

Brom'Azur (APR 2018, LM)

BFR-Med (APR 2020, LM&VR)

Retardateurs de flamme organohalogénés Persistance et émergence en zone littorale



Laure Malleret* (laure.malleret@univ-amu.fr), M. Godere, C. Rigal, S. Zamane, D. Sourabie, P. Doumenq
Catherine Keller*, J. Laurette, JP Ambrosi, B. Angeletti, P-E. Mathé
Annabelle Austruy*, J. Dron, C-E. Dauphin
Pascal Mirleau*, N. Sarkis
Sadrine Ruiton
Julie Deter

Contexte littoral

☐ Forçage anthropique fort sur les zones littorales :

- ❖ Démographie
- ❖ Urbanisation
- ❖ Industrialisation

Actuellement en France, 1208 Sites où la pollution est avérée

(Basol)

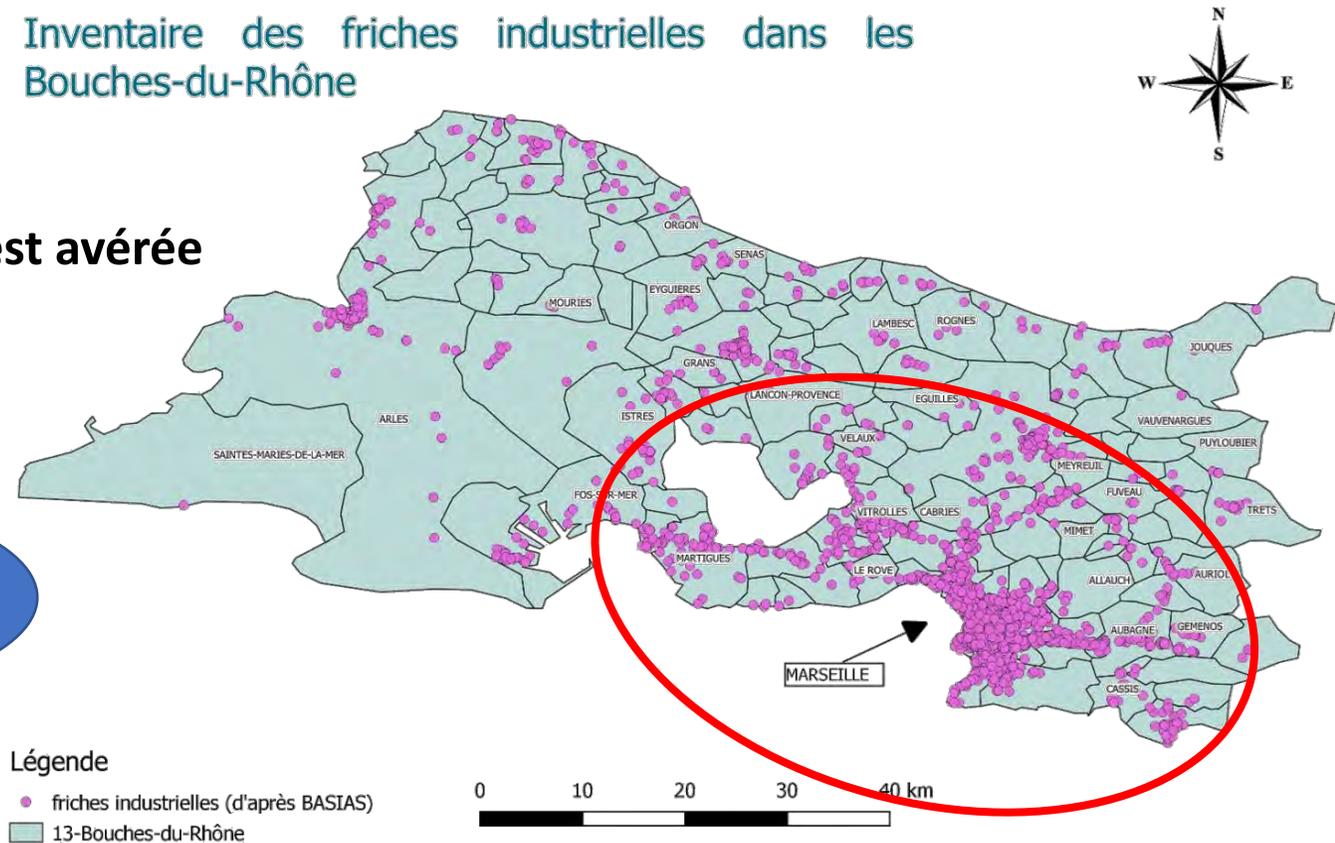
Enjeux

Environnementaux

Sanitaires

Fonciers

Inventaire des friches industrielles dans les Bouches-du-Rhône



Contexte littoral

❑ Forçage anthropique fort sur les zones littorales

- ❖ Démographie
- ❖ Urbanisation
- ❖ Industrialisation → friches littorales

❑ Nombreuses études sur l'anthropisation industrielle et apports continent-fleuve (Seine, Rhône, Loire, Gironde)

❑ Moins d'études entre zone littorale et eaux côtières

- ❖ Complexité des sources et des mélanges,
- ❖ Effets de dilution très important,
- ❖ Logistique lourde liée aux surveillances en mer

Quels outils/méthodes de surveillance ??

Projet Brom'Azur (APR 2018)

évaluer les impacts, en termes de contaminants et de flux, d'une friche industrielle située sur la bordure nord du Canal de Caronte à Port-de-Bouc sur les eaux du Golfe de Fos et de l'Etang de Berre dans les Bouches du Rhône



Un site d'intérêt sur le littoral marseillais



Site AZURCHIMIE – Port-de-Bouc

Surface d'environ 11 ha

Parcelles cadastrales AE138 – AE139 –
AE140 – AE144 - AE145



Etude Bromazur réalisée sur la
parcelle cadastrale AE139 bordée
par le ruisseau Saint-Jean



...et une activité de longue date!

XIX^{ème} siècle

Lagune pour
extraction du sel

Remblais
pour
voie
ferrée

1945 – 1955

Comblement par
décharge

1956 – 2009

Usines de production chimique
Ugine Kuhlmann (1966-1971), PCUK (1971-1983), ATOCHEM (1983-1992), ELF ATOCHEM (1992-2000), ATOFINA (2000-2003), Albemarle chemicals (2003-2008) et Azur Chimie (2006-2009)

2010

Fermeture du
site

**PCB,
PCDD-F
Métaux,
Métalloïdes**

**Secteur FC
(Fine chemical)**
Métaux, Brome et PBDE
Bromure d'alkyle
Bromo acides et ester

**Secteur FR
(Flame retardant)**
PCB, PCDD-F, HAP,
Métaux
(Zn, Cd, Hg, Cu, Pb)

1949



1964



2008



Contexte réglementaire eaux côtières

Directive cadre sur l'eau (2000/60/EC) → Gestion « durable » des masses d'eaux

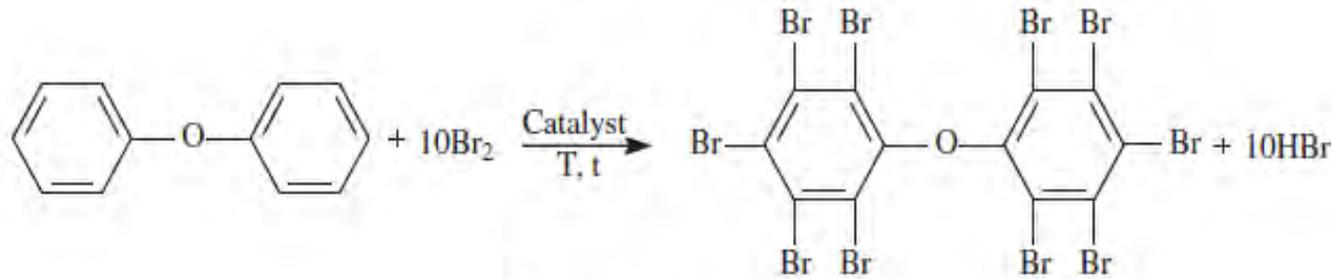
- European Water Framework Directive (WFD 2000/60/CE) & associated Directives 2008/105/CE and 2013/39/UE
- Marine Strategy Framework Directive 2008/56/CE

Réduction à la source
Surveillance ...



| Substances introduites par la DCE (2000/60/CE) | Substances introduites par la liste I (76/464/CE) | Substances introduites par la liste II (76/464/CE) | Substances introduites par la DCE (2013/39/CE) |
|--|---|---|---|
| Alachlore Diphényléthers bromés C₁₀₋₁₃-chloroalcanes Chlorfenvinphos Chlorpyrifos Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP) Diuron Fluoranthène Isoproturon Nonylphénols Octylphénols Pentachlorobenzène Composés du tributylétain | Cadmiums et ses composés Hexachlorobenzène Hexachlorobutadiène Hexachlorocyclohexane + tous les isomères + Lindane Mercure et ses composés Pentachlorophénol Trichlorobenzène Trichlorométhane 1,2 Dichloroéthane | HAP Anthracène Naphtalène Atrazine Endosulfan Simazine Trifluraline Plomb et ses composés Nickel et ses composés Dichlorométhane Benzène | Dicofol Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés Quinoxylène Dioxines et composés « dioxin like » Aclonifène Dichlorvos Bifénox Cybutryne Cyperméthrine Heptachlor et époxyde d'heptachlor Terbutryne Hexabromocyclododécane (HBCDD) |

Polybromodiphényléthers = BDE



a Bromination equation



PU
PS
ABS

Construction



- **PBDEs** : PentaBDE et OctaBDE POPs (2004), decaBDE (2019)
Substances prioritaires dangereuses de la DCE (2000)
- **HBCDD** : POP et substance prioritaire dangereuse de la DCE (2013)



Textiles



EEE



Transport

Toxicité

- Catégorie 2B de l'IARC
- Perturbateurs endocriniens

PBDEs : Près de 2 millions de tonnes produites entre 1970 et 2005

HBCDD : Environ 600 ktonnes produites entre 1995 et 2015

Question scientifique et Objectifs

- Interface terre/mer et apports en BDE (et SP) d'une friche industrielle vers les eaux côtières.
 - **Ampleur et dynamique de dissémination ?**

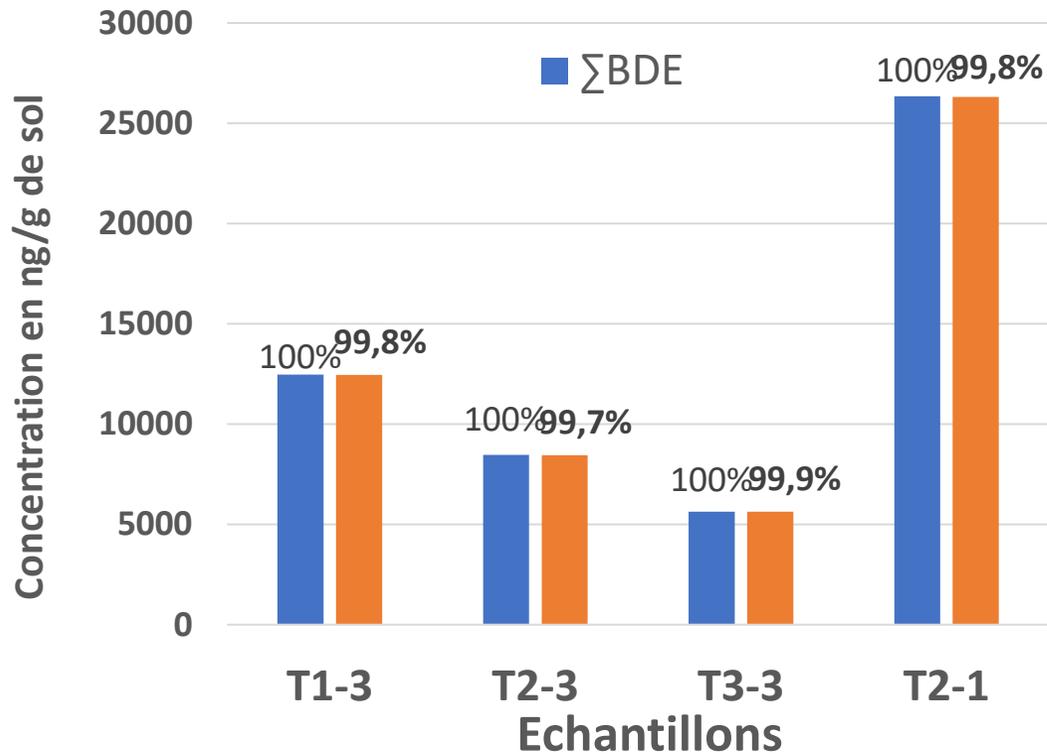
OBJECTIFS

1. Multiplication des matrices échantillonnées le long d'un gradient d'anthropisation du site vers Caronte puis Fos et Berre
2. Recherche des mécanismes de transfert par carottage sur le site

Résultats SOL de la friche

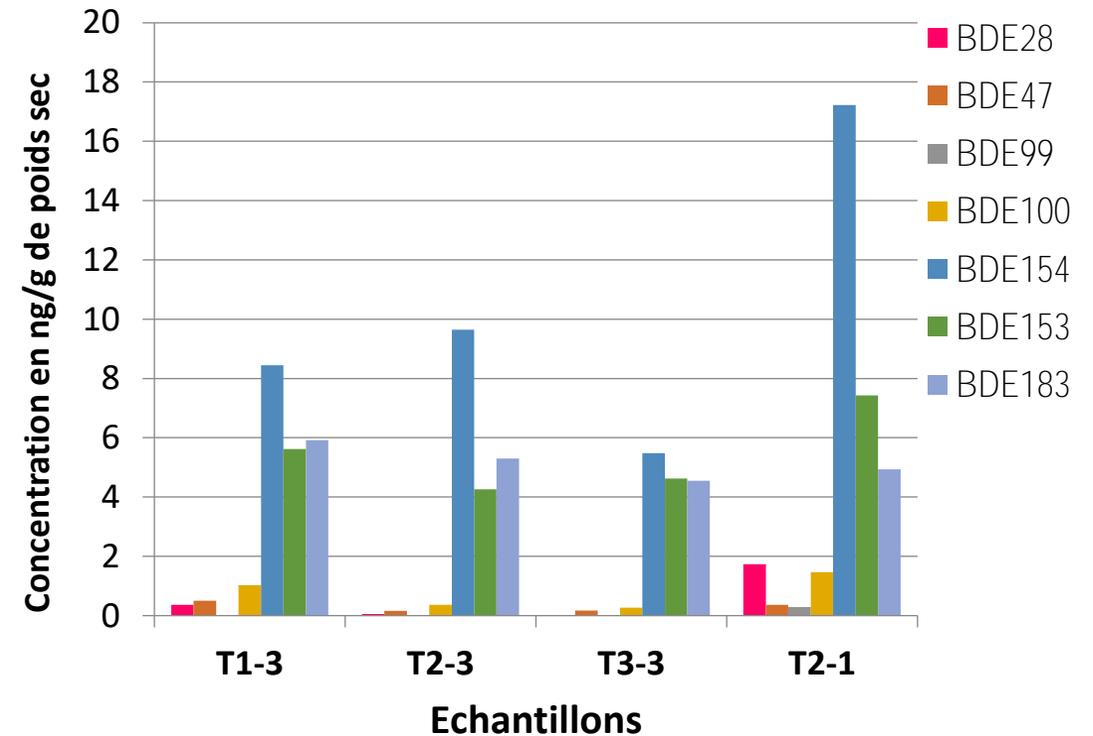


Résultats SOL de la friche



Concentrations s'élevant jusqu'à 26343 ng.g⁻¹

➔ **Dominance du BDE 209**



Congénères 154, 153 et 183

➔ Mélange Déca BDE: Représente 80% des ventes
Constitué à 95% du BDE 209

Méthodologies – Mer

➤ Spot sampling

- Classical approach
- 0,5 – 2 L collected

➤ Ultratraces for hydrophobic compounds

➤ Snapshot of contamination

➤ Alternative sampling methods

- Dynamic sampling



➤ Higher cost

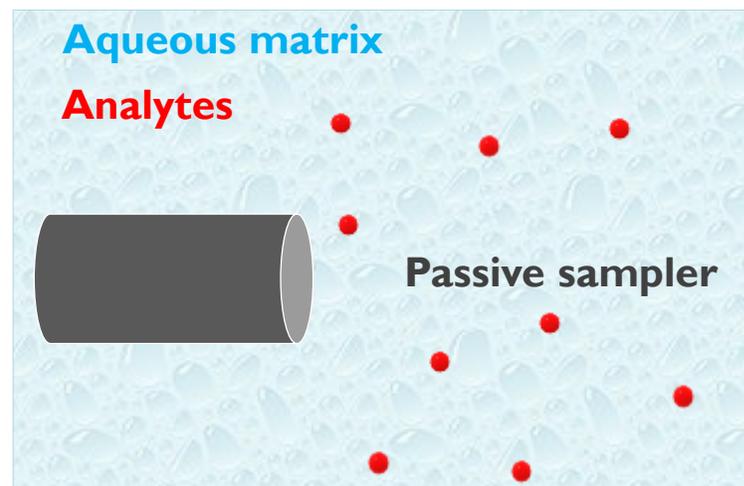
➤ Difficult to apply in remote areas

➤ Sediments and Biota

- Accumulation of hydrophobic compounds
- COT in sediment ? Which organisms ?

• Concentrations $\xrightarrow{\begin{matrix} K_{\text{sed/water, eq}} \\ K_{\text{biota/water, eq}} \end{matrix}}$ Water Concentrations, Profiles

- Passive Sampling



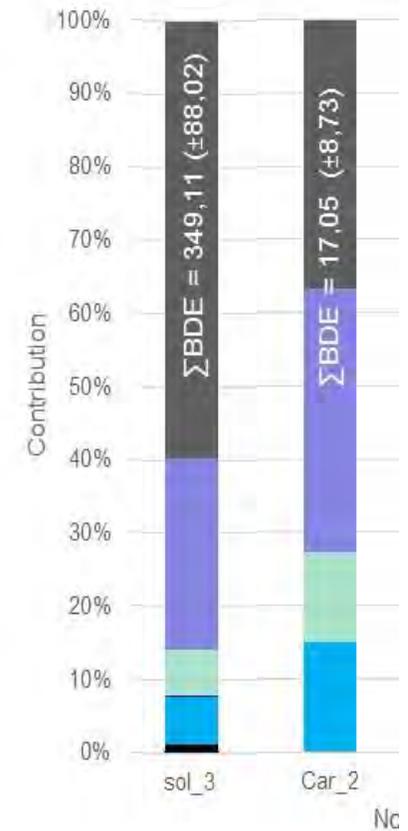
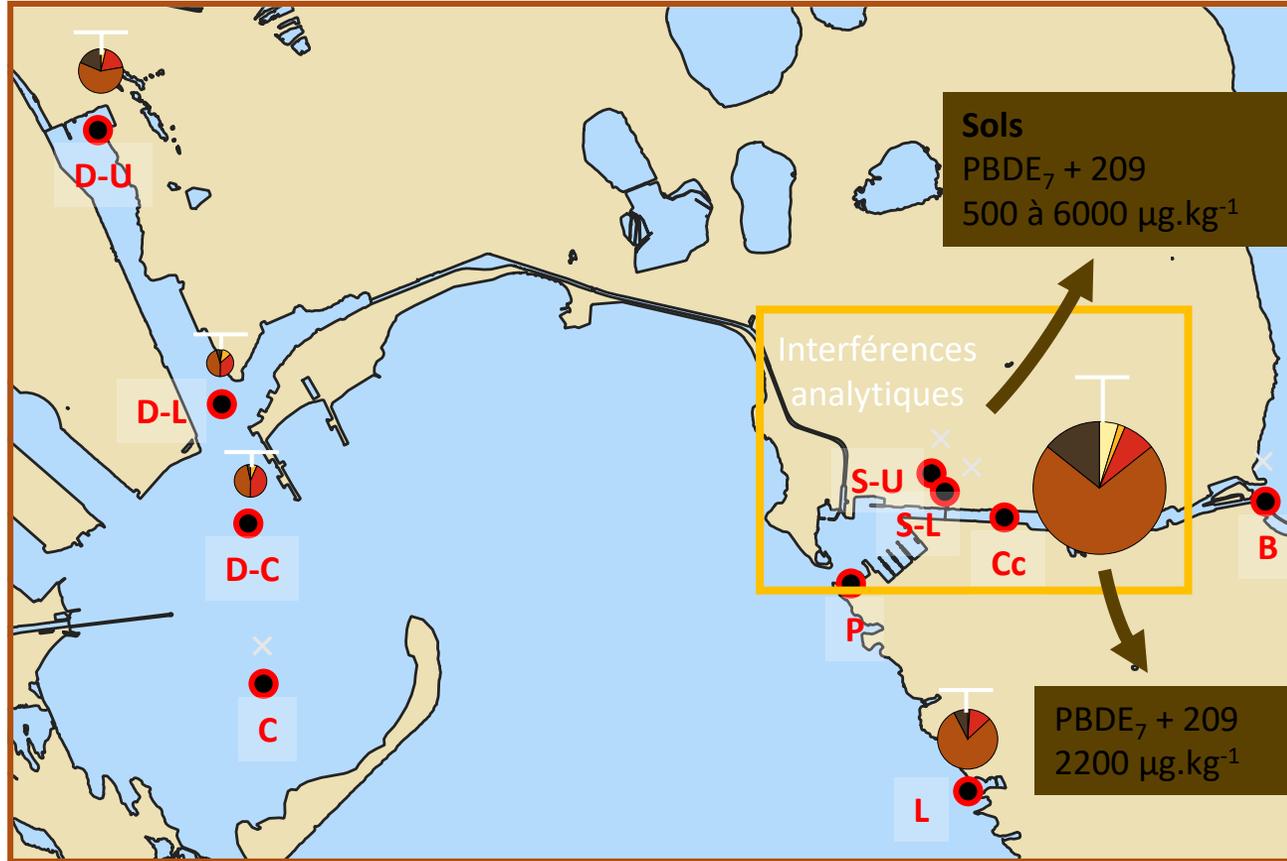
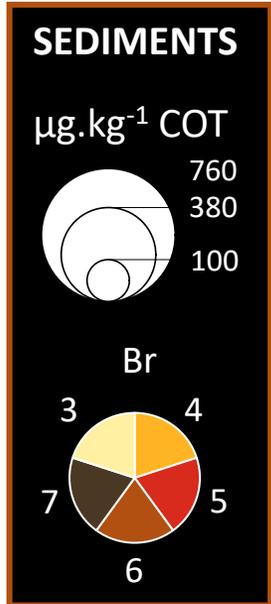
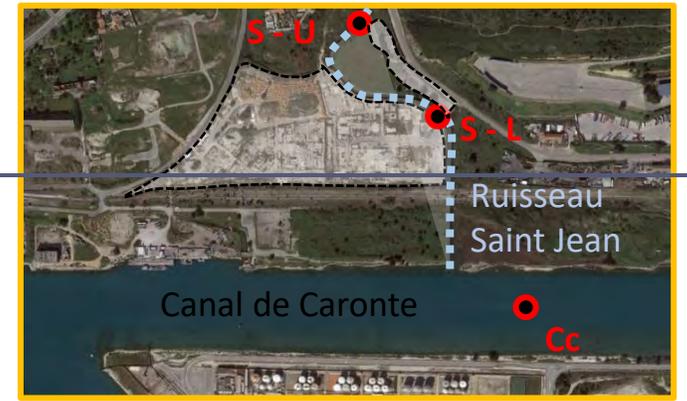
✓ Equivalent to sampling of several tens liters of water

✓ Gain in temporal representativeness

➤ Calibration necessary to derive aqueous concentrations

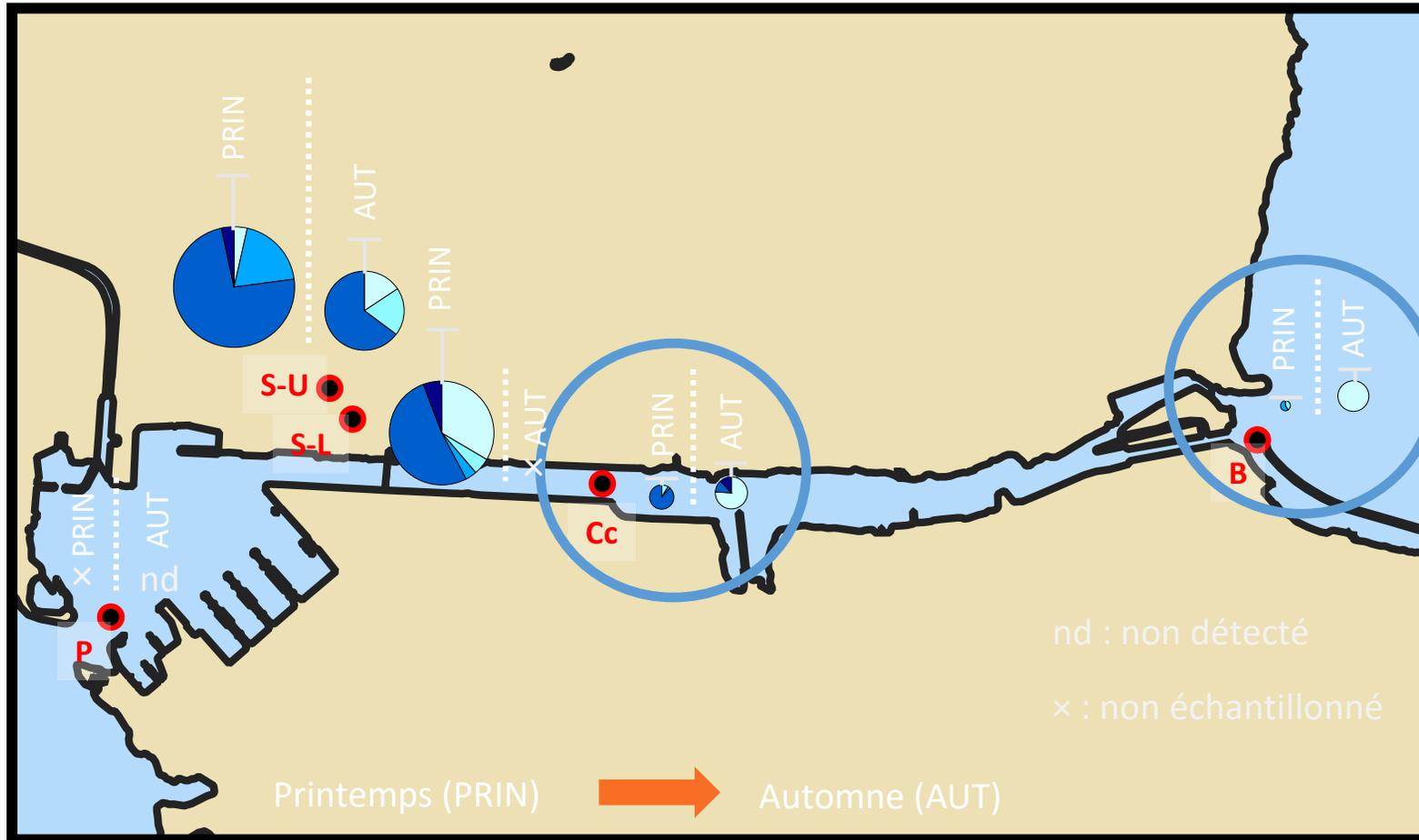
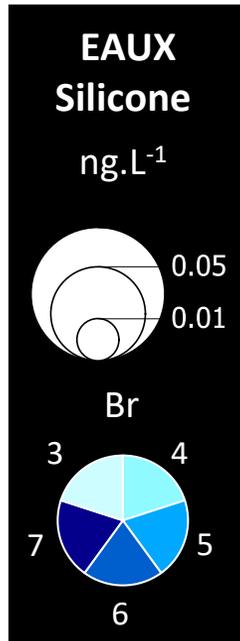
➤ In development

Transfert vers le milieu aquatique



Identification de fluctuations à court-terme et de points chauds de contamination

Transfert vers le milieu aquatique



Concentrations ↗
Congénères plus polaires
→ Resuspension ?

- Site: production de décaBDE,
- Transfert par ruissellement vers le ruisseau St Jean,
- Dissémination vers la zone côtière.

Apports des outils proposés

● Comparaison des proxys



Ponctuel



Silicone



Chemcatcher

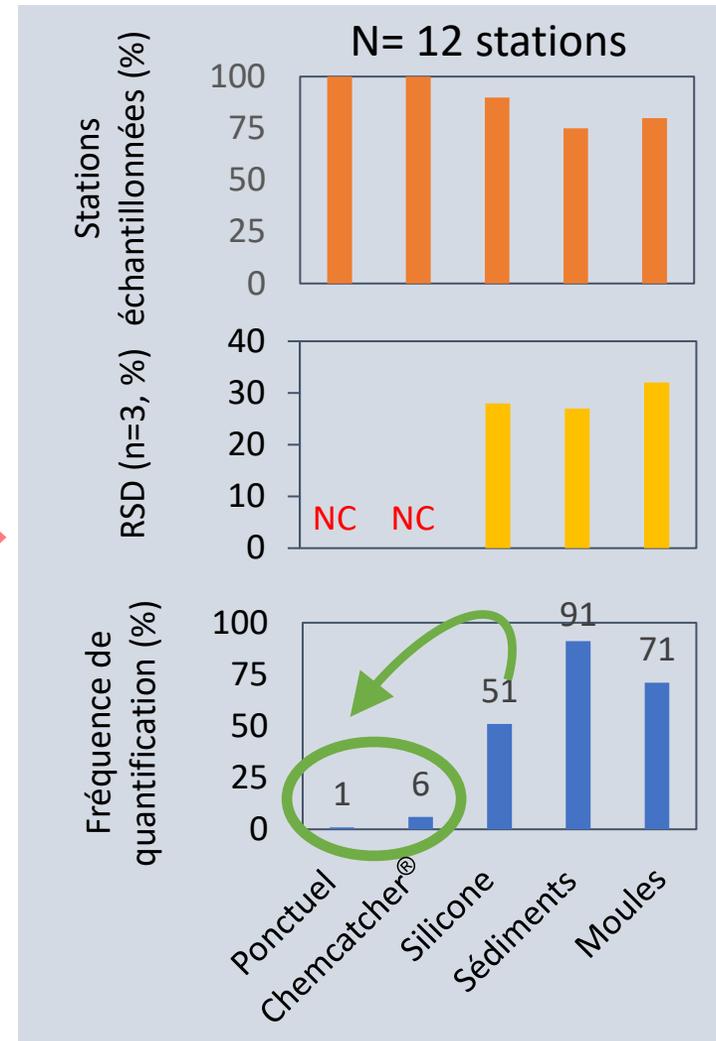
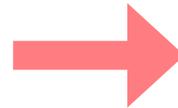
-2 m
25 à 43 jours



Sédiments de surface



Mytilus galloprovincialis



Thèse
M. Godere (2018-21)

Golfe de Fos (ANR FOS-SEA)
Canal de Caronte (DRIHM Brom'Azur)

Retombées Brom'Azur

- ❖ Impulsion de collaborations entre équipes pluridisciplinaires
- ❖ Mise en place d'outils méthodologiques
- ❖ BDE un problème américain et asiatique!!! Très peu d'études en France
- ❖ Quels impacts sur le littoral Méditerranéen ??



Projet BFR-Med (APR 2020)

évaluer la contamination du milieu aquatique en façade méditerranéenne par les retardateurs de flamme bromés prioritaires et émergents et leurs impacts sur le fonctionnement d'écosystème côtier et sur la ressource halieutique



imbe

Institut méditerranéen de biodiversité
et d'écologie - marine et continentale -



Contexte et objectifs

☐ Micropolluants organiques

- ❖ Dits historiques (réglementaires, sortis du marché, parfois bien documentés)



- ❖ D'intérêt émergent (production ou réglementations nouvelles, toxicité mise à jour, pas de suivis routiniers)

➔ **Recherche d'outils et méthodes d'étude**

20 BFR émergents

☐ Micropolluants persistants à pseudo-persistants

Substances extrêmement préoccupantes
PBT/vPvB

Rejets continus



➔ **Traque au long court**

10 BFR réglementés



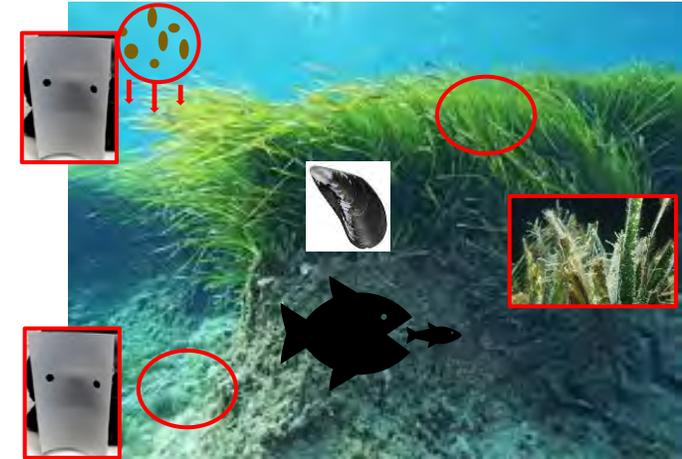
Echantillonnage passif et état des lieux de la contamination en BFRs sur la zone

- Coefficient de diffusion
- Calibration échantillonneur passif type silicone et chemcatcher pour les BFRs
- Terrain : échantillonneurs passifs + sédiments
- ➔ Priorisation des stations/analytes
- ➔ Analyses complémentaires sur biote et MES

Réseaux de stations multi-échelles

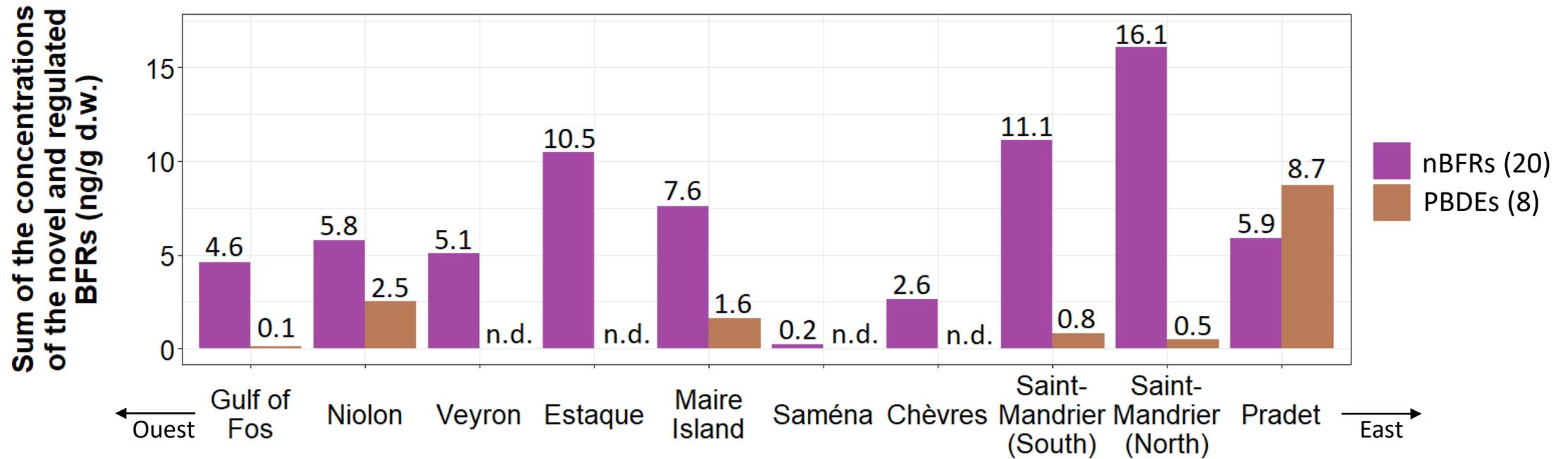


Eco-dynamique des RF



- Outils d'échantillonnage
- Etat des lieux sur la zone
- Détection précoce de molécules émergentes
- Transfert trophique

Premiers résultats sur la zone (MES)



Des polluants réglementaires aux polluants émergents – Impact des politiques de gestion sur la transition écologique en zone littorale Méditerranéenne



Accompagner la transition

- ❖ Occurrence des substances réglementées vs nouvelles ?
- ❖ Quels outils pour une surveillance intégrative (expo/effet/sociétale) ?
- ➔ Données pour aider à évaluer bénéfiques/coûts des réglementations récentes



➔ Socio- Ecosystème côtier
Posidonia oceanica → Pêcheur



➔ Réseau de stations
Delta du Rhône aux Calanques



Thèse
C. Rigal
(2021-...)



Post-Doc
N. Sarkis
(2022-23)

- Affiner modèle silicone
- Eco-dynamique sur 3 niveaux trophiques et 3 proxys abiotiques
- Epiphyte de posidonie proxy méditerranéen?

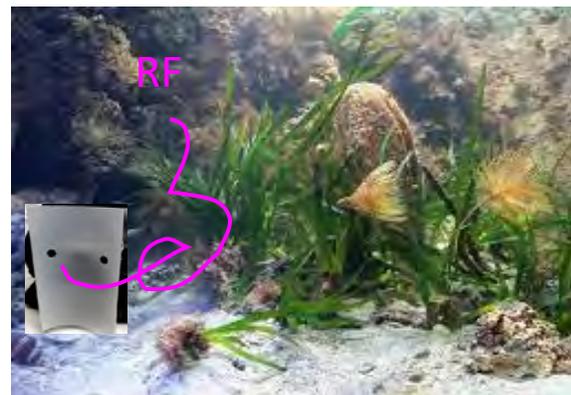
Court terme

- Silicone/MES et Silicone/lipide pour limiter la mesure sur le biote
- ➔ Vers des NQE échantillonneur
- Limiter la mesure sur le biote

Moyen terme

- ➔ Dimension historique rétrospective et prospective

Long terme



Travaux et Valorisation

- Sarah ZAMANE (2018) et Déo Gratias SOURABIE (2019), Stagiaires Master 1 en Gestion de l'environnement, parcours MAEVA, finalité Analyses environnementales et diagnostic de pollution d'Aix Marseille, stage effectué au LCE, discipline chimie de l'environnement.
- Mathilde GODERE (2021), Développement de l'échantillonnage passif par Chemcatcher® et feuilles de silicone pour le suivi de contaminants organohalogénés hydrophobes émergents dans les masses d'eaux. Thèse de doctorat, Aix Marseille Université. Disponible sur theses.fr.
- M. Godéré*, L. Malleret, A. Austruy, L. Asia, J. L. Boudenne, P. Doumenq. Halogenated hydrophobic contaminants in a coastal industrialized area: Comparing passive samplers' accumulation to concentrations in waters, sediments and mussels. Com. Orale, 19th European Meeting on Environmental Chemistry 3-6 december 2018 Royat – France. Prix de la meilleure communication orale.
- Julien Laurette*, Annabelle Austruy*, Laura Siegwald, Catherine Keller, Jean-Paul Ambrosi, Bernard Angeletti, Laure Malleret, Philippe Chamaret. Réponses écotoxicologiques d'un cocktail de polluants. Com. Affichée, 4è rencontres nationales de la Recherche sur les sites et sols pollués, 26-27 Novembre 2019, Le beffroi de Montrouge, France.
- M. Godéré, L. Malleret*, P. Höhener, P. Doumenq. Passive sampling of chlorinated paraffins by silicone: Focus on diffusion and silicone-water partition coefficients. Chemosphere, 132201, 2022.
- C. Rigal*, N. Sarkis, V. Fauvelle, L. Asia, P. Doumenq, P. Mirleau, L. Malleret. Monitoring of the Occurrence and Patterns of Regulated Persistent Organic Pollutants and Emerging Flame Retardants in the Eastern French Mediterranean Coastline. Com. Orale, 22nd European Meeting on Environmental Chemistry, Ljubljana, Slovénie, 5-8th December 2022.
- N. Sarkis*, C. Amadéi, E. Coch, H. Amella, E. Meglecz, V. Dubut, B. Angeletti, C. Chemin, L. Malleret, P. Mirleau. Using epiphyte assemblages of *Posidonia oceanica* leaves to monitor pollution of coastal ecosystems. Communication orale, 7th International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering (7 ISEBE), Marseille, 22-26 May, 2023.
- C. Rigal*, L. Asia, P. Doumenq, P. Mirleau, L. Malleret. Occurrence of emerging flame retardants vs regulated persistent organic pollutants in suspended matter from the eastern French Mediterranean coastline. Communication affichée, 7th International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering (7 ISEBE), Marseille, 22-26 May, 2023.