

Potentiel de remobilisation des PFAS de berge vers la colonne d'eau et de transfert vers la nappe alluviale

Potential for PFAS remobilization from bank sediments to the water column and for transfer to the alluvial water table

Pradel Alice¹, Texier Jérôme¹, Martelet Antoine¹, Laffont Yoann², Labille Jérôme¹

1 : CEREGE, Aix-Marseille Université, CNRS, INRAE, Aix en Provence

2 : Compagnie Nationale du Rhône

Email : labille@cerege.fr

RÉSUMÉ

Le devenir des PFAS rejetés dans les eaux de surface est notamment déterminé par leur affinité pour les matières en suspension, qui ont la capacité d'adsorber les contaminants dissous et de les piéger dans le lit des rivières. Cependant, ces contaminants peuvent être remobilisés lors de la remise en suspension des sédiments, en particulier lors d'évènement hydrologique extrême, entraînant une libération rapide de fortes concentrations dans l'eau.

Ce travail vise à étudier d'une part, la remobilisation des PFAS dans les fractions dissoutes et colloïdales, plus mobiles ; et d'autre d'autre-part, le potentiel de ces fractions dissoutes à percoler plus en aval du cours d'eau à travers les berges et contaminer les nappes alluviales.

Pour cela, deux approches expérimentales ont été menées au laboratoire, à partir d'échantillons de sédiments du Rhône. i) La remobilisation des contaminants depuis le sédiment de berge a été étudiée par redispersion en batch liquide, suivie d'un temps de sédimentation. La distribution des molécules a été mesurée entre les 4 fractions d'intérêt : sables, limons, colloïdes et phase dissoute. ii) L'effet filtre de la berge a été étudié à l'aide de colonne de percolation en milieu saturé, où un cocktail de PFAS est injecté dans le milieu poreux, et sa fraction mobile est quantifiée en sortie de colonne.

Les résultats de cette étude montrent notamment une forte dépendance du devenir des PFAS à la longueur de leur chaîne carbonée, avec les acides carboxyliques de courte chaîne présentant le plus fort potentiel de remobilisation vers la phase dissoute et de transfert à travers la berge.

ABSTRACT

The fate of PFAS discharged into surface waters is determined in particular by their affinity for suspended matter, which has the capacity to adsorb dissolved contaminants and trap them in river beds. However, these contaminants can be remobilized when sediments are resuspended, particularly during extreme events, resulting in the rapid release of high concentrations into the water. The aim of this work is to study the remobilization of PFAS in the more mobile dissolved and colloidal fractions, and the potential for these dissolved fractions to percolate downstream through the river banks and contaminate the alluvial aquifers.

To this end, two experimental approaches were carried out in the laboratory using samples of Rhone sediments. i) Remobilization of contaminants from the bank sediment was studied by liquid batch redispersion, followed by settling. The distribution of molecules was measured between the four size-fractions of interest: sands, silts, colloids and the dissolved phase. ii) The filter effect of the bank was studied using a saturated percolation column, where a cocktail of PFAS is injected into the porous medium, and its mobile fraction is quantified at the column outlet.

The results of this study show a strong dependence of PFAS fate on the length of their carbon chain, with short-chain carboxylic acids being the most likely to remobilization and transfer through the bank.

MOTS CLÉS

Colloïdes, effet filtre des berges, remobilisation de contaminants, transfert sur le continuum

Colloids, contaminant remobilization, river bank filter effect, transfer through the continuum

CONTEXTE ET APPROCHE DE L'ETUDE

Les matières en suspensions dans l'eau de rivières sont connues pour leur capacité à adsorber des contaminants dissous sur leur surface et à les piéger dans le lit de la rivière lorsqu'ils sédimentent¹. Ainsi, l'évolution de la concentration de ces contaminants avec la profondeur dans le sédiment coïncide globalement avec les périodes durant lesquels ils ont été émis dans l'environnement². Néanmoins le piégeage des contaminants dans les sédiments n'est pas indéfini car le sédiment peut être remis en suspension et les contaminants remobilisés dans la colonne d'eau sur des périodes très courtes³. Ces événements de remobilisation sont amenés à augmenter dans le futur, car le contexte actuel de changement climatique se caractérise notamment par davantage d'évènements hydrologiques extrêmes. Ainsi notre travail a pour objectif de répondre aux deux questions suivantes :

- 1) Est-ce que la resuspension de sédiments contaminés remobilise des contaminants dans les fractions dissoutes et colloïdales qui ont une plus forte mobilité ?
- 2) Est-ce que la fraction dissoute ainsi remobilisée peut percoler à travers la berge et impacter la nappe alluviale connectée, notamment dans le cas de champ captant ?

Pour ce faire, nous avons étudié la remobilisation de substances per- et polyfluoroalkyles (PFAS) des sédiments du Rhône, et leur transport en milieu poreux. Les PFAS sont une classe de produits chimiques synthétiques contenant au moins un carbone entièrement fluoré, ce qui leur confère une stabilité physique, une résistance chimique et les rend persistantes dans l'environnement (Cousins et al., 2020 ; Wang et al., 2021). Bien que la diversité des conformations de PFAS continue à augmenter, une grande majorité est composée d'une structure linéaire per- ou polyfluorée et d'un groupe fonctionnel non fluorés (ex : carboxylate ou sulfonate). Ainsi, comme leur hydrophobicité augmente avec la longueur de la chaîne fluorée, les PFAS sont des molécules qui permettent de mieux comprendre les processus physico-chimiques qui dictent la remobilisation de contaminants.

1 REMOBILISATION DES PFAS DE LA BERGE LORS D'EVENEMENT EXTREME

1.1 Matériaux et méthodes

1.1.1 Échantillonnage de sédiments de berge

Trois échantillons de sédiment provenant de la marge alluviale du Rhône au Sud de Lyon ont été échantillonnés en Août 2023. Cette sélection s'est basée sur une analyse préliminaire des dépôts de PFAS le long de la marge alluviale, et a permis de choisir trois sites ayant des concentrations de PFAS représentatifs, des teneurs en carbone organique total contrastées, et des granulométries variées.

1.1.2 Remise en suspension des sédiments et fractionnement en taille

Une approche expérimentale de remise en suspension et de fractionnement des sédiments a été réalisée. Brièvement, 100 g de sédiments sont agités dans 1 L d'eau minérale d'Aix-les-Bains pendant 24h à l'aide d'un agitateur à pales à une vitesse de 500 rpm. Après arrêt de l'agitation, la suspension est transvasée dans un cône de sédimentation Imhof (1 L) et décante pendant 24h. Le surnageant est prélevé, puis le sédiment est soumis une seconde fois au même processus de redispersion et décantation afin de fractionner plus nettement les fractions grossières sableuses (> 50 µm) et limoneuses (1 à 50 µm) de la fraction colloïdale (environ 1 nm à 1 µm) surnageante.

La fraction sableuse formant la partie basse ayant sédimenté rapidement et la fraction limoneuse formant la couche supérieure, sont récupérées séparément. Ces fractions solides sont séchées par lyophilisation, pesées, et conditionnées en vue de leur analyse en PFAS. Les surnageants de la première et deuxième décantation, faiblement turbides, contiennent les fractions colloïdales et dissoutes. La teneur en PFAS dans la fraction colloïdale, est obtenue par soustraction de la concentration en PFAS dans la fraction dissoute à la concentration dans la fraction liquide brute. Pour ce faire, premièrement un volume de 100 mL de chaque surnageant est prélevé en vue de son analyse de concentration en PFAS, sans pré-traitement. Deuxièmement, pour isoler la fraction dissoute, 250 mL de chaque surnageant sont prélevés et soumis à une séparation par ultracentrifugation. La fraction surnageante, représentative de la phase dissoute est analysée sous forme liquide sans pré-traitement pour connaître sa concentration en PFAS.

Les échantillons solides et liquides générés dans cette étude ont été analysés par chromatographie liquide LC/MSMS (société Eurofin), afin de déterminer leurs concentrations massiques et volumiques en PFAS, respectivement. Au total, 24 molécules de PFAS ont été recherchées via cette analyse ciblée.

1.2 Résultats

Les concentrations en PFAS dans les sédiments initiaux non fractionnés révèlent une présence systématique d'acides carboxyliques ayant des longueurs de chaîne carbonées de 5 à 13 (C5 à C13). Parmi eux, les longueurs de chaîne carbonées $9 < C < 13$ sont les plus présentes, oscillant entre 1 et 4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de matière sèche (MS). Également très présente, la molécule de PFOS (C8) est détectée dans les 4 échantillons et atteint un maximum de concentration toutes molécules confondues dans un échantillon avec 7,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ MS.

Les concentrations en molécules PFAS mesurées dans les différentes fractions de matières non-dissoutes, (fractions sableuses, limoneuses et colloïdales) révèlent que majoritairement, la concentration de PFAS ayant une longueur de chaîne $\geq C11$ est surexprimée dans les fractions colloïdales et limoneuses par rapport à la concentration moyenne dans le sédiment de berge initial. Cela s'explique par le fait que les fractions les plus fines offrent une surface spécifique plus grande pour l'adsorption des molécules hydrophobes. Au contraire, les PFAS carboxyliques ayant une chaîne $\leq C10$ sont sous-exprimés dans les fractions limoneuses, sableuses et colloïdales, comparativement à leur concentration initiale dans le sédiment. Cela concorde généralement avec leur mobilisation majoritairement vers la phase dissoute. Ainsi, en prenant en compte la proportion totale de liquide et de matières en suspensions contenue dans un échantillon resuspendu, nous pouvons retrouver la majorité de la masse totale des PFAS mobilisée dans la phase aqueuse (Figure 1).

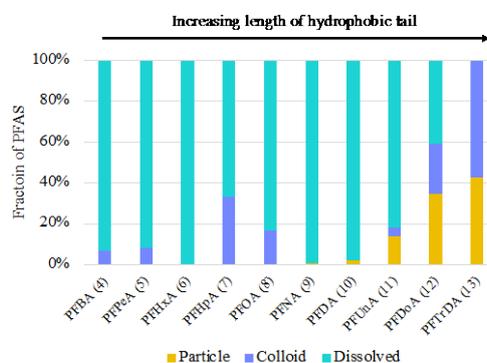


Figure 1: Redistributioon des PFAS contenus dans un sédiment remis en suspension entre les phases particulaires (limons et sables), colloïdales et dissoutes.

2 MOBILITE DES PFAS EN MILIEU POREUX SATURE

En vue de l'importante remobilisation de PFAS dans les fractions dissoutes de l'eau de rivière nous avons évalué leur capacité à être transportés à travers les berges de rivière vers la nappe alluviale. Cela permet d'estimer la menace qu'ils constituent sur la réserve d'eau douce souterraine, en particulier dans le cas d'un captage destiné à la consommation humaine.

2.1 Matériaux et méthodes

Les matériaux étudiés sont des sédiments du lit du Rhône, qui ont été échantillonnés à l'aide d'une benne Van Veen, le long de la berge, à proximité de la ville de Sorgues, et à l'aplomb du champ captant de la Jouve.

2.1.1 Transport en milieux poreux saturé

Des expérimentations en colonne de percolation ont été menées pour mesurer la mobilité des contaminants PFAS à travers le sédiment du Rhône. La colonne (30 cm long x 2,5 cm diam) a été remplie d'un milieu poreux composé de 30 g de sédiments du lit de la rivière mélangés de manière homogène à 170 g de sable de quartz d'une granulométrie de 1 à 2 mm (porosité = 30%). Le rôle du sable est de constituer une matrice poreuse qui évite le colmatage de la colonne. La colonne a été utilisée dans des conditions aqueuses saturées par écoulement ascendant, à une vitesse porale de $1 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, de manière à reproduire les conditions de terrain⁴.

Un cocktail de 4 molécules de PFAS a été injecté en entrée de colonne avec du CaBr_2 comme traceur conservatif. Ces PFAS, tous carboxyliques ont des longueurs de chaîne variables : PFPeA (C5), PFHxA (C6), PFHpA (C7) et PFNA (C9). Ils ont été sélectionnés sur critère d'occurrence dans l'eau du Rhône déjà avérée. L'eau utilisée est une eau douce commerciale (Cristaline, Sainte Cécile) avec une concentration minérale naturellement faible.

2.1.2 Adsorption en batch liquide

Des expériences d'adsorption en batch liquide ont été mises en œuvre pour étudier les interactions entre les

PFAS et les sédiments, et tenter d'identifier les paramètres déterminants. Trois modalités de sédiment ont été étudiées ici : le sédiment brut du lit de la rivière, le sédiment exempt de matière organique obtenu après digestion au H₂O₂, et la fraction de sédiment de taille <1 µm obtenue après fractionnement par décantation.

2.2 Résultats

Parmi les 4 PFAS injectés dans la colonne, seul le PFNA a été retenu partiellement par le milieu poreux en colonne de percolation, donnant un plateau de courbe de percée à C/C₀ = 0.6 (Figure 2). Les trois autres molécules PFPeA, PFHxA et PFHpA n'ont pas été retenues du tout, donnant des comportements comparables à celui du traceur conservatif.

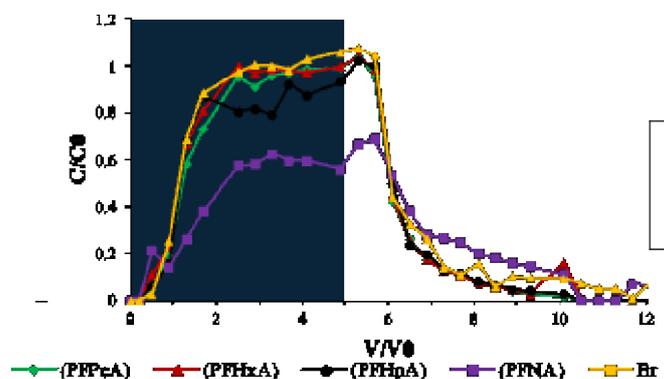


Figure 2 : Courbes de percée des 4 molécules PFAS injectées en colonne de percolation montrant la concentration éuée (C) normalisée par la concentration initiale (C₀). Le temps d'injection = 5 volumes poreux; Br = traceur conservatif.

Les résultats d'adsorption des PFAS sur le sédiment en milieu liquide, révèlent que l'affinité du PFNA pour le sédiment ne semble pas affectée par la diminution de la taille du substrat solide. Cela interroge notamment sur l'effet possible de la structure poreuse du matériaux sédiment. Cependant, le sédiment sans matière organique a conduit à une adsorption très limitée des PFNA, avec une diminution de dix fois des quantités adsorbées par rapport au sédiment brut.

3 REMOBILISATION ET TRANSPORT DES PFAS CONTENUS DANS LES SEDIMENTS LORS D'ÉVENEMENTS EXTREMES

Notre travail montre que les PFAS ne sont pas piégés irréversiblement dans les sédiments de rivière. Les perturbations des sédiments (e.g. : par creusement, inondations, constructions) permet aux PFAS à courte chaîne (≤ C10) de se désorber des sédiments et rejoindre la phase dissoute. Une forte proportion des PFAS à longue chaîne (≥ C11) va s'adsorber sur la matière en suspension (colloïdes ou particules). Ainsi, sa mobilité sera régie par leur propension à s'agréger et sédimentée.

La majorité de la fraction de PFAS remobilisée dans la phase dissoute pourra être transportée à travers les berges de rivières. En effet, le potentiel d'atténuation naturelle par la filtration de l'eau de rivière à travers les berges a été évalué en laboratoire. Cette étude indique que les chaînes de molécules les plus longues étudiées (C9) subissent une rétention partielle par la berge, tandis que les chaînes plus courtes (C5, C6 et C7) ne sont pas du tout retenues et percolent facilement à travers le milieu poreux.

En conclusion, les PFAS à chaîne courte (C < 9) constituent une préoccupation particulière vis-à-vis des champs captant d'eau potable en aquifère alluvial, surtout après des événements qui resuspendent des sédiments. Dans un tel contexte, une gestion adaptée des champs captant devrait être mise en place pendant ces épisodes extrêmes, impliquant par exemple une mise en pause du pompage, ou des processus supplémentaires de traitement de l'eau afin d'éliminer spécifiquement les polluants préoccupants.

BIBLIOGRAPHIE

1. Lepage, H. *et al.* Concentrations and fluxes of suspended particulate matter and associated contaminants in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. *Earth Syst. Sci. Data* **14**, 2369–2384 (2022).
2. Mourier, B. *et al.* Combined spatial and retrospective analysis of fluoroalkyl chemicals in fluvial sediments reveal changes in levels and patterns over the last 40 years. *Environ. Pollut.* **253**, 1117–1125 (2019).
3. Eggleton, J. & Thomas, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* **30**, 973–980 (2004).
4. Texier J. *et al.* Groundwater-surface water exchanges in an alluvial plain in southern France subjected to pumping: A coupled multi-tracer and modeling approach *Journal of Hydrology: Regional Studies* **56**, 101995 (2024).