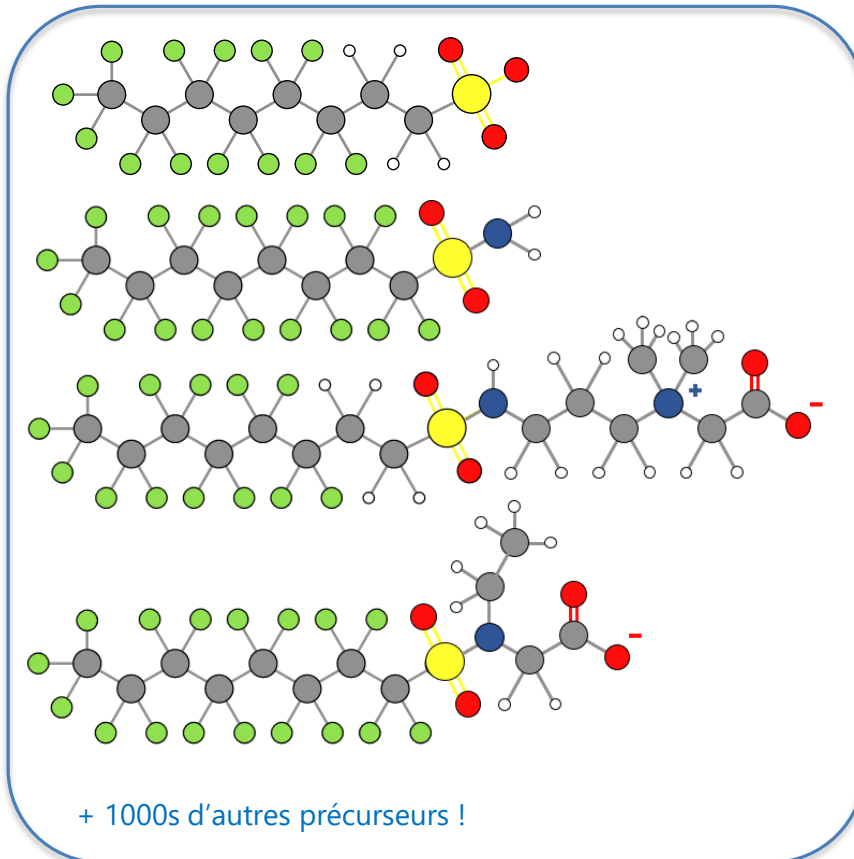
** The numbers of articles (related to all aspects of research) were retrieved from SciFinder® on Nov. 1, 2016.

Une méthode alternative

- Oxydation des précurseurs de PFAA en PFAA - Houtz and Sedlak, 2012 – EST



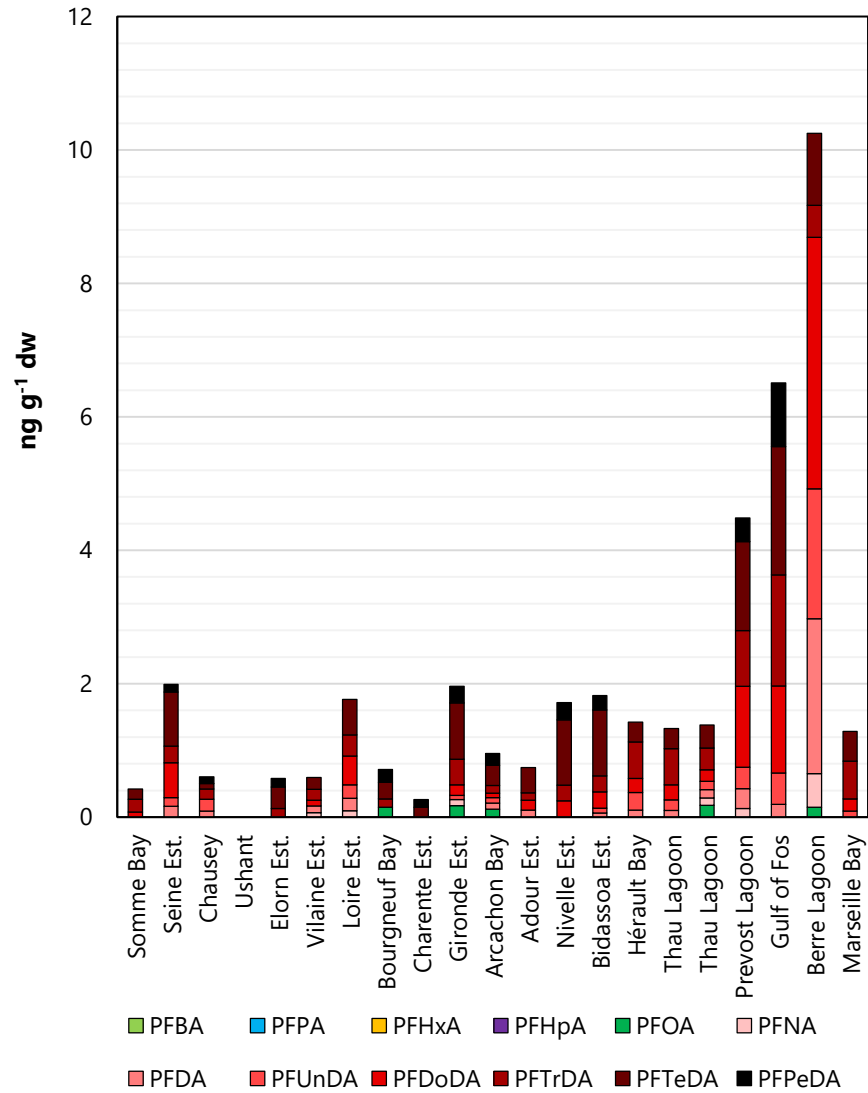
- Simplification du profil de contamination :



Occurrence des précurseurs

2021

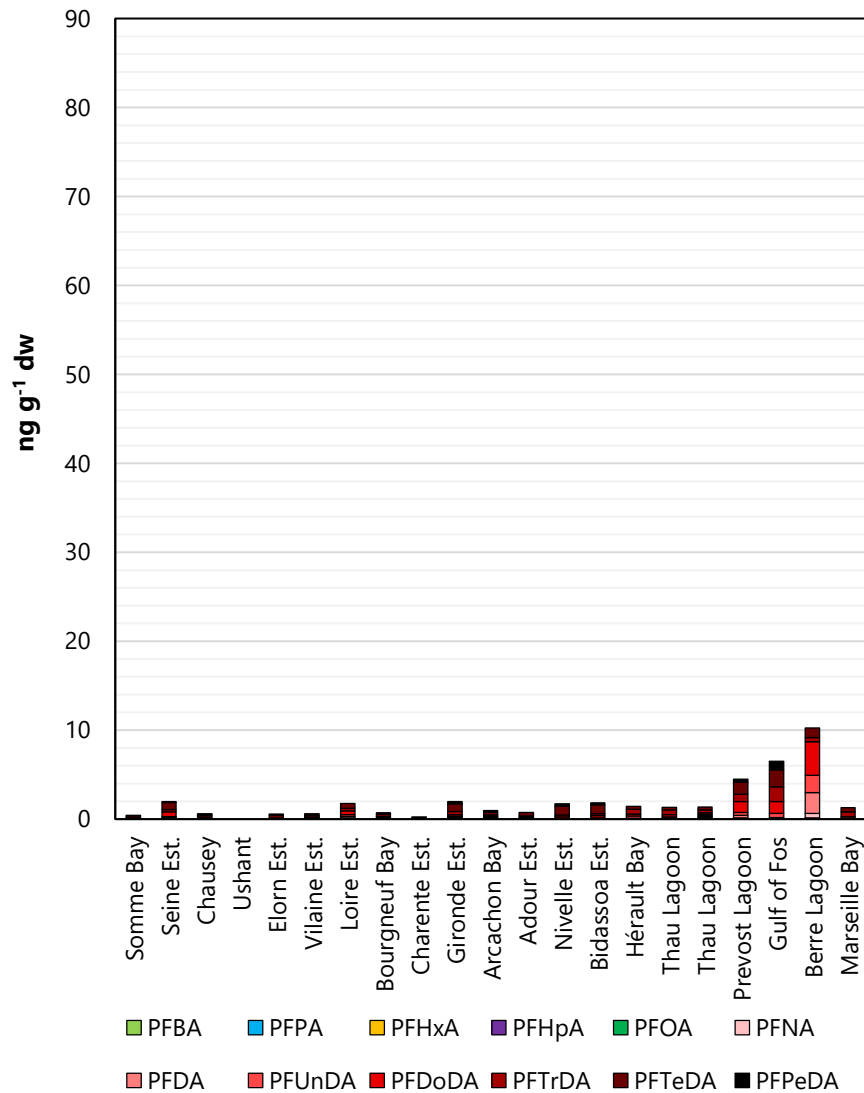
Analyse conventionnelle



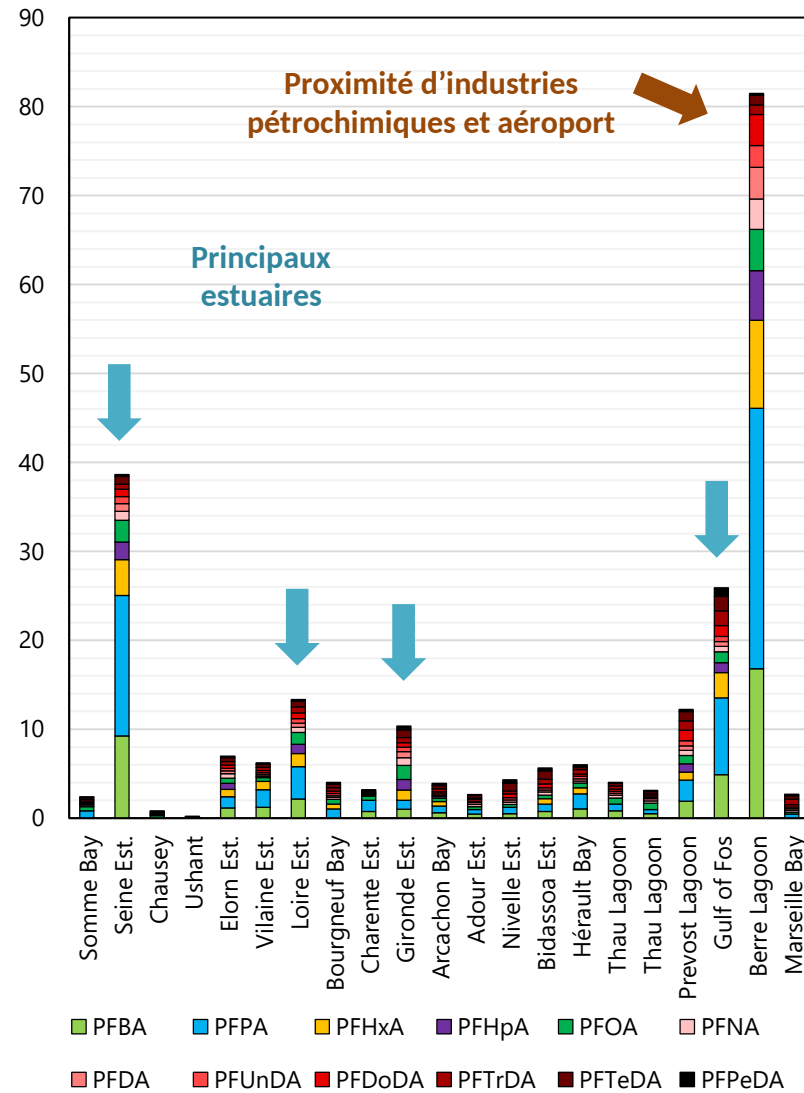
Occurrence des précurseurs

2021

Analyse conventionnelle



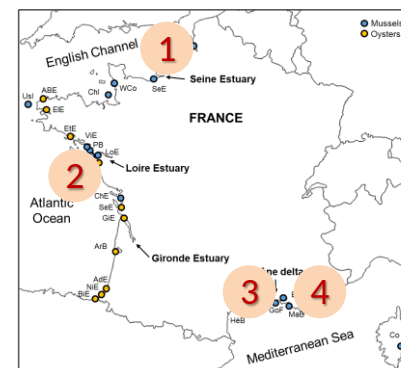
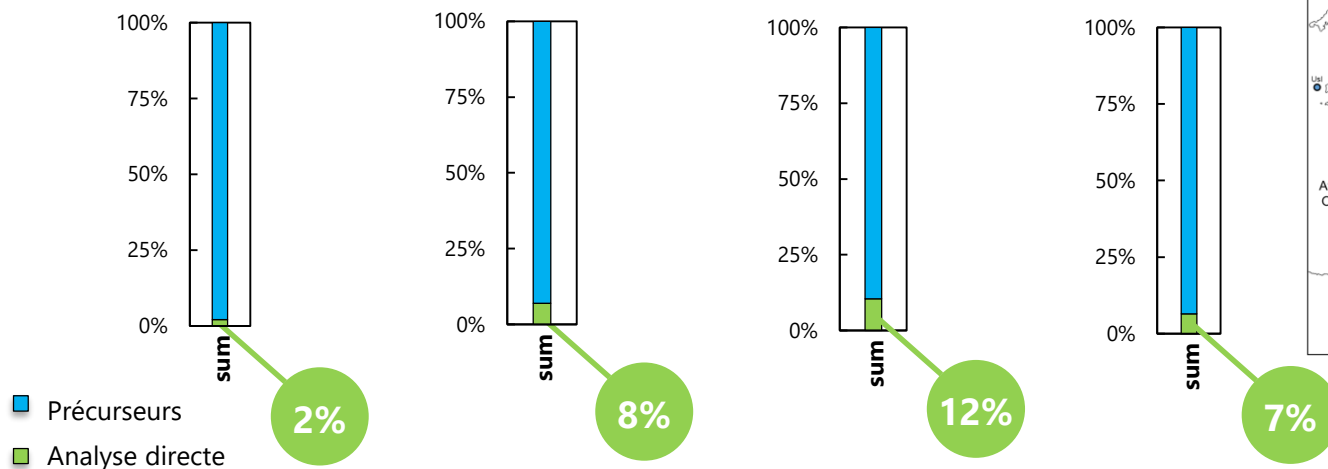
Inclusion des précurseurs



➔ Niveaux élevés de précurseurs de PFAA bioaccumulables

Occurrence des précurseurs

- 1 Estuaire de Seine 2 Estuaire de Loire 3 Delta du Rhône 4 Etang de Berre

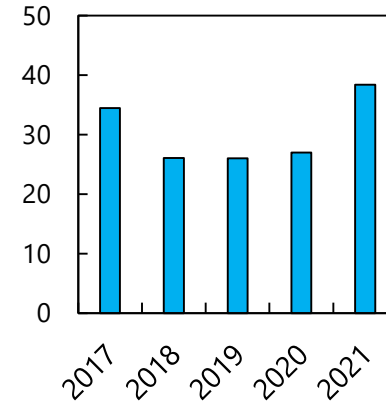
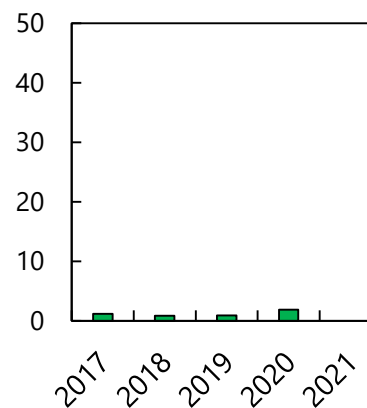


- Seulement 2-12 % des PFAS sont accessibles par analyse conventionnelle (hors PFOS)

Examen inter-annuel des niveaux

Niveaux de précurseurs de PFCA répertoriés élevés

Σ PFCA - Estuaire de Seine
ng/g ps



Analyse non-ciblée des PFAS



PFAS connus : nombre restreint



Analyse ciblée :

Quantifier les PFAS connus dans l'échantillon

PFAS non identifiés : des milliers



Analyse non-ciblée :

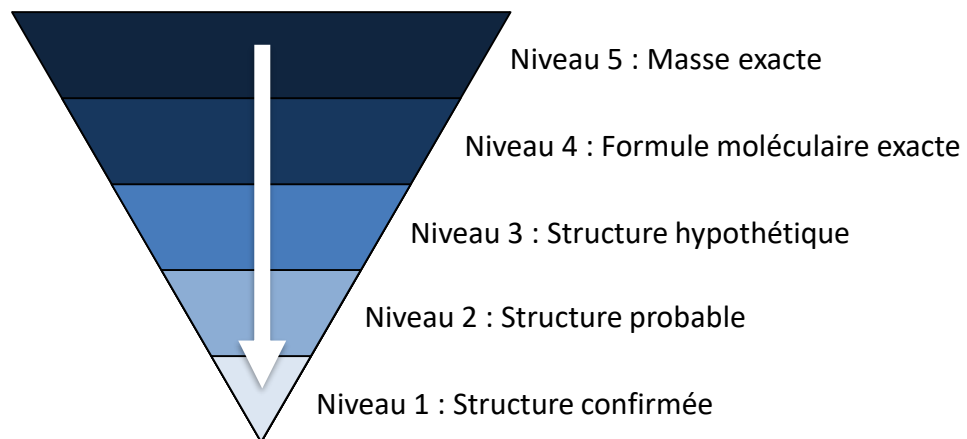
Détecter l'ensemble des molécules dans l'échantillon



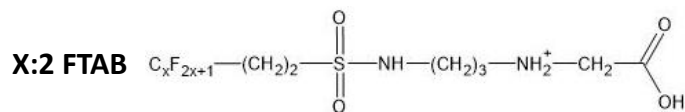
PFAS inconnu

- Masse exacte ?
- Série homologue ?
- Défauts de masse de Kendrick ?
- Fragments MS² ?

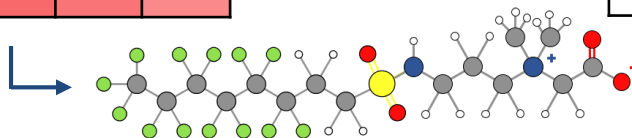
Niveaux de confiance d'identification dépendants de l'information dont on dispose



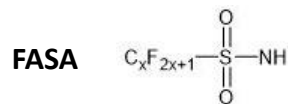
De nouveaux PFAS identifiés



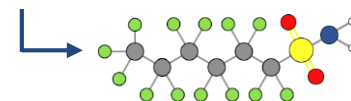
Groupes CF ₂	6	8	10
Niveau de confiance	2	2	4
Fréquence de détection (%)	100	93	79



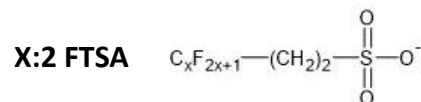
6:2 FTAB



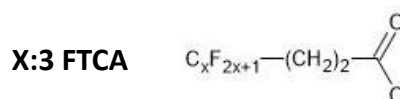
Groupes CF ₂	4	5	6	7	8
Niveau de confiance	3	3	2	3	1
Fréquence de détection (%)	86	93	100	29	100



FHxSA



Groupes CF ₂	6	8	10	12
Niveau de confiance	1	1	1	3
Fréquence de détection (%)	21	79	93	71



Groupes CF ₂	5	7	9	11
Niveau de confiance	1	1	3	3
Fréquence de détection (%)	43	71	93	29

Conclusions et perspectives

- ❑ Mollusques filtreurs espèces sentinelles pour la biosurveillance des PFAS en milieu marin
- ❑ Présence ubiquiste des PFAS dans les mollusques filtreurs côtiers
- ❑ Identification de « hot spots »
- ❑ Niveaux et profils contrastés relatifs aux apports et sources
- ❑ Tendances temporelles montrent une diminution du PFOS réglementé
- ❑ Précurseurs (méthode indirecte) prédominent la contamination par les PFAS
- ❑ 1^{ères} identifications de précurseurs individuels par analyse non ciblée
- ❑ Nombreuses questions demeurent :
 - Identification des précurseurs (*poursuite NTA, ↗ niveau de confiance*)
 - Sources spécifiques à l'origine de leur présence (*quelles activités ?*)
 - Mécanismes d'oxydation in vivo ?
 - Bioaccumulation / bioamplification

MERCI POUR VOTRE ATTENTION

BIOSURVEILLANCE DES PFAS DANS LE MILIEU MARIN

Apports du programme VEILLE-POP

Yann Aminot, Catherine Munsch, Ninon Serre

IFREMER

Unité CCEM - LER

