



Réactivité abiotique des PCB dans l'environnement : application aux écosystèmes lacustres

E. Naffrechoux



Historique et considérations générales

1899	Chloracne identified in workers in chlorinated organic industry
1929	Mass production of PCBs for commercial use begins
1936	More workers affected by chloracne and liver damage
1937	Chloracne and liver damage observed in experiments with rats
1966	Jensen discovers unknown molecules in sea eagles in Sweden — only in 1969 was he able to demonstrate that they were PCBs
1968	Poisoning of 1 800 people who had ingested PCB-contaminated rice oil in Japan gives rise to a new Japanese word: Yusho — rice oil disease, and to the first well-publicised warning that PCBs are harmful to humans
1970s	High levels of PCBs found in infertile seals of three different species
1972	Sweden bans 'open' uses of PCBs
1976	Toxic Substances Control Act (United States) — PCBs to be used only in a 'totally enclosed manner'
1979	2 000 people again poisoned, in Taiwan, by polluted rice oil. Follow-up research showed that 25 % of children born of poisoned mothers died before the age of four years
1980s	Evidence of PCB contamination of breast milk
1990s	PCBs associated with brain effects in children exposed in utero to mothers' PCB contaminated diets. Fetotoxicity represents a new paradigm for toxicology
1996	EU directive to eliminate PCBs, with phase-out by 2010
1999	Chicken food contaminated with PCBs is found in Belgium



Historique et considérations générales

Table 8.- Distribution of PCB's in the environment
(ref. : TANABE, 1985).

a) Bilan dans l'environnement (en tonnes PCB)

	Continent et littoral	Océan	Total
Atmosphère	500	790	1 290
Fleuves et lacs	3 500	-	3 500
Eau de mer	2 400	230 000	232 400
Sols	2 400	-	2 400
Sédiments	130 000	110	130 110
Biota	4 300	270	4 570
(Total)	(143 000)	(231 000)	(374 000)
Quantités dégradées et incinérées			43 000
Quantités stockées à terre (*)			783 000
Production mondiale cumulée			1 200 000



Historique et considérations générales

- ✓ Production française (1945-1985) :
123 000 tonnes (10% de la production mondiale)
- ✓ Utilisation en France (1930-1980) :
50 à 60 000 tonnes
interdiction 1987
- ✓ Utilisation en Suisse (1930-1980) :
6000 tonnes (dont 2000 t en système ouvert)
interdiction 1986
- ✓ Niveaux de contamination dans le Léman (Corvi, 2004):

PCBs 1254 et 1260 (ng/g)	
Sédiments (poids sec)	9 à 103
Poissons (poids frais de perches & lottes – ombles)	16 - 220



Historique et considérations générales

✓ Contamination des lacs péri-alpins :

Sources principales : dépôts atmosphériques, rejets STEP, réseau pluvial, infiltrations à partir d'anciennes décharges, affluents du lac

Sédiments lacustres	PCB _i (ng/g poids sec)
Annecy (2008)	1 à 11
Bourget (2008)	5 à 400
Léman (2004)	9 à 103

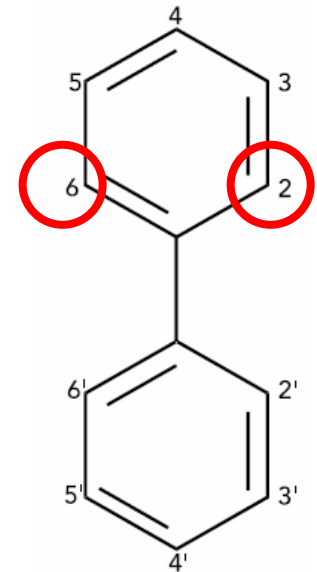
△ sédiments portuaires

Variabilité spatiale et temporelle

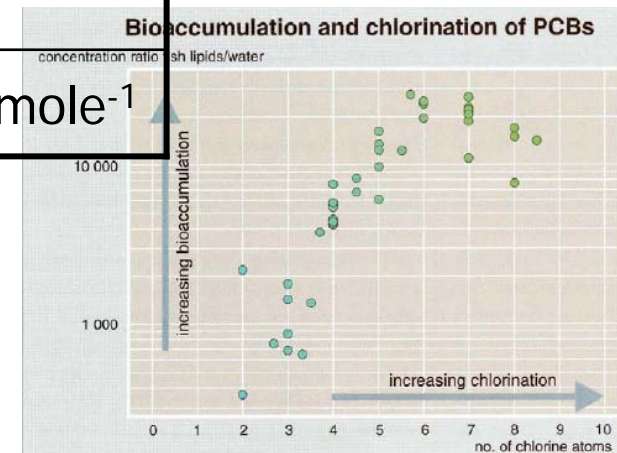
Comparabilité difficile (échantillonnage, analytes, expression des résultats)

Caractéristiques physico-chimiques

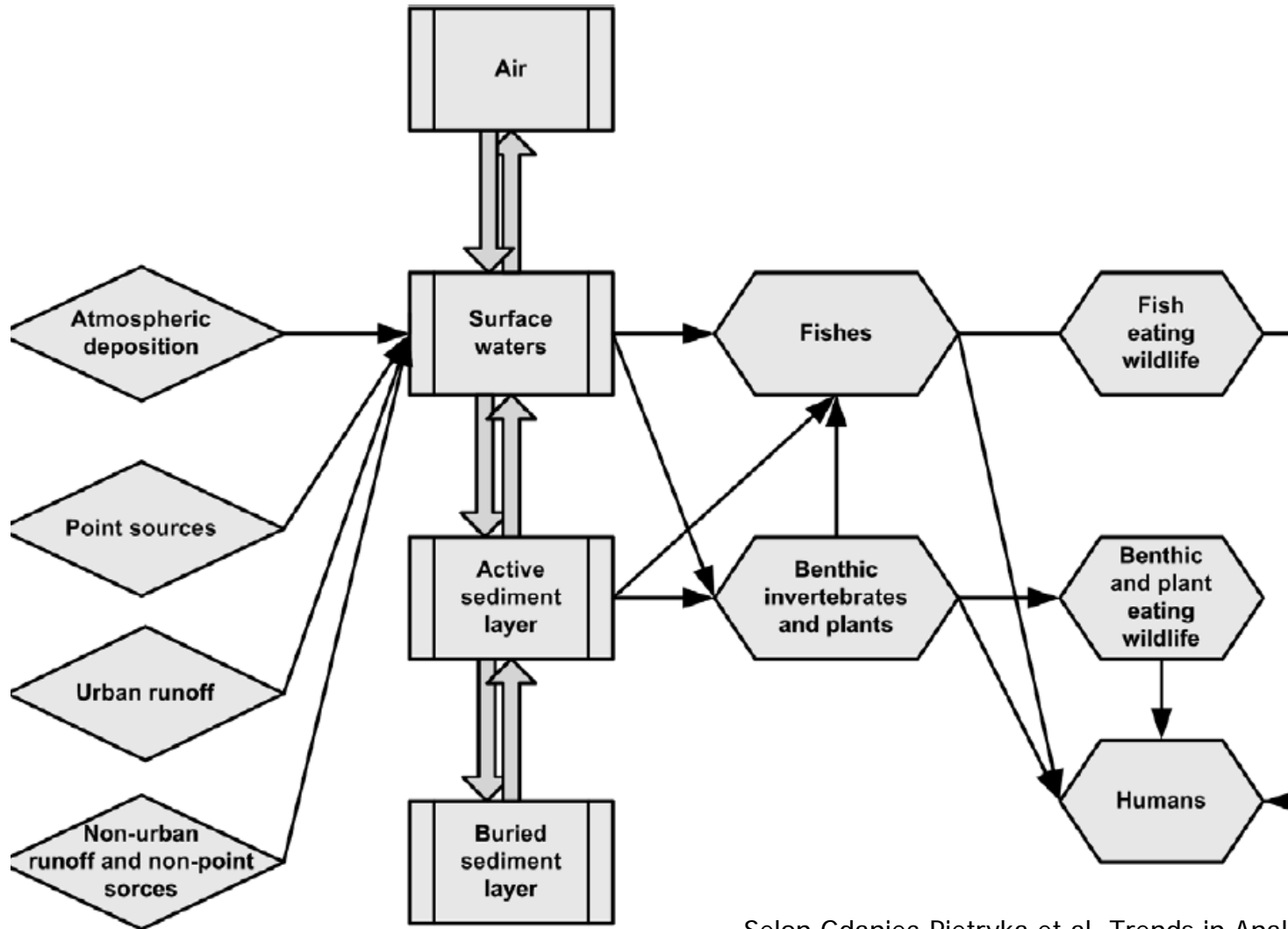
Formule brute	$C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$
Température d'ébullition	325 à 420 °C
Densité	1,15 à 1,58
Pression de vapeur	$1 \cdot 10^{-7}$ à $11,8 \cdot 10^{-7}$ atm
Solubilité dans l'eau	$8 \cdot 10^{-9}$ à $2,7 \cdot 10^{-6}$ mole.L ⁻¹
log K _{ow}	2,8 à 8,4
Constante de Henry (25°C)	$5 \cdot 10^{-4}$ à $7 \cdot 10^{-3}$ atm.m ³ .mole ⁻¹



Molécules peu volatiles, faiblement hydrophiles, liposolubles, peu biodégradables.

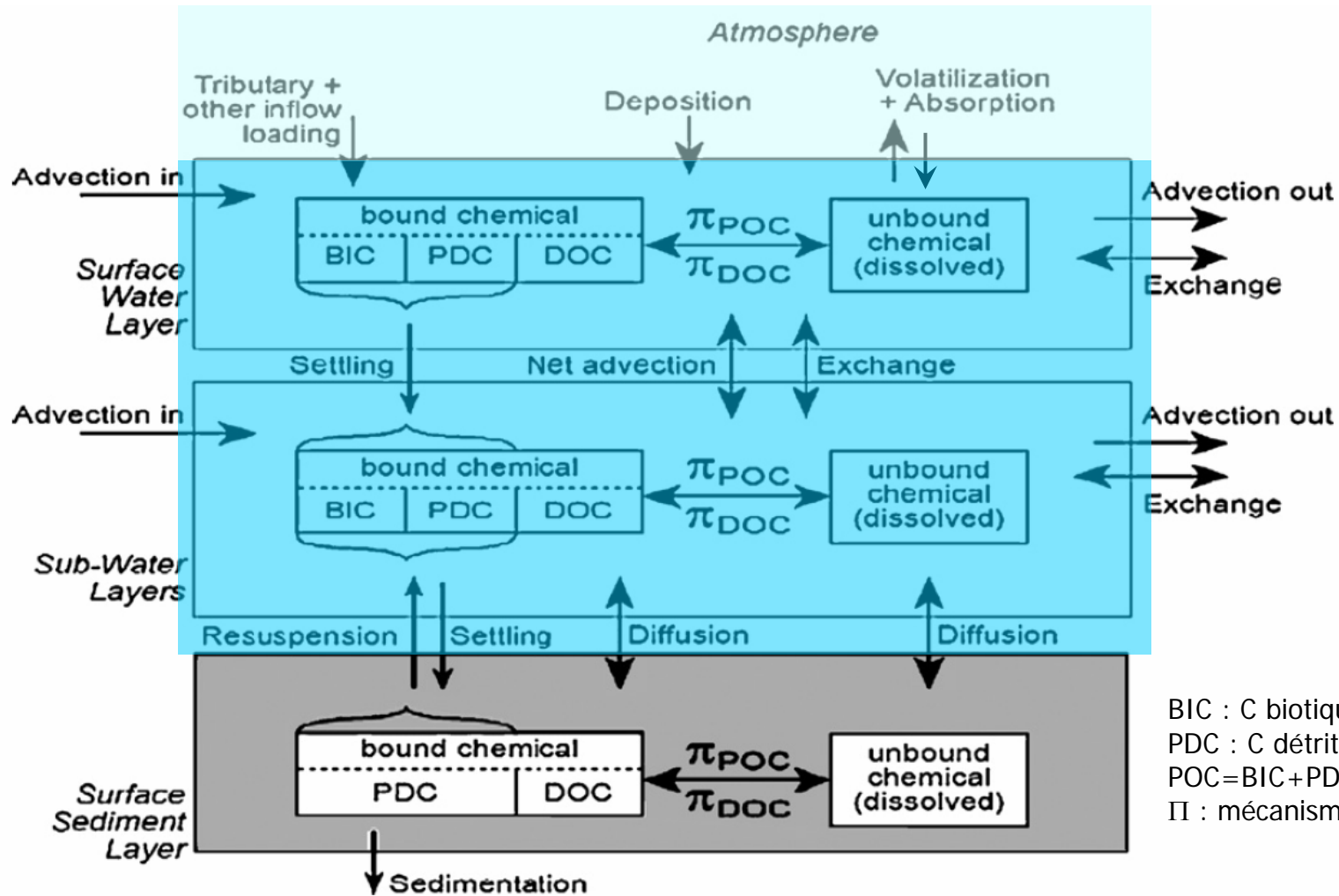


Cycle bio-géochimique des PCB



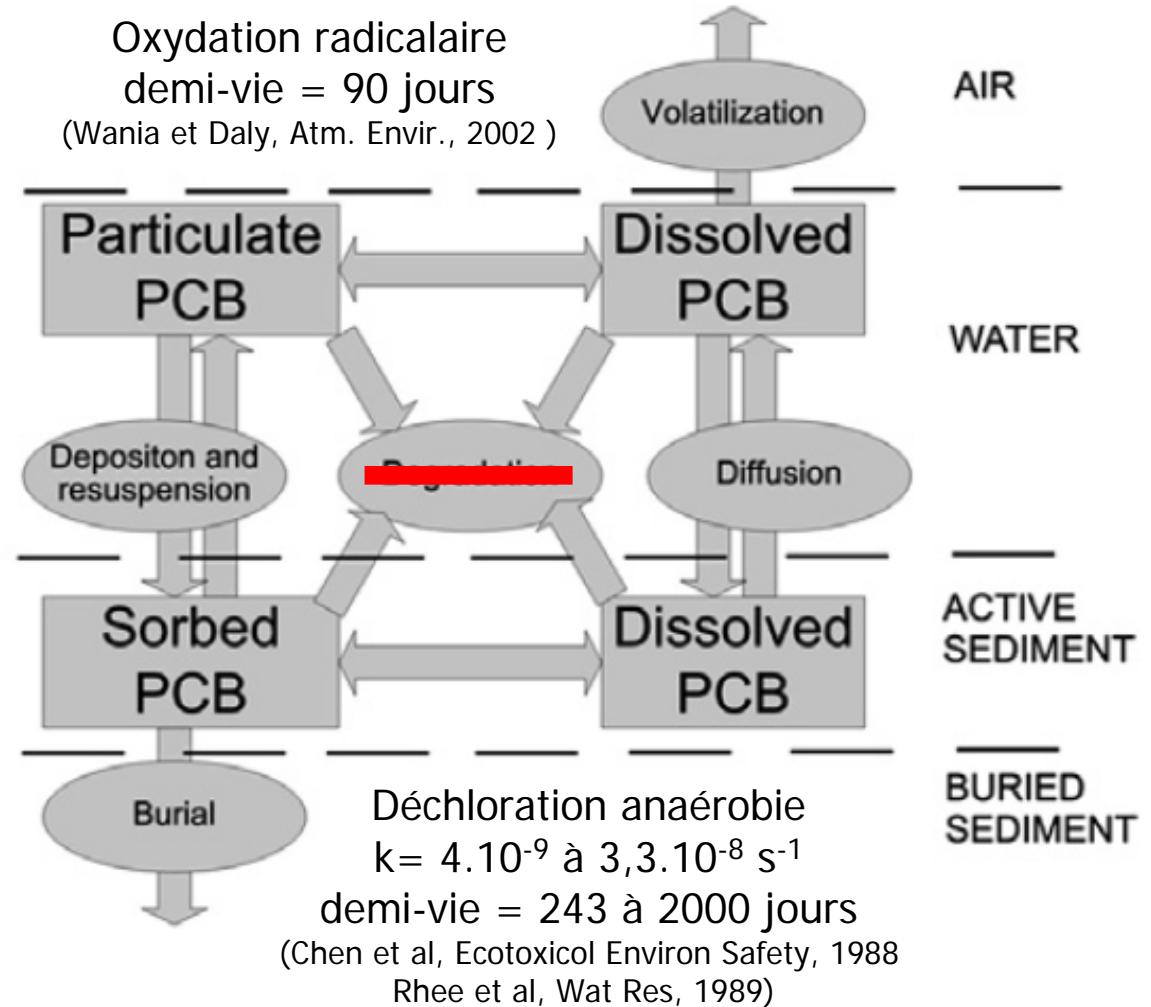
Selon Gdaniec-Pietryka et al, Trends in Anal Chem, 2007

Cycle géochimique des PCB



BIC : C biotique
PDC : C détritque particulaire
POC=BIC+PDC
 Π : mécanisme de partition

Cycle géochimique des PCB



Dégradation aérobie (estim.)
 $k = 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
(Steinberg et al, *Ecological Mod.*, 1997)



Compartiment atmosphérique

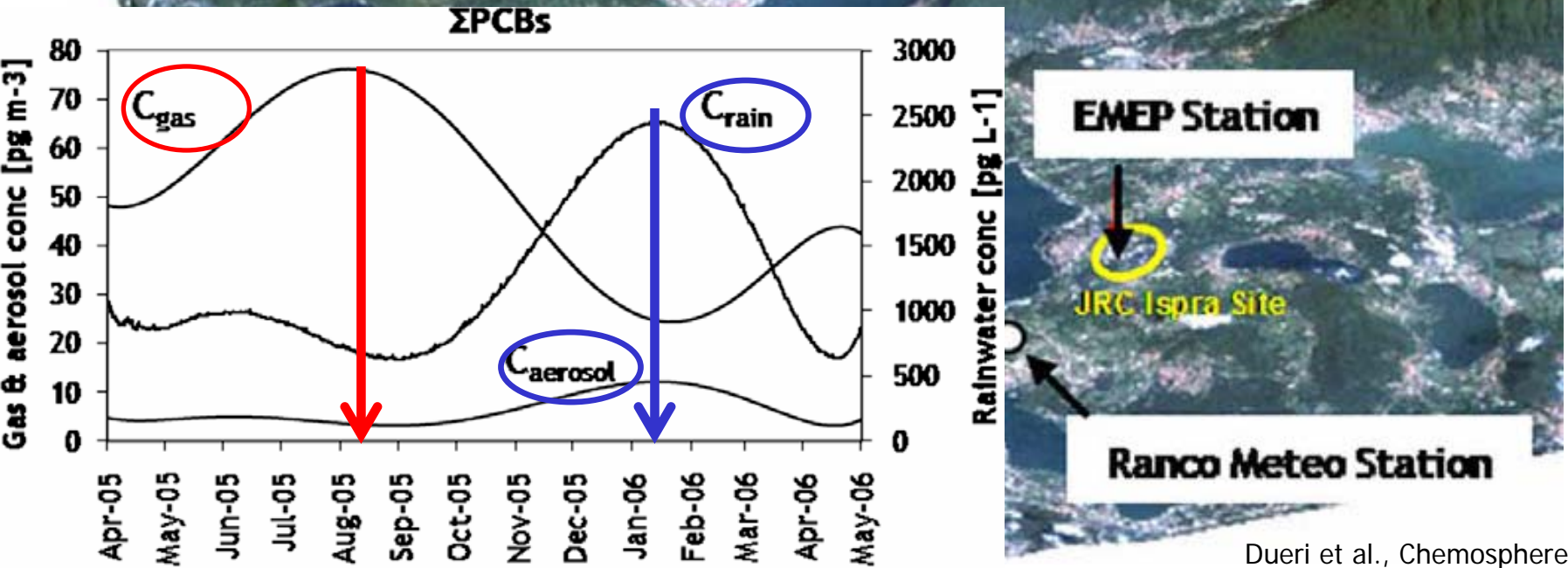
	PCB dans l'air (ng.m ⁻³)	PCB dans l'eau de pluie (ng.L ⁻¹)	apports atmosphériques (µg.m ² .an ⁻¹)
Zone urbaine (1980s) ^b	0,5 à 30	10 à 25	100 à 700
Paris (1992 – 1998) ^c		23 à 520 – 103 à 509	
Genève (estimation 2003) ^d		25 à 62	1
Zone rurale (1980s) ^b	0,1 à 2	1 à 50	50 à 500

- ✓ Dégradation oxydative dans l'air par °OH :
 - durée de vie atmosphérique varie du mois à l'année (des moins au plus chlorés)
 - 10² à 10⁴ tonnes PCB éliminés depuis 30 ans (les + légers)^a
- ✓ Dynamique du transfert atmosphère-eau :
 - échanges gazeux absorption/volatilisation (Liss et Slater, Nature, 1974) REVERSIBLE
 - dépôts secs ou humides IRREVERSIBLE

a : Wania et Daly, Atm Envir., 2002
c : Blanchard et al, LHE-UPMC, 2001

b : Eisenreich Environ. Sci. Technol., 1981
d : Rossi et al. Sc. Tot. Envir., 2004

Compartiment atmosphérique



Dueri et al., Chemosphere, 2009



Interface air/eau

- ✓ Echanges gazeux par absorption/volatilisation selon le modèle de fugacité (Falconer et al., Sc. Tot. Envir., 1995)

$$f_w / f_a = HC_w / C_a RT$$

avec $f_w = \gamma C_w V_w P^\circ$
 $\gamma C_w V_w$, activité
 P° , pression de vapeur PCB

Si $[\text{PCB}]_{\text{eau}} = 2 \text{ ng/L}$ et $[\text{PCB}]_{\text{air}} = 1 \text{ ng/m}^3$ ($T = 25^\circ\text{C}$)

alors $f_w/f_a = (50 \times 2 \cdot 10^3) / (1 \times 8,314 \times 298) = 40,4 > 1$

donc volatilisation (\nearrow si $H \nearrow$ donc pour PCB les plus chlorés, \searrow si $T \searrow$)

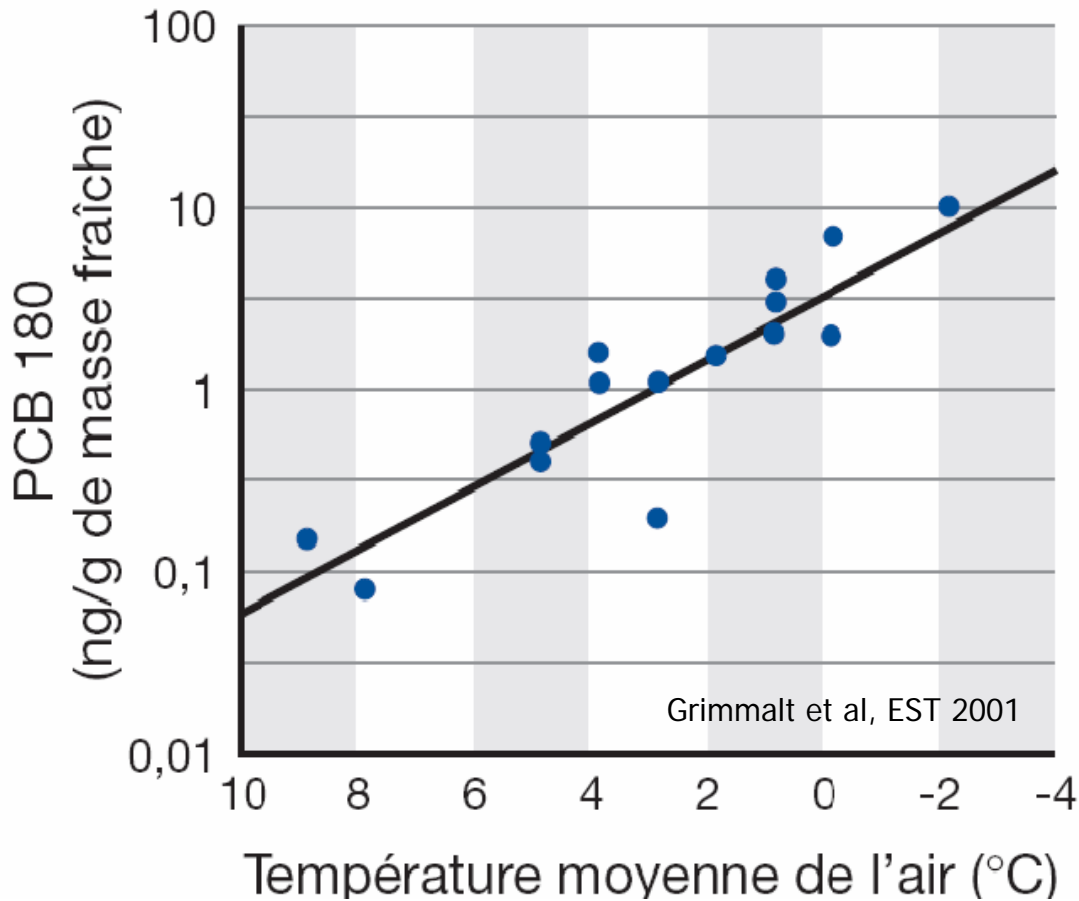
Si $[\text{PCB}]_{\text{eau}} = 0,2 \text{ ng/L}$ et $T = 25^\circ\text{C}$, on a absorption pour
 $[\text{PCB}]_{\text{air}} > (50 \times 0,2 \cdot 10^3) / (8,314 \times 298)$ soit 4 ng/m^3

Les flux nets à l'interface air-eau correspondent souvent à une perte pour le milieu aquatique (forte en été) :

lac Michigan : $-59 \mu\text{g/m}^2 \text{ year}$

lac Majeur (estimation) : $+ 2 \mu\text{g/m}^2 \text{ year}$

Interface air/eau



[PCB 180] \nearrow dans lacs froids
 $T \searrow$ donc absorption \nearrow

PCB180=heptachlorobiphényle
 %Cl \nearrow donc bioaccumulation \nearrow



Interface eau/solide

- ✓ Partition entre phase particulaire et phase soluble :

K_{ow} : prédiction de l'adsorbabilité des PCB dans un système biphasique (octanol représente soit les graisses animales, soit la MO du sédiment)

Coefficient de partage eau-sédiment : $K_p = C_s/C_w$ (en $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)

sédiment hétérogène $\Rightarrow \Delta H_{ads}$ variable selon les sites, en nombre fini

Carbone organique : phase principale d'adsorption des composés apolaires

$$K_{oc} = K_p / f_{oc} \text{ (en } \text{dm}^3/\text{kg OC)}$$



Interface eau/solide

✓ Partition entre phase particulaire et phase soluble :

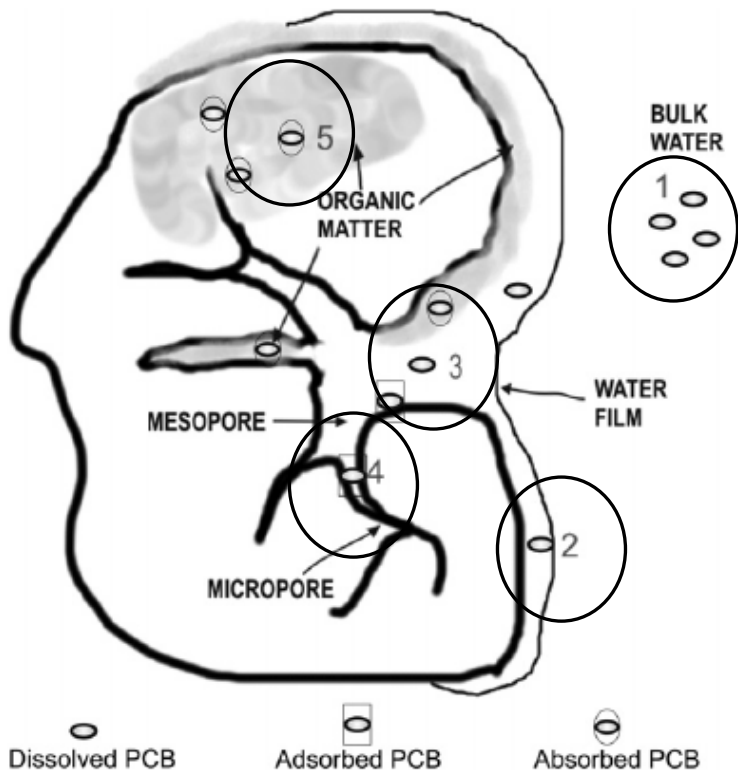
PCB	log Kow	log Koc [dm ³ /kg]	Koc [m ³ /kg]
28	5,61-5,8	5,41	259
118	6,39-7,12	6,35	2253
153	6,72-7,75	6,51	3257
180	6,7-8,27	6,97	9393

%CI ↗
↓

Prédiction de KOC (Kumata et al, EST, 2002 – Seth et al, EST, 1999) :
 $\log Koc = 1,03 \log Kow - 0,61$

Interface eau/solide

- ✓ adsorption sur MO amorphe (AH, AF, protéines, lignines, polysaccharides, graisses)
- ✓ adsorption sur géosorbant carboné (suies, charbons, « kerogen* »)
- *transformation bio-géochimique de matières végétales et animales durant la formation des roches sédimentaires



1 transport moléculaire

2 diffusion dans le film interfacial

3 diffusion dans les mésopores (lente car adsorption et partition dans le film organique)

4 diffusion dans les micropores (retardée par les interactions soluté-parois)

5 diffusion dans la phase organique solide avec interactions chimiques (lente)

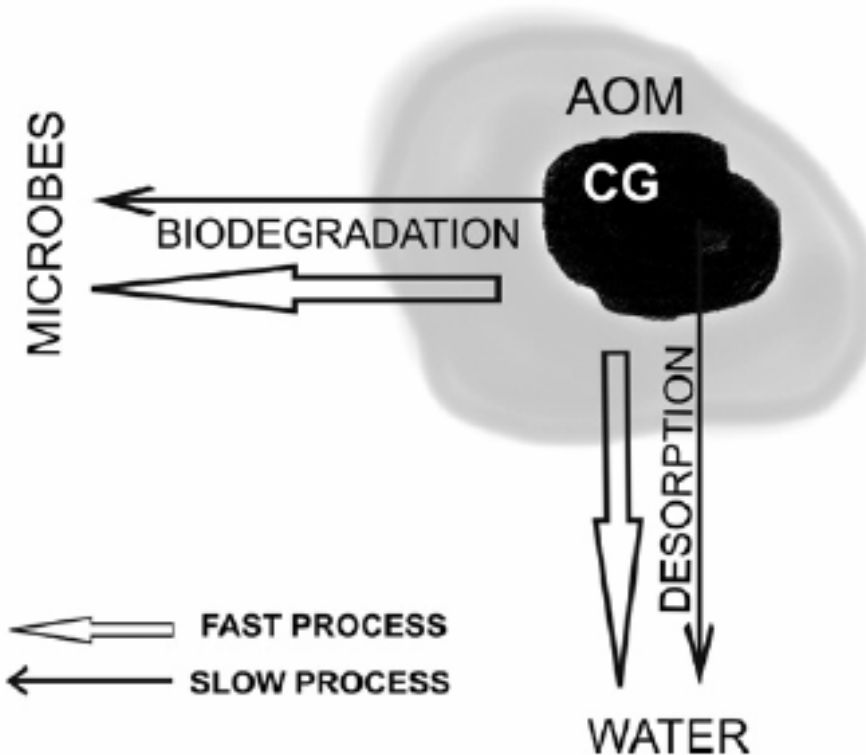
$$\text{Ln}k_{\text{slow}} = -\Delta H_{\text{des}}/RT + k_0$$

T 20 à 30°C \Rightarrow $k_{\text{slow}} \searrow$ 10%

Gdaniec-Pietryka et al, Trends in Anal Chem, 2007

Interface eau/solide

- ✓ Relations importantes entre devenir du PCB et sites de sorption

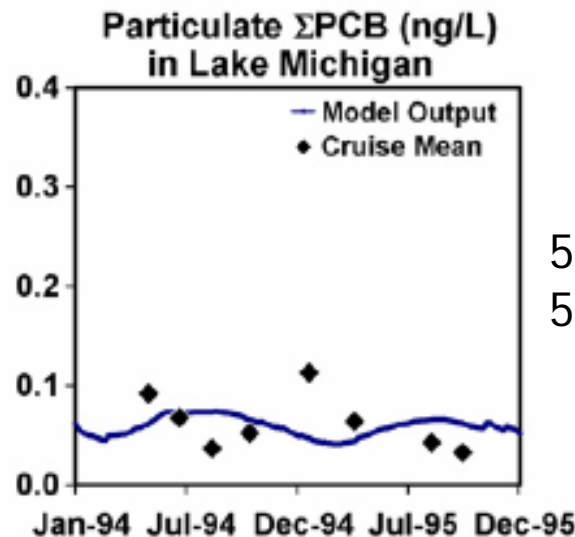
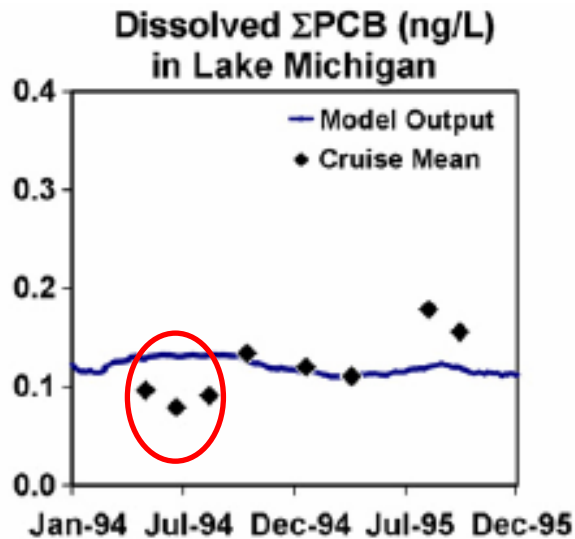
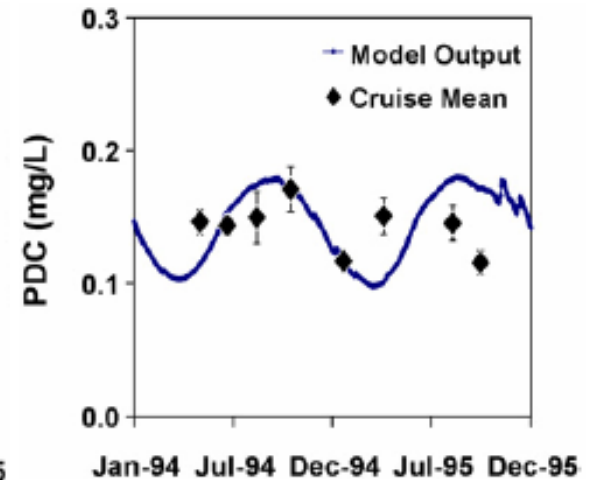
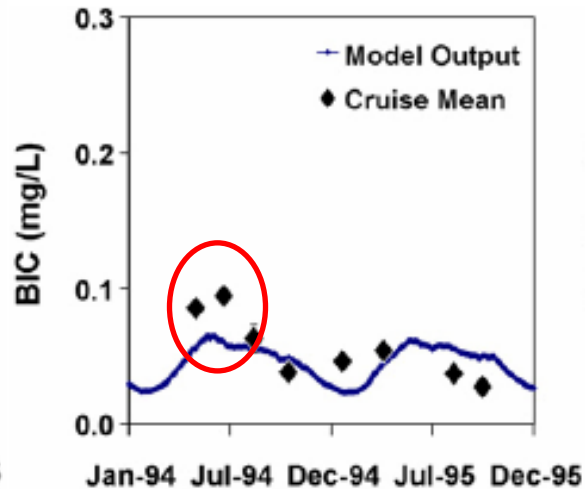
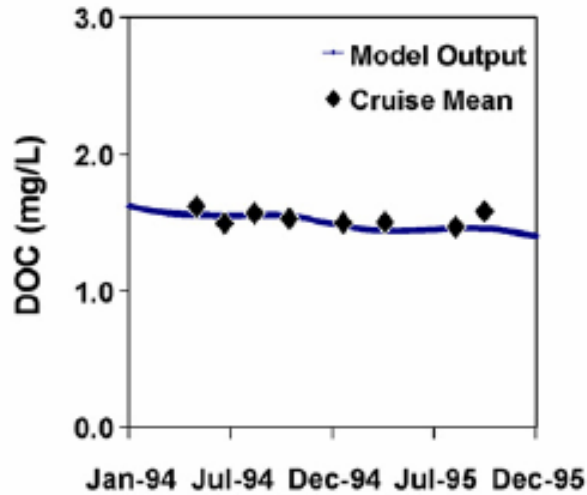


CG (géosorbant carboné ou black carbon) = 9% CO des sédiments

PCB non-orthosubstitués (planaires, moins toxiques) mieux adsorbés sur BC

Présence de BC réduit de 1 à 2 ordres de grandeur l'uptake microbien

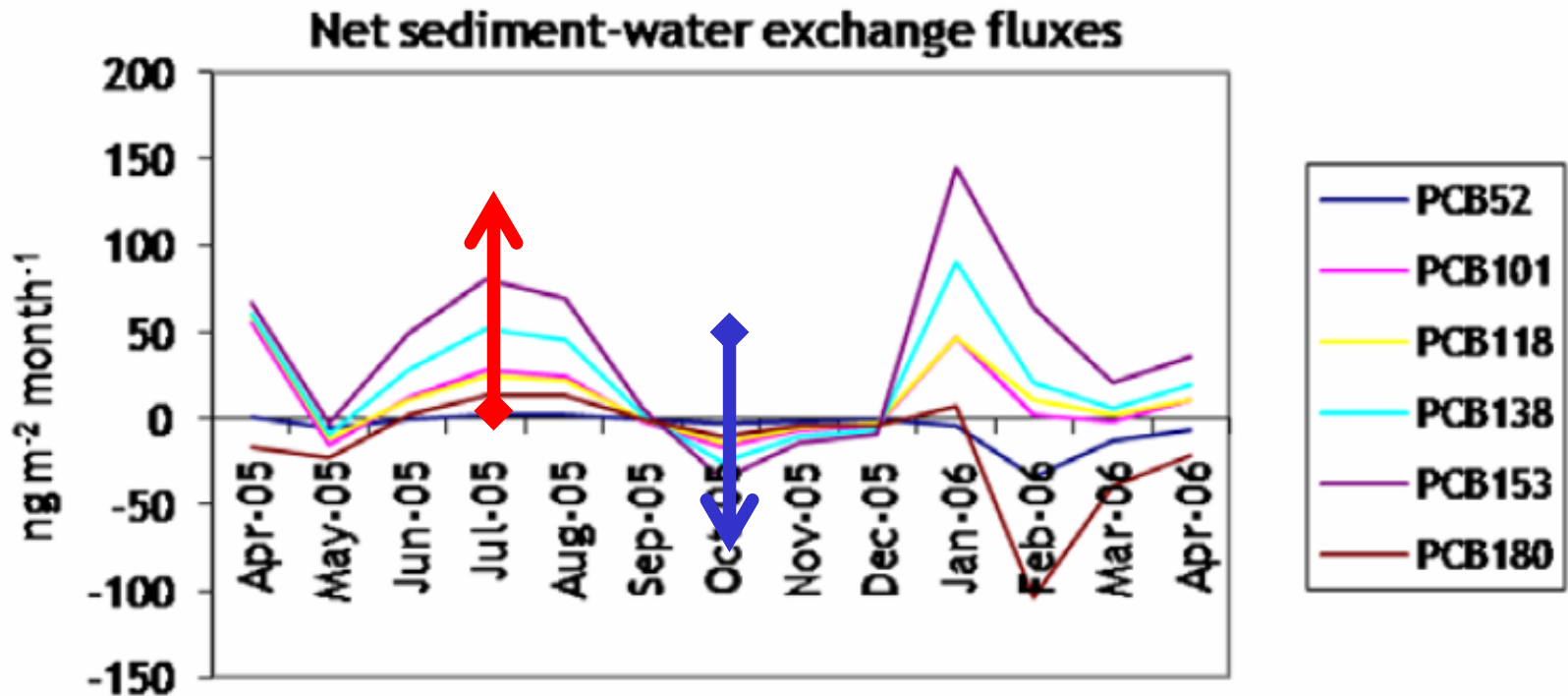
Interface eau/solide



50% PCB dissous
50 % PCB adsorbés sur POC

Zhang et al, Ecol. Model, 2008

Echanges eau-sédiment



Flux net de remise en suspension estivale dû à la faible sédimentation

Flux net de piègeage en hiver (↗ pour PCB les + chlorés)



Flux moyens de PCB

Table 4 – Total PCB mass budget analysis for Lake Michigan

Mass budget component

Mass flow rates (kg/year)

Total loads	1,362
Settling	1,136
Resuspension	1,393
Burial	1,284
Diffusion	154
Absorption from atmosphere	1,507
Gross volatilization from lake	3,439
Net volatilization from lake	1,932
Input from Lake Huron	4
Export to Lake Huron	12
Net output to Lake Huron	8
Chicago diversion	1

Inventory (kg)

Water column	1,216
Surficial sediment (0–4 cm)	13,085

Mass flow rates and inventories are annual averages of the 2-year LMMBP period (1994–1995).

Gross primary production of phytoplankton = dominate load of organic carbon solids.

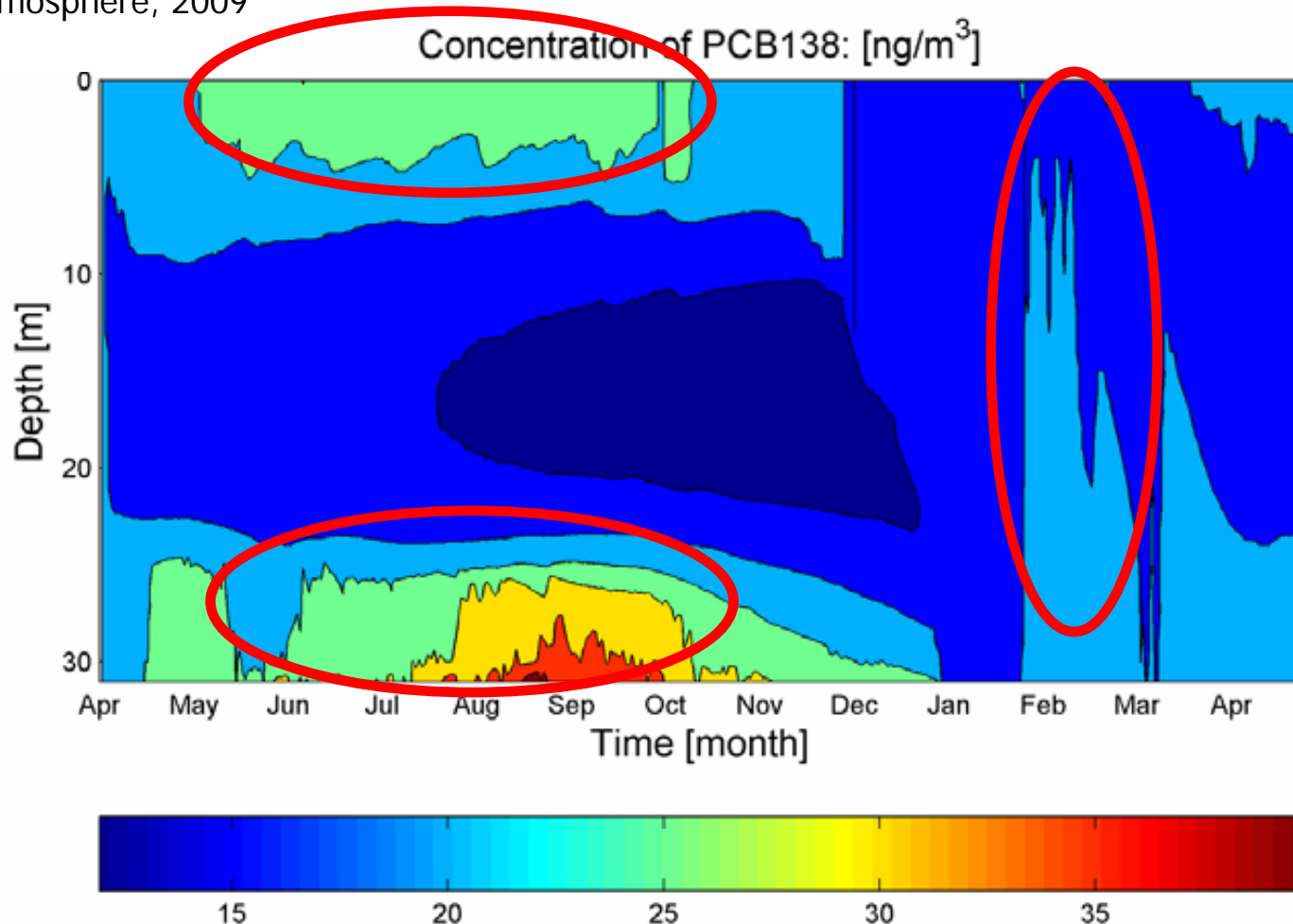
Primary load of PCBs = from non-point sources (atmospheric loads).

About two-thirds of the PCB mass in the dissolved phase.

air–water exchange and interaction between the water column and surficial sediment = key processes controlling the level of PCBs in Lake Michigan.

Influence de la stratification thermique

Dueri et al, Chemosphere, 2009



Stratification thermique limite le transport vertical

Homogénéisation lors du brassage



Changement climatique

✓ Scenarii : A=contrôle ; B= +1°C -5% pluvio ; C= +3°C -10% pluvio

Concentration	Sediment (ng/kg)	Water (pg/l)	SPM (ng/kg)
<i>PCB 118</i>			
Initial ($t = t_0$)	1040	57	547
Scenario A ($t = t_0 + 50$ y)	9.1	0.6	59
Scenario B ($t = t_0 + 50$ y)	7.4	0.5	50
Scenario C ($t = t_0 + 50$ y)	5.5	0.4	41
<i>PCB 180</i>			
Initial ($t = t_0$)	441	75	227
Scenario A ($t = t_0 + 50$ y)	210	11	107
Scenario B ($t = t_0 + 50$ y)	170	9.1	87
Scenario C ($t = t_0 + 50$ y)	115	6.2	59

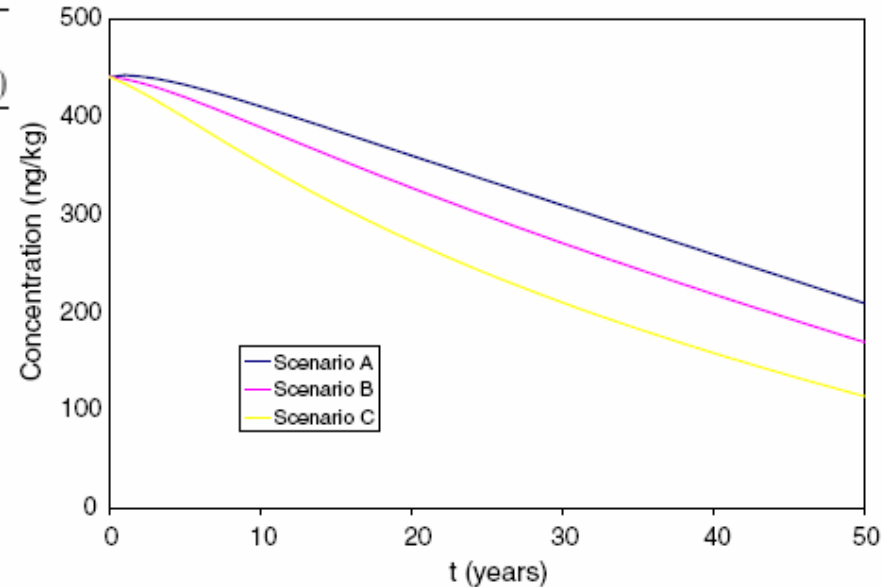


Fig. 2. PCB 180 concentration in sediment for the three hypothesized climate scenarios.

Réduction plus rapide de la quantité de PCBs, MAIS mobilité accrue

Transfert vers les régions polaires intensifié, où dégradation est limitée, augmentant ainsi la bio-accumulation.

Dalla Valle et al, Chemosphere, 2007



Chercheurs vs décideurs ?

A l'heure actuelle, la réglementation française interdit depuis février 1987 l'utilisation des PCB dans les nouveaux appareils mis en service et la loi oblige à la destruction des huiles au PCB usagées et à la décontamination des appareils contenant ces huiles. La destruction des PCB est pratiquée en France uniquement par incinération à 1 200 - 1 500 °C dans une seule usine agréée (TREDI dans le département de l'Ain), qui présente une capacité relativement faible par rapport à la demande actuelle française et étrangère, de l'ordre de 4 000 tonnes par an. De ce fait, la politique d'élimination de ces produits est prévue sur une vingtaine d'années, ce qui accroît la quantité des produits usagés stockés au fur et à mesure que les propriétaires et transformateurs renouvellent leur matériel. Par ailleurs, le coût élevé de destruction des PCB (en moyenne pour l'incinération 4 000 F/tonne et pour la décontamination 6 000 à 10 000 F/tonne) peut inciter des propriétaires peu scrupuleux à diluer les huiles de PCB usagées dans des citernes d'huiles ordinaires ou de les dissimuler clandestinement sur des lieux de décharge. De telles pratiques, relevées à plusieurs reprises dans la presse, risquent d'aboutir à une reprise de la contamination du milieu aquatique terrestre et par extension celle du milieu marin.

Ainsi, malgré une politique d'interdiction d'utilisation de ces produits et une volonté de destruction des stocks usagés, les risques de contamination de l'environnement demeurent et il convient de ne pas abandonner, pour ce type de composés, les travaux de surveillance de la qualité des eaux naturelles durant la prochaine décennie.