

# Colloque 2022 du PIREN-Seine – 6 & 7 octobre

## Bioaccumulation de substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) dans les poissons de la Seine : niveaux, profils et facteurs de contrôle potentiels chez le chevaine

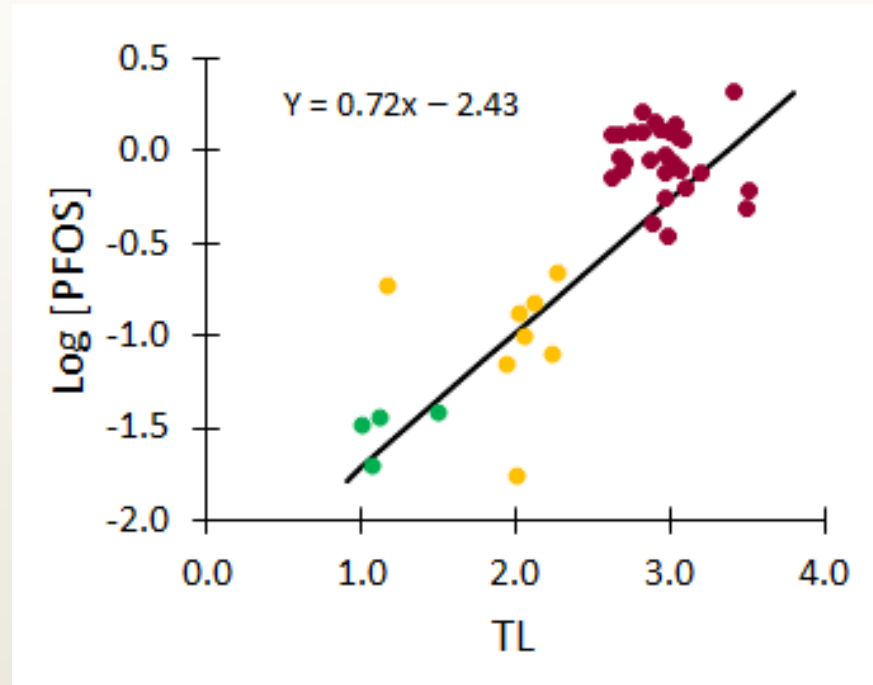
*P. Labadie, N. Macorps, K. Le Menach, P. Pardon, S. Guérin-Rechdaoui, V. Rocher et H. Budzinski*

# Contexte

- Pression chimique exercée sur les socio-écosystèmes
- DCE : approche intégrée de la surveillance de la qualité des eaux
- Normes de qualité environnementales « biote » définies depuis 2013
- Nécessité : mesure + compréhension des transferts (écodynamique) et identification des facteurs de contrôle

# Contexte

- Travaux antérieurs PIREN-Seine : focus DCE / convention Stockholm POPs
- De l'échelle locale à l'échelle régionale



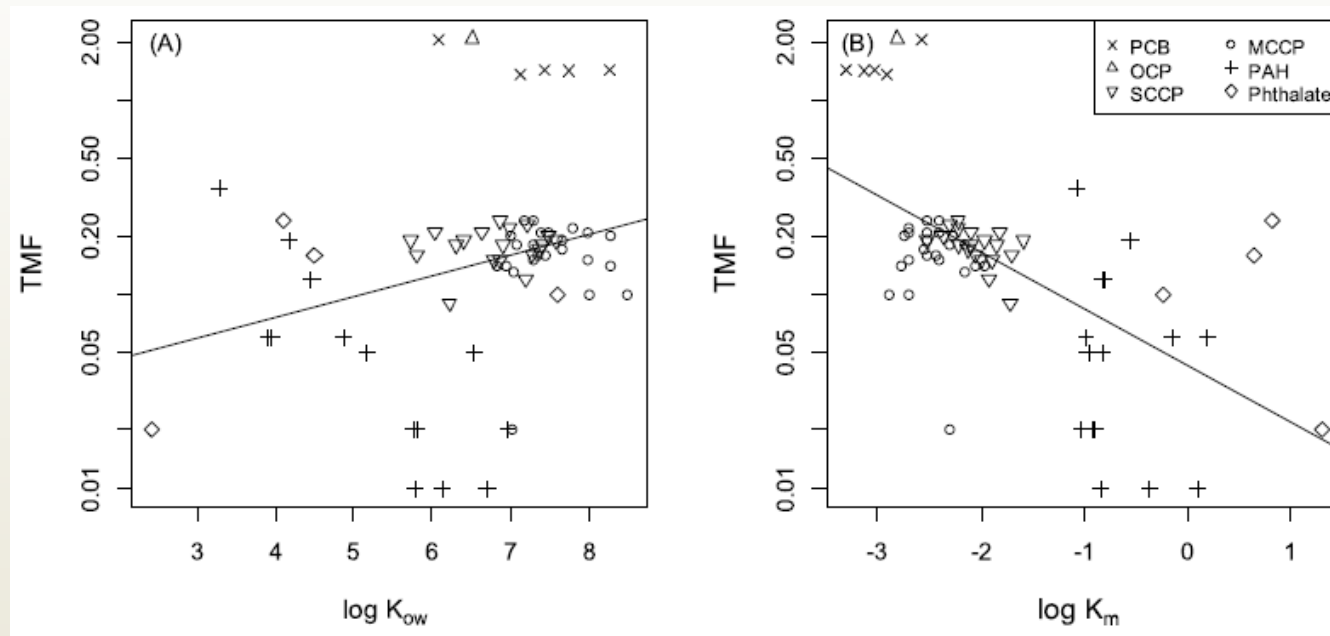
Bassin de l'Orge

Simonnet-Laprade et al.  
ESPI, 2019

Bioamplification des PFAS

# Contexte

- Travaux antérieurs : focus DCE / convention Stockholm POPs
- De l'échelle locale à l'échelle régionale



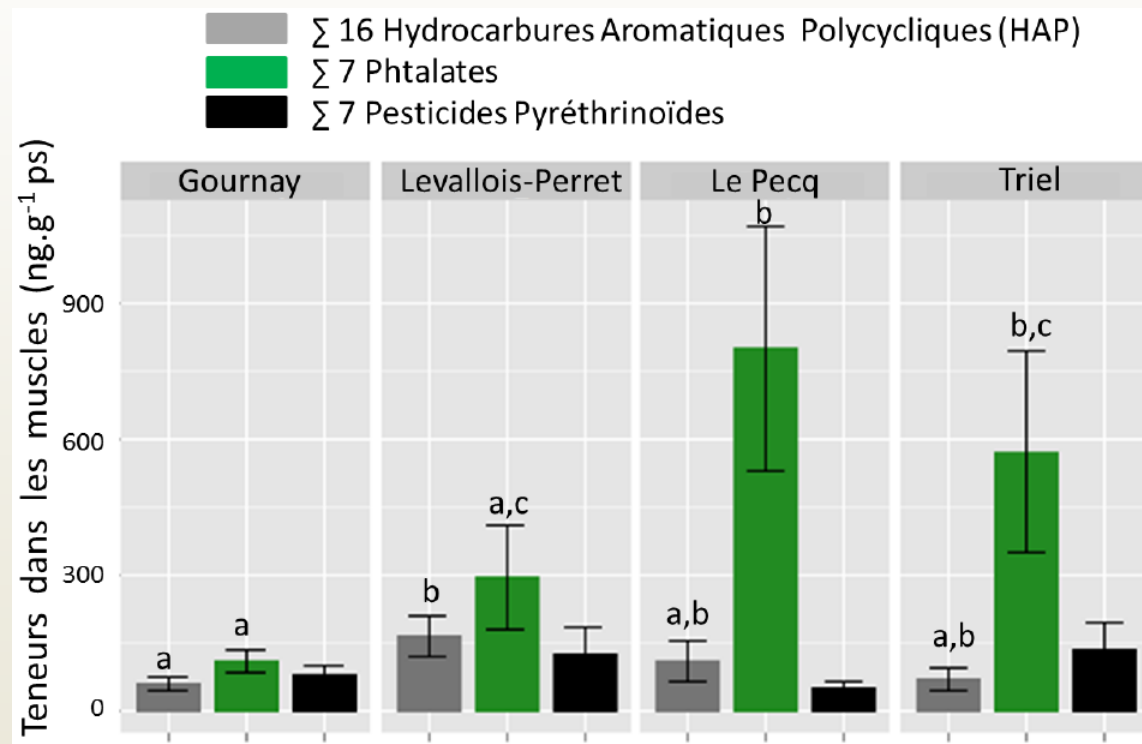
Bassin de l'Orge

Goutte et al.  
Environ. Sci. Technol. 2020

Bioamplification vs propriétés physico-chimiques

# Contexte

- Travaux antérieurs : focus DCE / convention Stockholm POPs
- De l'échelle locale à l'échelle régionale



Axe fluvial Seine



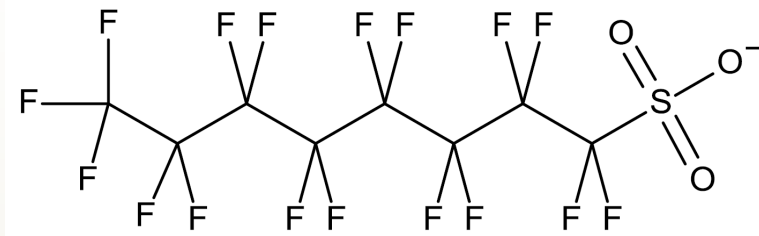
Goutte et al.  
PIREN-Seine phase VII - rapport 2018

# Objectifs des travaux

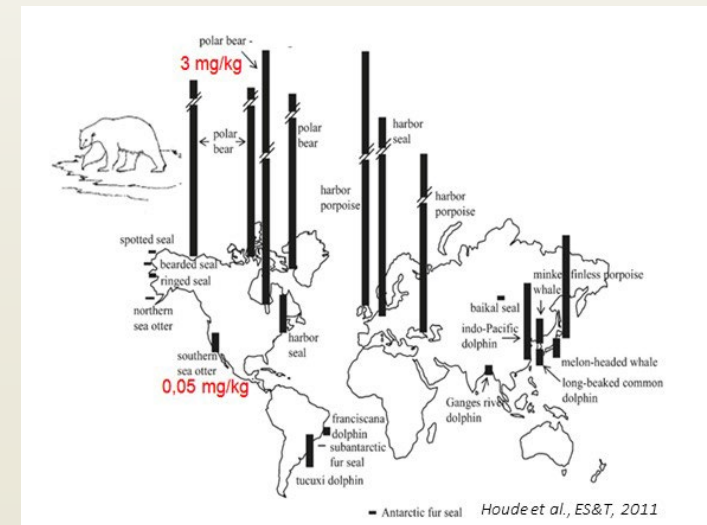
- Etat des lieux de la contamination de la Seine par 2 familles de contaminants « d'intérêt émergent », à l'échelle régionale
  - Niveaux et profils
  - Comparaison compartiments abiotiques / biotiques :  
Sédiments vs organisme sentinelle (chevaine *Squalius Cephalus*)
- Confrontation données chevaine /  $NQE_{biote}$
- Déterminants de la contamination chez le chevaine (variabilité inter-individuelle)

# Objet d'étude

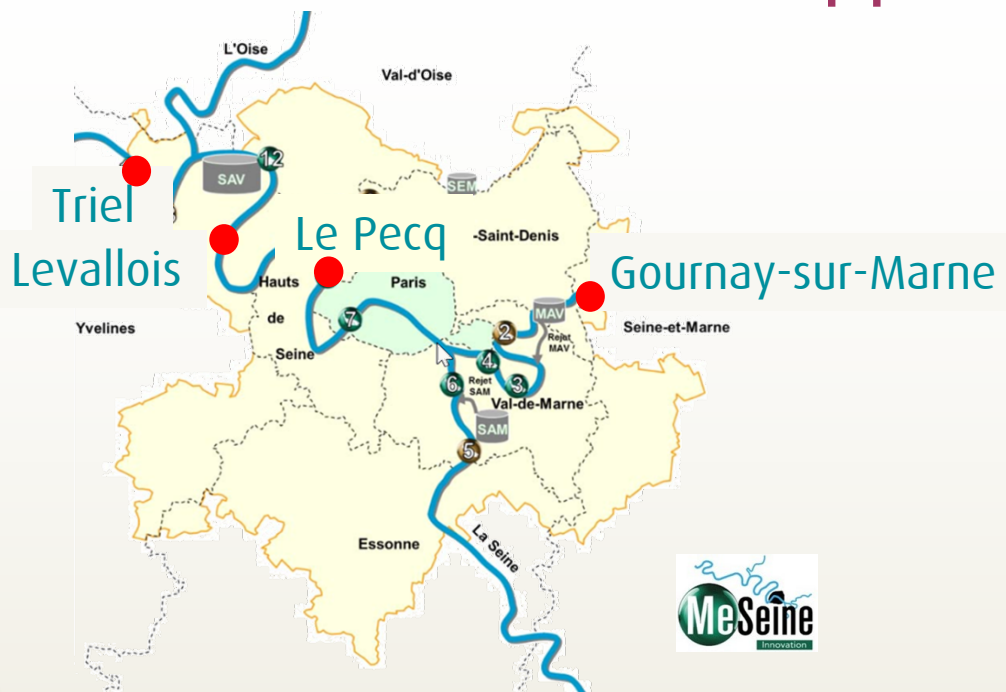
## Composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS)



- Agents de surface (>4000 composés)
- Production importante ( $3 \times 10^7$  t en 2000)
- Protéinophiles
- Très persistants (« forever chemicals »)
- Bioaccumulables voire bioamplifiables
- Toxiques : neuro/hépatotoxiques, immunotoxiques, cancérigènes, PE
- Ubiquistes à l'échelle globale
- Conv. Stockholm + DCE (nouvelle liste 2023 : 1 → 24 composés)  
→ Dosage liste étendue : 37 composés (historiques/émergents)



# Approche terrain



## SEDIMENT

n = 1 (composite) / site

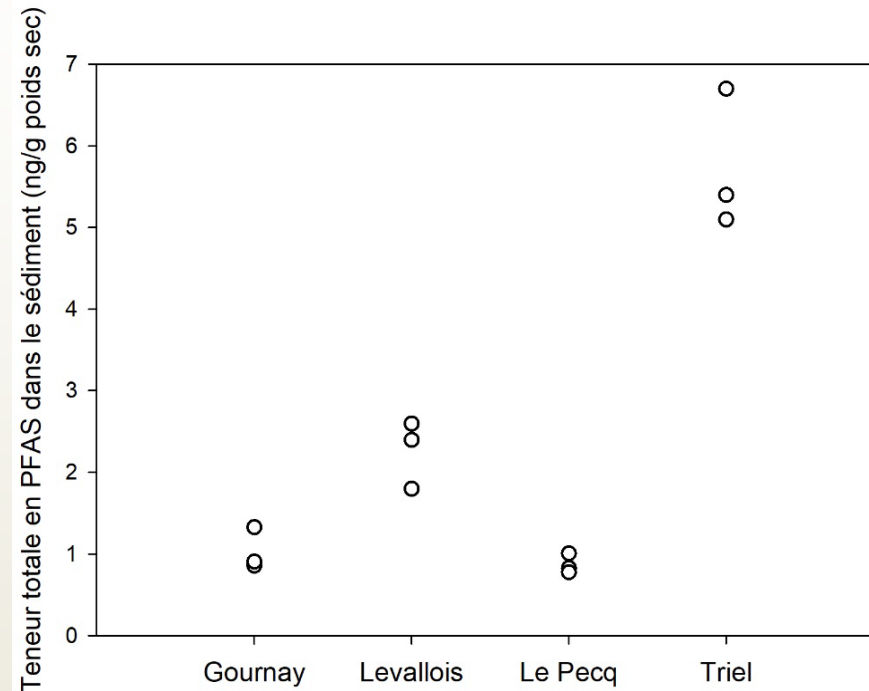


## CHEVAÏNE

- Cyprinidé omnivore
- Abondant en rivière, fréquemment utilisée en biosurveillance
- n = 10-12 / site (50 % ♀ / 50 % ♂)

# Résultats et discussion : sédiments

## Niveaux de contamination

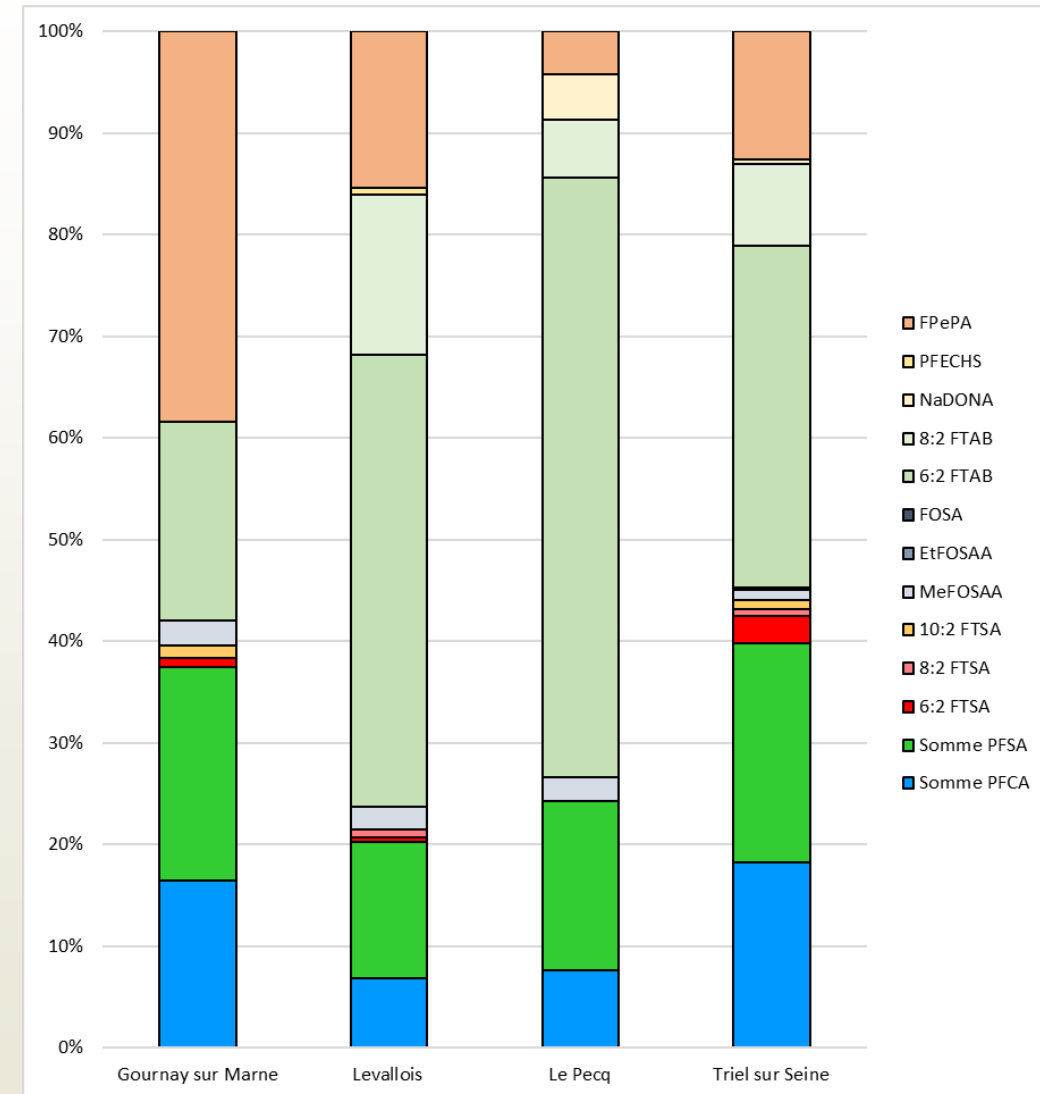


- Qualification de l'état de contamination des compartiments abiotiques
- Confirmation du caractère ubiquiste
- Niveaux cohérents avec les observations antérieures (> 2011-2012)
- Niveaux probablement plus élevés sur le site le plus aval (Triel)

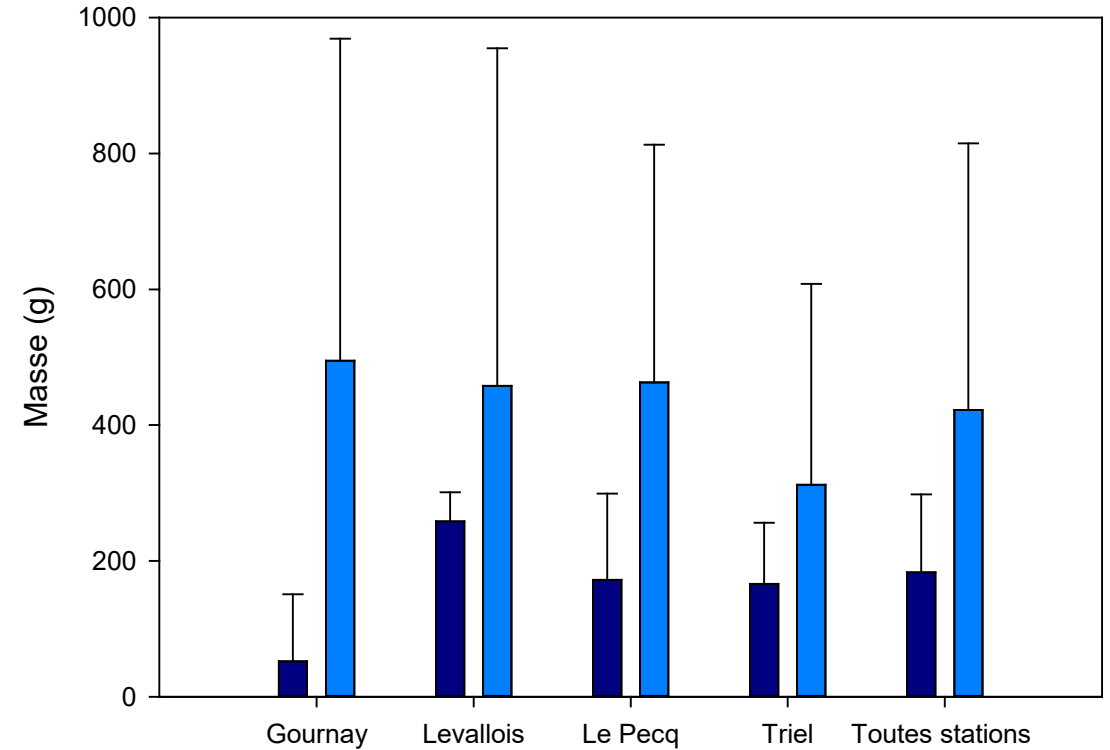
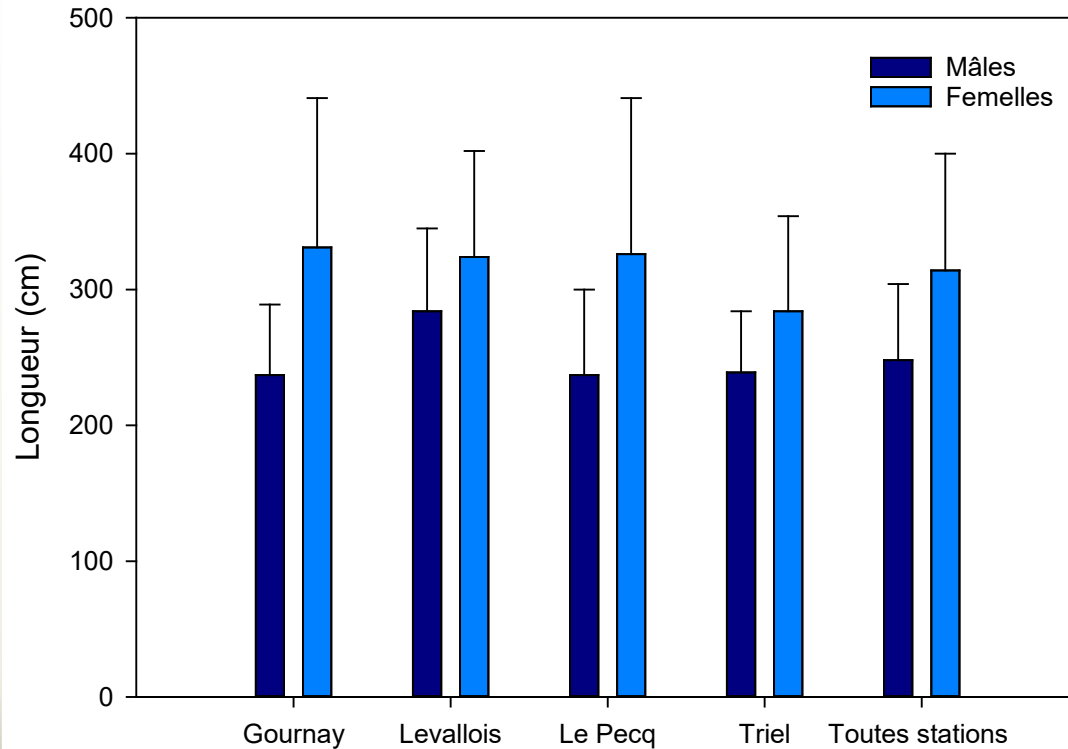
# Résultats et discussion : sédiments

## Profils de contamination

- Importante contribution des carboxylates / sulfonates
- Abondance notable de composés d'intérêt émergent (non réglementés) :
  - FTABs : mousses anti-incendie + sources urbaines
  - FPePA : produit de dégradation
  - FTSA's : usages multiples

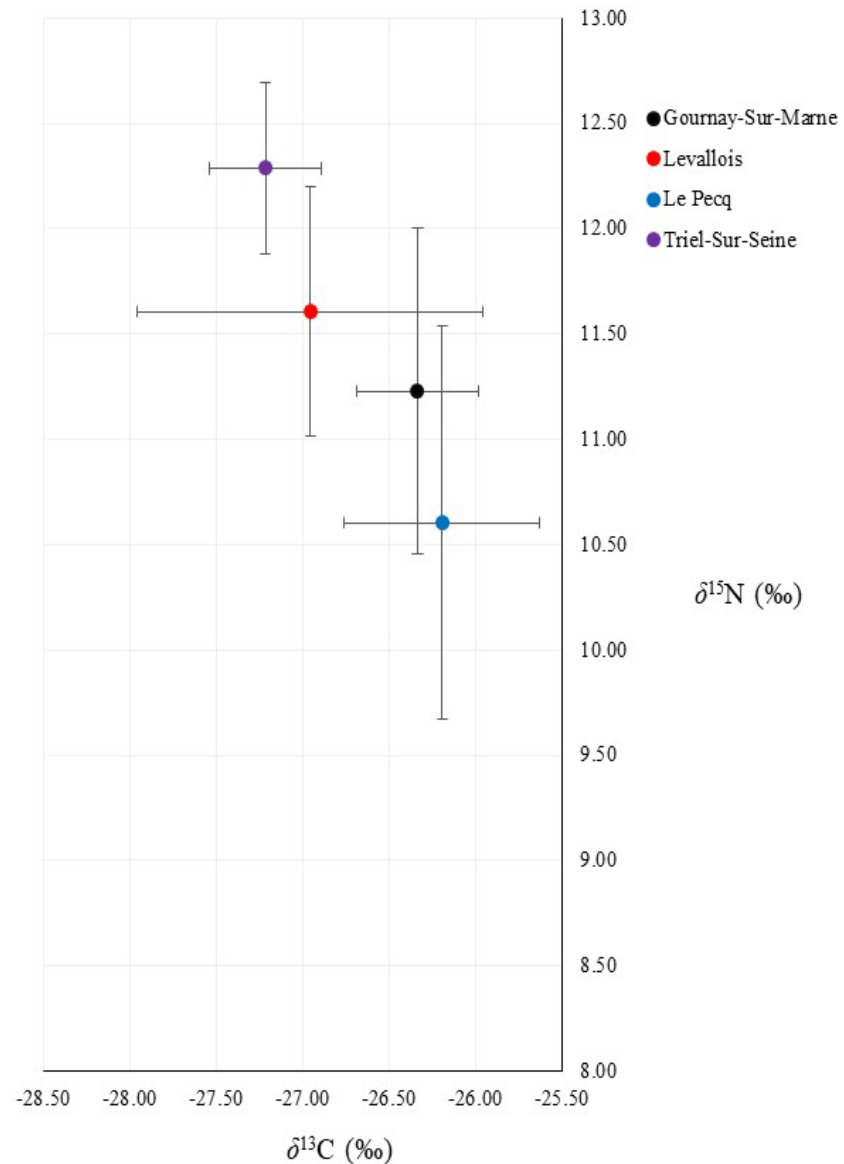


# Résultats et discussion : chevaines / biométrie



- Deux paramètres : longueur (proxy de l'âge) et masse
- Pas de différences inter-sites mais forte variabilité inter-individuelle sur chaque site
- Environ 2/3 des individus probablement immatures (< 5 ans)

# Résultats et discussion : chevaines / aspects trophiques



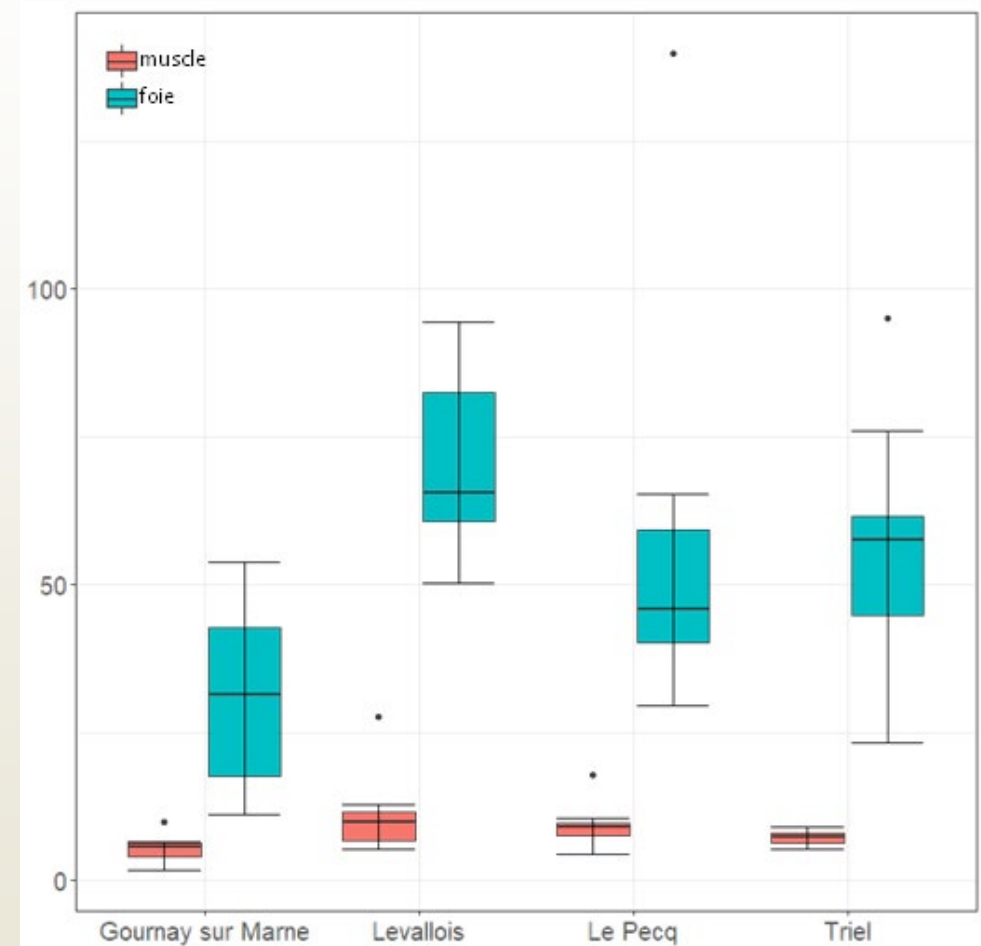
## Isotopes stables du carbone et de l'azote

- Proxies de l'écologie trophique
- $\delta^{13}\text{C}$ : sources de carbone /  $\delta^{15}\text{N}$ : position trophique
- Large gamme de valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$ : omnivorie
- Différences significative  $\delta^{15}\text{N}$  inter-sites : niveau trophique ou enrichissement lié à des apports anthropiques (ex: eaux usées)

# Résultats et discussion : chevaines / contamination

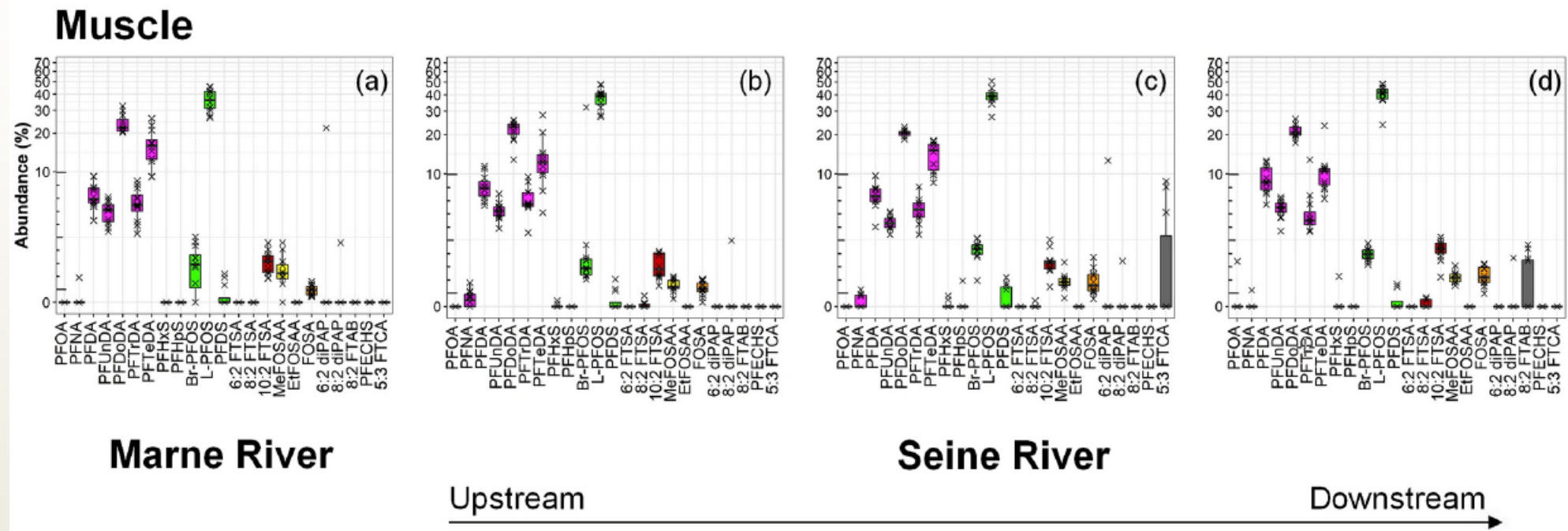
## Niveaux de contamination des tissus musculaires et hépatiques

- Gradient significatif amont-aval
- Cohérent avec observations antérieures biote (ex: biofilm)
- Rapport foie/muscle : 1-20



# Résultats et discussion : chevaines / contamination

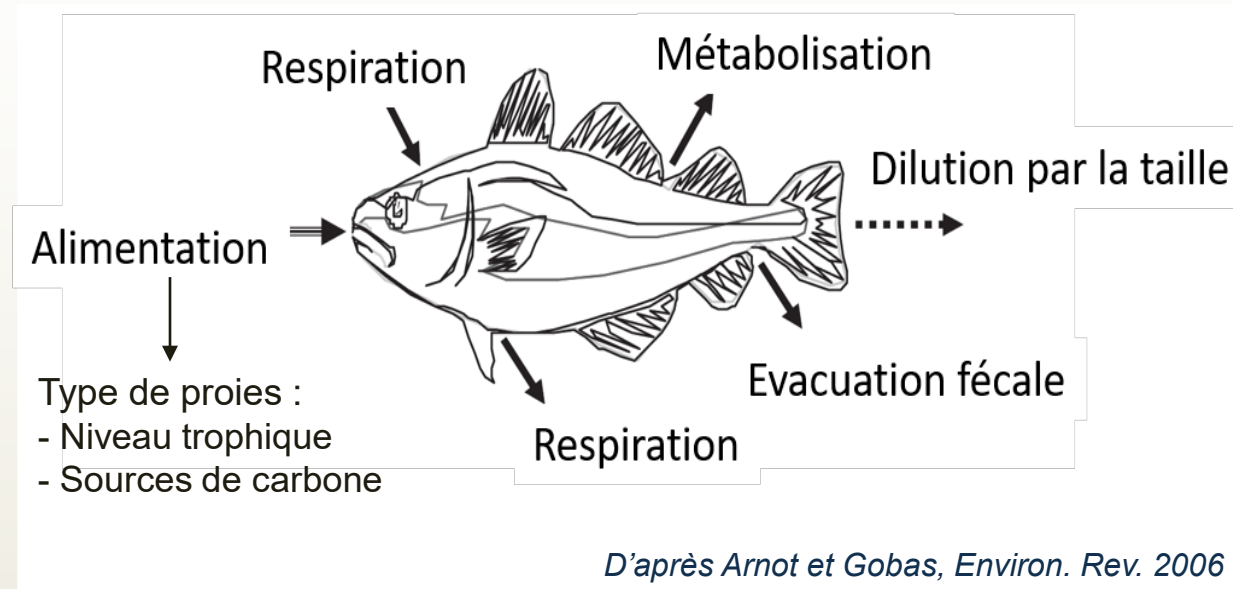
## Profils de contamination des tissus musculaires



- Profil moléculaire dominé par les carboxylates longue chaîne et le PFOS (« historiques »)
- Dépassement NQE<sub>biote</sub> PFOS : Levallois (2) + le Pecq (1) (9,1 ng g<sup>-1</sup> poids frais)
- Faible fréquence de détection/abondance relative des PFAS « émergents » (exception : sites aval)  
→ faible bioaccumulation / bioaccessibilité ? biotransformation ?

# Résultats et discussion : chevaines / contamination

## Exploration de potentiels facteurs de contrôle



- Bioaccumulation liée à un ensemble complexe de processus
- Potentiels facteurs explicatifs de la variabilité inter-individuelle :  
*Qualitatifs* : site / sexe & *Quantitatifs* : longueur /  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$
- ANCOVA / inclusion des composés détectés dans > 90 % des échantillons :  
carboxylates  $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ , PFOS, FOSA et 10:2 FTSA

# Résultats et discussion : chevaines / contamination

## Exploration de potentiels facteurs de contrôle

	Variables	R <sup>2</sup> ajusté (p-value)	Variables (p-value)	Coefficient (95% CI)
PFDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.46 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.336); $\delta^{15}\text{N}$ (0.163); $\delta^{13}\text{C}$ (0.006) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.529)	
	$\delta^{13}\text{C}$ / Site	0.47 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.005) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.39 (0.12–0.66)
PFUnDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.47 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.290); $\delta^{15}\text{N}$ (0.014); $\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.869)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.49 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ); $\delta^{15}\text{N}$ (0.016) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.49 (0.23–0.76) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.36 (0.07–0.66)
PFDoDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.47 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.873); $\delta^{15}\text{N}$ (0.002); $\delta^{13}\text{C}$ (0.004) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.777)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.49 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.003); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.41 (0.15–0.67) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.61 (0.32–0.90)
PFTrDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.51 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.550); $\delta^{15}\text{N}$ (0.004); $\delta^{13}\text{C}$ (0.005) / Site ( $<0.001$ ); Sexe (0.924)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.50 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.004); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.39 (0.14–0.65) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.66 (0.37–0.95)
PFTeDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.48 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.311); $\delta^{15}\text{N}$ (0.004); $\delta^{13}\text{C}$ (0.006) / Site (0.005); Sexe (0.807)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.49 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.006); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.38 (0.12–0.64) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.72 (0.43–1.01)
PFOS	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.51 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.687); $\delta^{15}\text{N}$ (0.031); $\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.001$ ); Sexe (0.274)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.51 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.52 (0.27–0.78) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.52 (0.23–0.80)
10:2 FTSA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.50 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.721); $\delta^{15}\text{N}$ (0.566); $\delta^{13}\text{C}$ (0.734) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.854)	
	Site	0.54 ( $p < 0.0001$ )	Site ( $<0.0001$ )	
FOSA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.49 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.356); $\delta^{15}\text{N}$ (0.432); $\delta^{13}\text{C}$ (0.483) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.956)	
	Site	0.52 ( $p < 0.0001$ )	Site ( $<0.0001$ )	

- Pas d'influence de la longueur (i.e. âge ; absence de très jeunes individus?)
- Pas d'influence du sexe (immaturité?)

# Résultats et discussion : chevaines / contamination

## Exploration de potentiels facteurs de contrôle

	Variables	R <sup>2</sup> ajusté (p-value)	Variables (p-value)	Coefficient (95% CI)
PFDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.46 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.336); $\delta^{15}\text{N}$ (0.163); $\delta^{13}\text{C}$ (0.006) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.529)	
	$\delta^{13}\text{C}$ / Site	0.47 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.005) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.39 (0.12–0.66)
PFUnDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.47 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.290); $\delta^{15}\text{N}$ (0.014); $\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.869)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.49 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ); $\delta^{15}\text{N}$ (0.016) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.49 (0.23–0.76) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.36 (0.07–0.66)
PFDoDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.47 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.873); $\delta^{15}\text{N}$ (0.002); $\delta^{13}\text{C}$ (0.004) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.777)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.49 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.003); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.41 (0.15–0.67) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.61 (0.32–0.90)
PFTrDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.51 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.550); $\delta^{15}\text{N}$ (0.004); $\delta^{13}\text{C}$ (0.005) / Site ( $<0.001$ ); Sexe (0.924)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.50 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.004); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.39 (0.14–0.65) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.66 (0.37–0.95)
PFTeDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.48 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.311); $\delta^{15}\text{N}$ (0.004); $\delta^{13}\text{C}$ (0.006) / Site (0.005); Sexe (0.807)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.49 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.006); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.38 (0.12–0.64) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.72 (0.43–1.01)
PFOS	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.51 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.687); $\delta^{15}\text{N}$ (0.031); $\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.001$ ); Sexe (0.274)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.51 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.52 (0.27–0.78) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.52 (0.23–0.80)
10:2 FTSA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.50 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.721); $\delta^{15}\text{N}$ (0.566); $\delta^{13}\text{C}$ (0.734) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.854)	
	Site	0.54 ( $p < 0.0001$ )	Site ( $<0.0001$ )	
FOSA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.49 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.356); $\delta^{15}\text{N}$ (0.432); $\delta^{13}\text{C}$ (0.483) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.956)	
	Site	0.52 ( $p < 0.0001$ )	Site ( $<0.0001$ )	

Site seulement

- Facteur site significatif pour tous les composés

# Résultats et discussion : chevaines / contamination

## Exploration de potentiels facteurs de contrôle

	Variables	R <sup>2</sup> ajusté (p-value)	Variables (p-value)	Coefficient (95% CI)
PFDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.46 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.336); $\delta^{15}\text{N}$ (0.163); $\delta^{13}\text{C}$ (0.006) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.529)	
	$\delta^{13}\text{C}$ / Site	0.47 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.005) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.39 (0.12–0.66)
PFUnDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.47 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.290); $\delta^{15}\text{N}$ (0.014); $\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.869)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.49 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ); $\delta^{15}\text{N}$ (0.016) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.49 (0.23–0.76) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.36 (0.07–0.66)
PFDoDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.47 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.873); $\delta^{15}\text{N}$ (0.002); $\delta^{13}\text{C}$ (0.004) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.777)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.49 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.003); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.41 (0.15–0.67) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.61 (0.32–0.90)
PFTrDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.51 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.550); $\delta^{15}\text{N}$ (0.004); $\delta^{13}\text{C}$ (0.005) / Site ( $<0.001$ ); Sexe (0.924)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.50 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.004); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.39 (0.14–0.65) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.66 (0.37–0.95)
PFTeDA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.48 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.311); $\delta^{15}\text{N}$ (0.004); $\delta^{13}\text{C}$ (0.006) / Site (0.005); Sexe (0.807)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.49 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (0.006); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.38 (0.12–0.64) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.72 (0.43–1.01)
PFOS	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.51 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.687); $\delta^{15}\text{N}$ (0.031); $\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.001$ ); Sexe (0.274)	
	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site	0.51 ( $p < 0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ ( $<0.001$ ); $\delta^{15}\text{N}$ ( $<0.001$ ) / Site ( $<0.0001$ )	$\delta^{13}\text{C}$ : 0.52 (0.27–0.78) $\delta^{15}\text{N}$ : 0.52 (0.23–0.80)
10:2 FTSA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.50 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.721); $\delta^{15}\text{N}$ (0.566); $\delta^{13}\text{C}$ (0.734) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.854)	
	Site	0.54 ( $p < 0.0001$ )	Site ( $<0.0001$ )	
FOSA	Longueur, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ / Site, Sexe	0.49 ( $p < 0.0001$ )	Longueur (0.356); $\delta^{15}\text{N}$ (0.432); $\delta^{13}\text{C}$ (0.483) / Site ( $<0.0001$ ); Sexe (0.956)	
	Site	0.52 ( $p < 0.0001$ )	Site ( $<0.0001$ )	

Site +  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$

Site seulement

- Influence du régime alimentaire pour plusieurs PFAS
- Augmentation des niveaux avec  $\delta^{13}\text{C}$  (carbone autochtone) et  $\delta^{15}\text{N}$  (niveau trophique/bioamplification)
- Résultat original : poids équivalent source de carbone / niveau trophique
- Autres facteurs non considérés (protéines / phospholipides...) ?

# Conclusions et perspectives

- Caractère ubiquiste des PFAS dans la Seine / gradient amont-aval
- Présence de composés historiques mais aussi d'intérêt émergent : à approfondir
- Dépassements de la  $NQE_{\text{biote}}$  (PFOS) sur deux sites
- Déterminants de la bioaccumulation chez le chevaine : site / écologie trophique + autres ?
- Perspectives :
  - Action similaire en cours sur bivalve filtreur : moule zébrée (dreissène) + chloroalcanes
  - Élargissement des listes de composés dans un contexte d'évolution de la DCE / approches complémentaires (ciblé / non ciblé + TOP assay)
  - Suivi à l'échelle régionale (niveaux, flux, sources)
  - Cartographie de la contamination du bassin par les PFAS (ex: sédiments vs gammares)