

Tendances des substances per-et polyfluoroalkylés enregistrées dans les archives sédimentaires en amont et aval de la métropole de Lyon

Per- and polyfluoroalkyl substances trends recorded in sedimentary archives upstream and downstream of the Lyon metropolis

Brice, Mourier¹, Elie Dhivert¹, Philippe Marchand²

¹ Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, ENTPE, UMR 5023 LEHNA, F-69518, Vaulx-en-Velin, France Brice.MOURIER@entpe.fr ; Elie.DHIVERT@entpe.fr

² ONIRIS, INRAE, LABERCA Route de Gachet-Site de la Chantrerie-CS 50707, Nantes, F-44307, France philippe.marchand@oniris-nantes.fr

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur les tendances des substances per-et polyfluoroalkylés (PFAS) enregistrées dans les sédiments du Rhône et de la Saône en amont et en aval de la métropole lyonnaise. Pour ce faire, 3 carottes sédimentaires prélevées en 2021 et 2022 ont été analysées, complétant ainsi une stratégie d'échantillonnage initiée en 2012. Les niveaux de contamination dans le Rhône en amont de Lyon sont relativement faibles en comparaison des autres enregistrements. En revanche, les deux autres archives sédimentaires permettent d'identifier des phases successives de contamination depuis les années 1960. Ces phases de contamination coïncident, en termes de temporalité et de composition, avec le cortège de PFAS associé à des activités industrielles spécifiques dans le bassin de la Saône et plus particulièrement au sud de la métropole lyonnaise. La signature de ces sources a été préservée dans les sédiments permettant de caractériser leurs emprises spatiales et temporelles. Cette étude contribue à mieux comprendre l'historique des contaminations en PFAS dans le corridor Saône-Rhône, dans un contexte où les besoins de connaissance sont croissants en raison des enjeux sanitaires, de la médiatisation de cette pollution et des nombreuses mobilisations émergentes.

ABSTRACT

This study focuses on trends in per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) recorded in sediments of the Rhône and Saône rivers upstream and downstream of the Lyon metropolitan area. To this end, 3 sediment cores taken in 2021 and 2022 were analyzed, thus complementing a sampling strategy initiated in 2012. Contamination levels in the Rhône upstream of Lyon are relatively low compared to other records. However, sedimentary archives of the Saône river and of the Rhône river downstream Lyon reveal several successive phases of contamination since the 1960s. These phases align, in terms of timing and composition, with the suite of PFAS associated with specific industrial activities in the Saône basin, particularly south of the Lyon metropolitan area. The signature of these sources has been preserved in the sediments, allowing for the characterization of their spatial and temporal extents. This study contributes to a better understanding of the historical PFAS contamination in the Saône-Rhône corridor, in a context where the need for knowledge is growing due to health concerns, the increasing media coverage of this pollution, and the numerous emerging mobilizations.

MOTS CLÉS

PFAS, Carotte sédimentaire, Corridor Saône-Rhône, Tendance temporelle, Sources de contamination

PFAS, Sediment core, Saône-Rhône corridor, Temporal trend, Contamination sources

1 CONTEXT ET OBJECTIFS

Les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) sont des composés chimiques organiques et fluorés produits par l'industrie, caractérisés par des liaisons carbone-fluor très stables. Elles suscitent un intérêt particulier après utilisation ou rejet, en raison de leur persistance, de leur mobilité dans l'environnement, et de leur toxicité pour les écosystèmes et la santé humaine. Les préoccupations et les besoins de connaissance liés aux PFAS animent à la fois la communauté scientifique, les autorités sanitaires et environnementales, ainsi que les citoyens, ce qui a fait émerger une crise socio-environnementale d'ampleur mondiale. A l'échelle nationale, et plus particulièrement au sud de la métropole de Lyon, de forts niveaux de contaminations ont été mis en évidence dans différentes matrices environnementales aux alentours de la plateforme industrielle de Pierre-Bénite qui synthétise, utilise et rejette les PFAS depuis plusieurs décennies. Par la suite, d'autres foyers de contaminations ont également été mis en évidence. La crise des PFAS, déclenchée en 2022 par la médiatisation des contaminations dans le sud de la métropole lyonnaise, a replacé au centre des débats les enjeux de connaissance, notamment pour les filières de production d'eau potable, et a suscité de nombreuses mobilisations autour des risques liés aux pollutions industrielles.

Sur le Rhône, les premières études mettent en évidence la contribution des sources implantées dans la vallée de la chimie dont le profil moléculaire, très spécifique, est marqué par la prédominance des carboxylates à chaîne longue (Munoz et al., 2015). Le compartiment biologique est contaminé avec des phénomènes de bioamplification chez les poissons et les invertébrés benthiques (Babut et al., 2016). Des analyses sédimentaires réalisées au début des années 2000 ont permis de retracer l'évolution des rejets avec des contributions historiques (années 1990) jusqu'à 20 fois plus importantes que celles mesurées actuellement, ainsi que des modifications du procédé industriel de fabrication des polymères fluorés (Mourier et al. 2019).

Dans ce contexte, l'objectif de nos travaux est de mieux comprendre le niveau d'imprégnation des sédiments du fleuve à des points clés du corridor Saône-Rhône, afin d'identifier les emprises spatiales et temporelles de cette contamination. Des analyses de PFAS sont réalisées sur trois carottes sédimentaires dont les modèles d'âge sont particulièrement robustes (Dhivert et al., 2024), documentent plus de 4 décennies de pollution du fleuve. La confrontation de ces nouvelles données avec celles des premières études permet une analyse rétrospective des rejets industriels. L'analyse des profils moléculaires est utilisée afin de mieux appréhender les sources et les différentes phases de la contamination historique.

2 PRINCIPAUX RESULTATS

Les données utilisées pour cette étude proviennent de l'analyse de six carottes sédimentaires prélevées dans le corridor Saône-Rhône, de part et d'autre de la métropole de Lyon (Figure 1). Cette stratégie d'échantillonnage a été élaborée progressivement entre 2012 et 2022, en réponse aux questionnements scientifiques, aux besoins des politiques publiques et aux préoccupations citoyennes émergentes, suite à la mise en évidence des contaminations environnementales associées à la plateforme industrielle de Pierre-Bénite. La constitution d'une archive temporelle à partir d'une carotte sédimentaire prélevée en milieu fluvial demande des analyses sédimentologiques et datations complexes, nécessitant un équipement, un savoir-faire et une expertise adaptée. Les méthodes et performances des analyses de PFAS ont également évoluées avec les avancées techniques des laboratoires d'analyse.

Au total, 3874 concentrations de PFAS réparties sur 168 échantillons et six carottes sédimentaires ont été compilées. Les données ont été organisées dans une base compatible avec un traitement géostatistique et chronostatistique. Dans le cadre de cette communication, l'analyse des résultats issus des trois nouvelles archives sédimentaires, prélevées entre 2021 et 2022, permet d'identifier plusieurs phases de contamination successives depuis les années 1960.

Le programme analytique de ces 3 carottes intègre 30 composés. Les LD sont majoritairement comprises entre 0,01 et 0,05 ng/g, elles sont légèrement plus élevées pour les PFBA et Capstone-B (0,15 et 0,25 ng/g). Dans ces échantillons 11 composés n'ont pas été détectés (PFPeS, PFNS, PFUnDS, PFDoDS, PFTrDS, F35B-major et minor, GenX et DONA, ainsi que les Capstone-A et B).

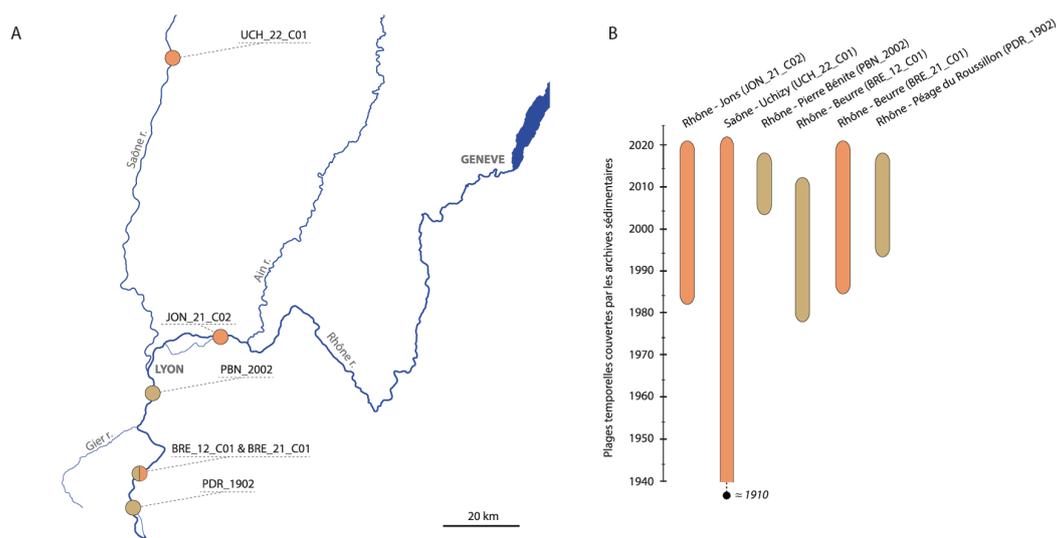


Figure 1 Positions des stations de carottage dans le corridor Saône-Rhône (A) et plages temporelles couvertes par les archives sédimentaires (B). Les carottes illustrées en orange sont les plus récentes et sont présentées en détail dans cette étude.

Sur le Rhône en amont de Lyon, les concentrations en PFAS sont relativement faibles dans les sédiments par rapport aux autres carottes (Figure 2). Pour autant, une tendance à l'amélioration des niveaux de contamination est enregistrée sur la période couverte par l'archive (début des 1980-2021). La signature compositionnelle des PFAS est relativement similaire à celle reportée à l'échelle nationale (Munoz et al. 2015), et les caractéristiques du sédiment (teneur en matière organique et granulométrie) peuvent être des facteurs déterminants pour expliquer les variations subtiles au sein de la colonne sédimentaire.

L'archive sédimentaire de la Saône permet de couvrir une période de plus de 70 ans, remontant aux débuts de la synthèse et de l'utilisation industrielle des PFAS dans ce cours d'eau. Certains composés sont ainsi analysés à des concentrations proches des limites de détection dès les années 1950. Les teneurs en Et-FOSA et Me-FOSA, deux précurseurs du PFOS, augmentent fortement à partir des années 1970 et restent à des concentrations étonnamment élevées jusqu'au milieu des années 1990. Ensuite, les niveaux de contamination diminuent jusqu'en 2010. Enfin, une augmentation du PFOS et une plus grande occurrence d'acides carboxyliques (PFCA) à chaîne longue sont enregistrées au cours de la dernière décennie. Plusieurs sources de contamination peuvent avoir contribué, incluant un site industriel utilisant des PFAS situé à proximité du site de carottage.

En aval de Lyon, 3 phases de contamination se succèdent sur la période couverte par les archives sédimentaires (années 1980 – 2021).

- La plus ancienne concerne les mêmes composés que dans la Saône, incluant PFOS et précurseurs, à la base de la carotte c'est-à-dire au milieu des années 1980. Cette phase atteint son un maximum au début des années 1990, avant de diminuer fortement.

- Le PFDA et le PFDoDA, deux PFCA à chaîne longue, sont les composés principaux de la deuxième phase de contamination (Figure 2). Les concentrations sont élevées dès les années 1980, mais le maximum est atteint à la fin des années 1990 avant de diminuer rapidement également. Cette phase avait déjà été identifiée dans la carotte prélevées en 2012 sur le même site (BRE-12-C01). Les PFAS présents en plus fortes concentrations sont les PFDA, PFDoDA et PFTeDA dont les maximums atteignent respectivement 23.3, 15.4 et 6.06 ng/g (Mourier et al. 2019).

- La dernière phase de contamination est majoritairement représentée par les PFUnDA et PFTrDA, toujours des PFCA à chaîne longue. Elle débute au début des années 2000 pour atteindre un maximum au début des années 2010. Une diminution tout aussi rapide s'en suit, prenant fin entre les années 2015 et 2020. Ces données permettent d'établir un lien avec les PFAS utilisés dans l'atelier de KYNAR® de la plateforme de pierre Bénite, qui a utilisé du Surflon® de 2013 à 2016 (Ramboll 2023). A noter que ces mêmes composés sont également retrouvés dans les sols et poussières à proximité ou sur ce site industriel (ANCES 2022).

Ces 3 phases de contamination coïncideraient en termes de temporalité et de PFAS utilisés dans les ateliers qui se sont succédé sur la plateforme industrielle de Pierre Bénite.

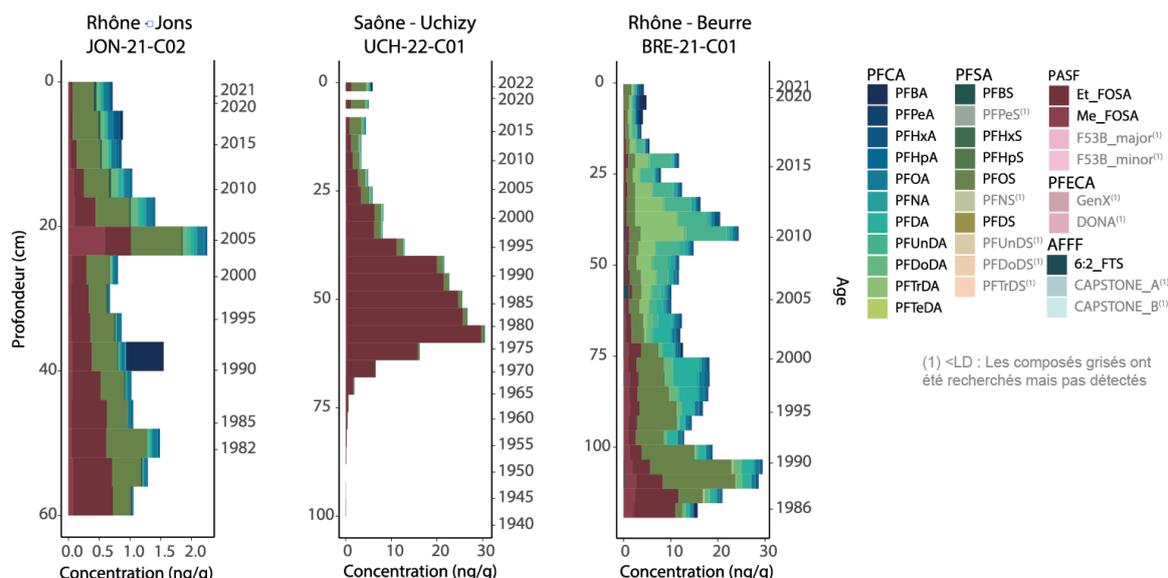


Figure 2 Phases de contamination enregistrées dans les carottes sédimentaires prélevées dans la Saône et le Rhône en amont de Lyon (lônes d’Uchizy et de Jons) et en aval de la métropole (lône du Beurre)

3 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les activités de production et utilisations industrielles des polymères fluorés apparaissent comme des sources de contamination particulièrement structurante dans l’historique des PFAS de la région Lyonnaise. Ces enseignements font échos aux analyses de microplastiques réalisées dans les carottes en amont et aval de la métropole, mettant en évidence l’importante contribution des industries plasturgiques dans la vallée de la chimie (Dhivert et al., 2024). Ainsi, commence à se dessiner une histoire des PFAS étroitement liée au passé industriel local.

L’imprégnation des sédiments par les PFAS, notamment les PFCA à chaîne longue, pose un problème à long terme notamment pour la gestion de ces stocks de sédiment contaminé. Cela représente également un défi important pour les filières de production d’eau potable ainsi que pour la restauration écologique du fleuve, car ces substances impactent à la fois les ressources en eau et les écosystèmes aquatiques. Bien qu’une tendance générale à la baisse des niveaux de contamination ait été observée, la situation reste préoccupante et les besoins de connaissances au sens large sont nécessaires. Pour les sédiments, des analyses de PFAS sont programmées dans les sédiments du lit mineur du fleuve de Genève au delta dans le cadre du programme de recherche OSR7.

BIBLIOGRAPHIE

- Anses. (2022). Rapport d’analyse sur des prélèvements de sol et de poussière collectés à proximité de la plateforme industrielle de Pierre-Bénite (69). Maisons-Alfort : Anses, 27 p.
- Babut, M., Bertin, D., Desmet, M., Ferrari, B.J.D., Labadie, P., Mourier, B., Simonnet Laprade, C., Budzinski, H. (2016) Transfert de composés peret poly-fluorés du sédiment au poisson. [Rapport de recherche] irstea. 2016, pp.75. hal-02603445
- Dhivert, E., Pruvost, J., Winiarski, T., Gasperi, J., Delor-Jestin, F., Tassin, B., & Mourier, B. (2024). Time-varying microplastic contributions of a large urban and industrial area to river sediments. *Environmental Pollution*, 347, 123702.
- Mourier, B., Labadie, P., Desmet, M., Grosbois, C., Raux, J., Debret, M., ... & Babut, M. (2019). Combined spatial and retrospective analysis of fluoroalkyl chemicals in fluvial sediments reveal changes in levels and patterns over the last 40 years. *Environmental Pollution*, 253, 1117-1125.
- Munoz G, Giraudel J-L, Botta F, Lestremau F, Dévier M-H, Budzinski H, Labadie P (2015). Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey. *Sci Tot Environ*, 517: 48-56.
- Ramboll (2023) Etude historique et documentaire sur l’usage de PFAS - Pierre-Bénite (69). Pour le compte d’Arkema. FRARKPB001-R2.V2.