

Projet Brom'Azur

**Contribution des activités industrielles littorales
passées et récentes aux apports en contaminants
bromés émergents vers les eaux côtières du golfe de
Fos et de l'étang de Berre**



Laboratoire Chimie
Environnement

Laure Malleret*, M. Godéré, S. Zamane, P. Doumenq



Catherine Keller*, J. Laurette, JP Ambrosi, B. Angeletti, P-E. Mathé



Annabelle Austruy, J. Dron, C-E. Dauphin

Contexte littoral

- ❑ Forçage anthropique fort sur les zones littorales
 - ❖ Démographie
 - ❖ Urbanisation
 - ❖ Industrialisation
- ❑ Nombreuses études sur l'anthropisation industrielle entre milieu continentale et 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

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



...avec une forte activité!

<p>XIX^{ieme} siècle</p> <p>Lagune pour extraction du sel</p>	<p>Remblais pour voie ferrée</p>	<p>1945 – 1955</p> <p>Comblement par décharge</p>	<p>1956 – 2009</p> <p>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)</p>	<p>2010</p> <p>Fermeture du site</p>
---	----------------------------------	---	---	--------------------------------------

**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

Réduction à la source
Surveillance ...

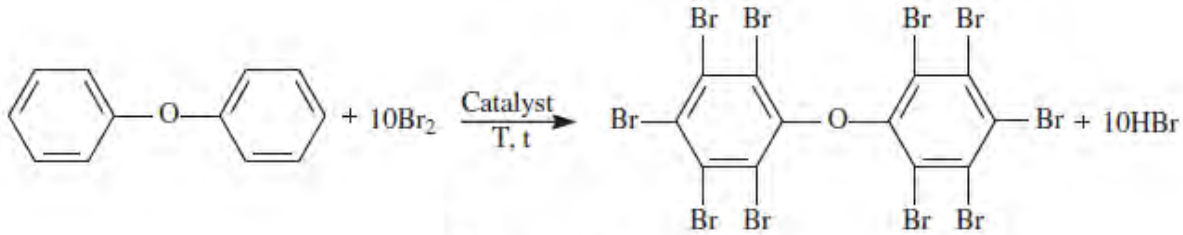
- European Water Framework Directive (WFD 2000/60/CE)
& associated Directives 2008/105/CE and 2013/39/UE
- Marine Strategy Framework Directive 2008/56/CE

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)
<p>Alachlore</p> <p>Diphényléthers bromés</p> <p>C₁₀₋₁₃-chloroalcanes</p> <p>Chlorfenvinphos</p> <p>Chlorpyrifos</p> <p>Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)</p> <p>Diuron</p> <p>Fluoranthène</p> <p>Isoproturon</p> <p>Nonylphénols</p> <p>Octylphénols</p> <p>Pentachlorobenzène</p> <p>Composés du tributylétain</p>	<p>Cadmiums et ses composés</p> <p>Hexachlorobenzène</p> <p>Hexachlorobutadiène</p> <p>Hexachlorocyclohexane + tous les isomère + Lindane</p> <p>Mercure et ses composés</p> <p>Pentachlorophénol</p> <p>Trichlorobenzène</p> <p>Trichlorométhane</p> <p>1,2 Dichloroéthane</p>	<p>HAP</p> <p>Anthracène</p> <p>Naphtalène</p> <p>Atrazine</p> <p>Endosulfan</p> <p>Simazine</p> <p>Trifluraline</p> <p>Plomb et ses composés</p> <p>Nickel et ses composés</p> <p>Dichlorométhane</p> <p>Benzène</p>	<p>Dicofol</p> <p>Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés</p> <p>Quinoxyfène</p> <p>Dioxines et composés « dioxin like »</p> <p>Aclonifène</p> <p>Dichlorvos</p> <p>Bifénox</p> <p>Cybutryne</p> <p>Cyperméthrine</p> <p>Heptachlor et époxyde d'heptachlor</p> <p>Terbutryne</p> <p>Hexabromocyclododécane (HBCDD)</p>

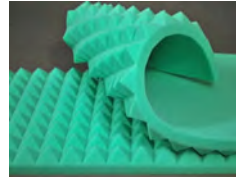
Polybromodiphényléthers = BDE

Retardateurs de flamme bromés (BFR)

3 mélanges commerciaux

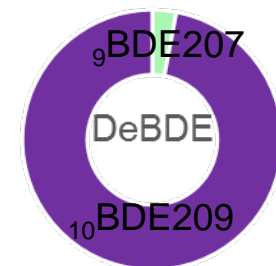
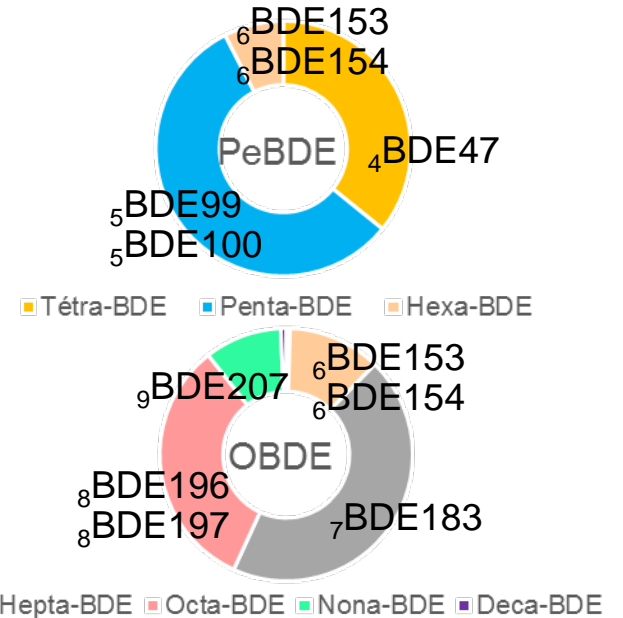


a Bromination equation



Toxicité

- Catégorie 2B de l'IARC
- Perturbateurs endocriniens



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. Suivre 2 types de traceurs les BDE et le Br total
2. Multiplication des matrices échantillonnées le long d'un gradient d'anthropisation du site vers Caronte puis Fos et Berre
3. Recherche des mécanismes de transfert par carottage sur le site

Méthodologies – Mer

➤ Spot sampling

- Classical approach
- 0,5 – 2 L collected

- Ultratraces for hydrophobic compounds
- Snapshot of contamination

➤ Alternative sampling methods

• Dynamic sampling



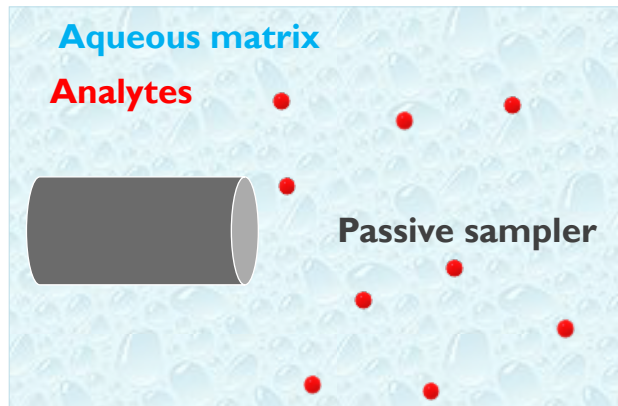
- Higher cost
- Difficult to apply in remote areas

➤ Sediments and Biota

- Accumulation of hydrophobic compounds

- 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

Méthodologies – Terre

Plan d'échantillonnage des sols

Fosse 1 :

- Localiser au nord-ouest de la friche
- Profondeur de 306 cm
- 15 horizons
- Nombreux déchets
- Texture limono-sableuse
- Charge en éléments grossiers imp (≈ 50 %)



Fosse 2 :

- Bordure de Canal en contre bas
- Profondeur de 174 cm
- 10 horizons
- Matériaux sableux sur près de 100 cm puis sablo-limoneux
- Matériaux de décharge à partir de 1 m
- Eau libre à partir de 160 cm

- Sur les échantillons de sol de surface et pour les différents horizons décrits, analyses des **PBDE, PCB, PCDD-F, HAP, métaux et métalloïdes et brome total et libre**

Résultats préliminaires – Terre

- **BDE209** le plus concentré (1710,5 µg/kg)
- Présence de BDE153 (10,25 ppb), 154 (1,75 ppb), 183 (8,67 ppb), 99 (1,67 ppb) et OBDE (32,25 ppb)

Légende - PBDE (µg/kg MS)

- 0 - 1000
- 1000 - 2000
- 2000 - 5000
- 5000 - 10000

$$[\text{PBDE}]_{\text{max-H1}} = 6\,291,0 \text{ } \mu\text{g/kg (T2-1)}$$
$$[\text{PBDE}]_{\text{moy-H1}} = 1\,765,1 \text{ } \mu\text{g/kg}$$



PBDE

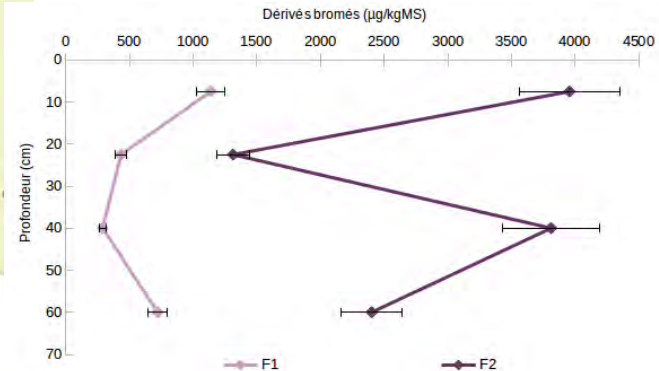


Figure : Cartographie des concentrations en PBDE dans l'horizon H1 (0-15 cm) (n=12)

Résultats préliminaires – Terre

Légende - PCBi ($\mu\text{g}/\text{Kg MS}$)

- 0 - 100
- 100 - 500
- 500 - 1000
- 1000 - 3000

$[\text{PCBi}]_{\text{max-H1}} = 2\,353 \mu\text{g}/\text{kg}$ (T3-3)

$[\text{PCBi}]_{\text{moy-H1}} = 438,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ (3-7 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$)

$[\text{PCB-DL}]_{\text{moy-H1}} = 258,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ (habituelle $< 3 \mu\text{g}/\text{kg}$)

PCBi et PCB DL

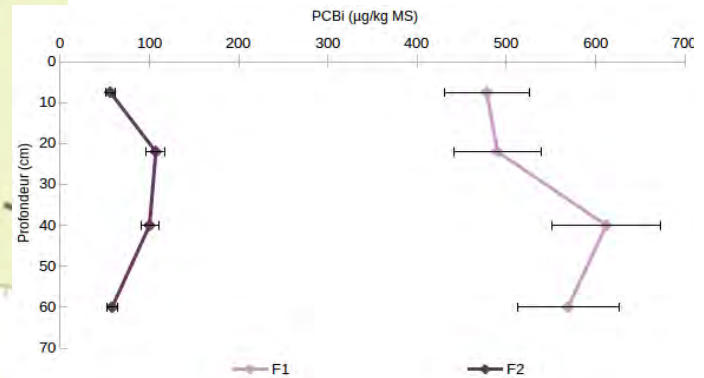
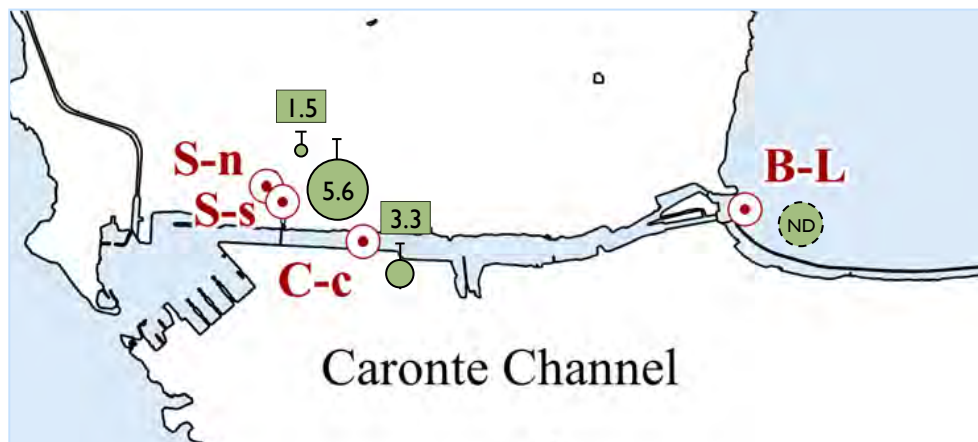


Figure : Cartographie des concentrations en PCBi dans l'horizon H1 (0-15 cm) (n=12)

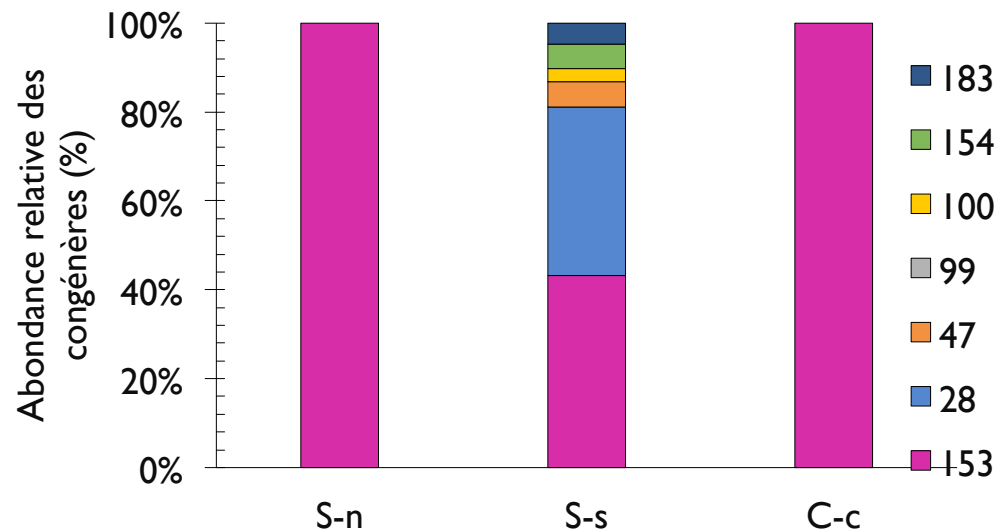
Résultats préliminaires – Mer

1-Echantillonneurs Passifs et eaux



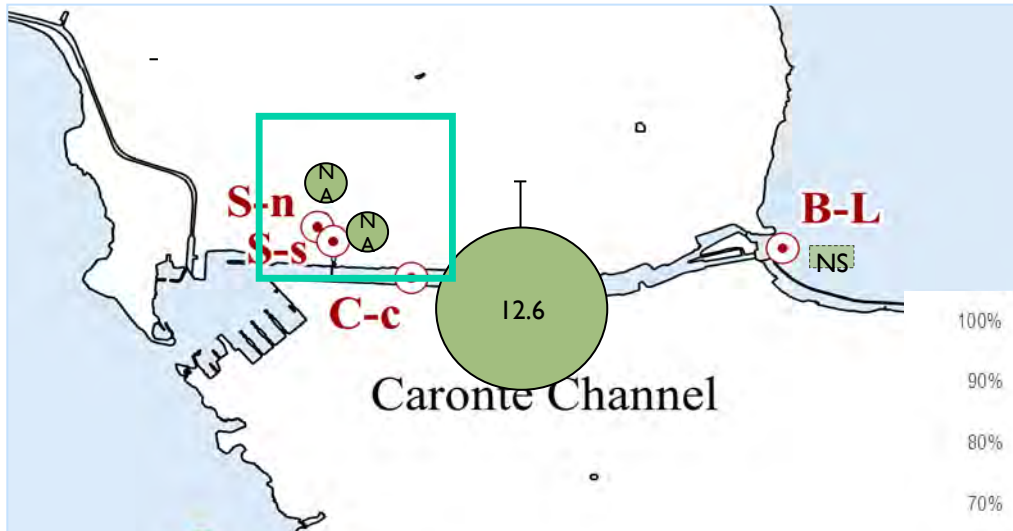
● $\Sigma[7 BDE]$
(ng.g⁻¹ sampler)

○ (ND) Not detected



- Jamais détecté dans les prélèvements ponctuels
- Non détectés dans échantillonneurs sur des stations dans le golf de Fos et l'étang de Berre 12

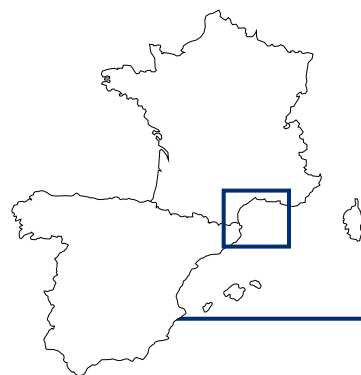
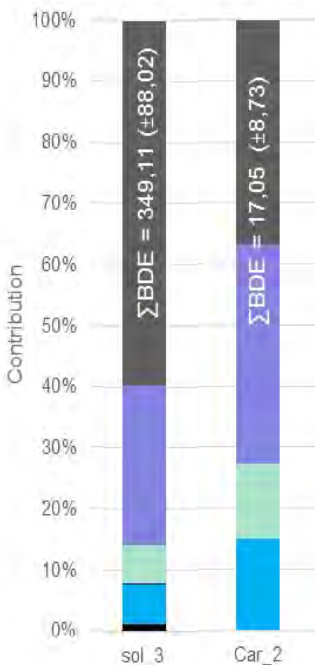
Résultats préliminaires – Mer



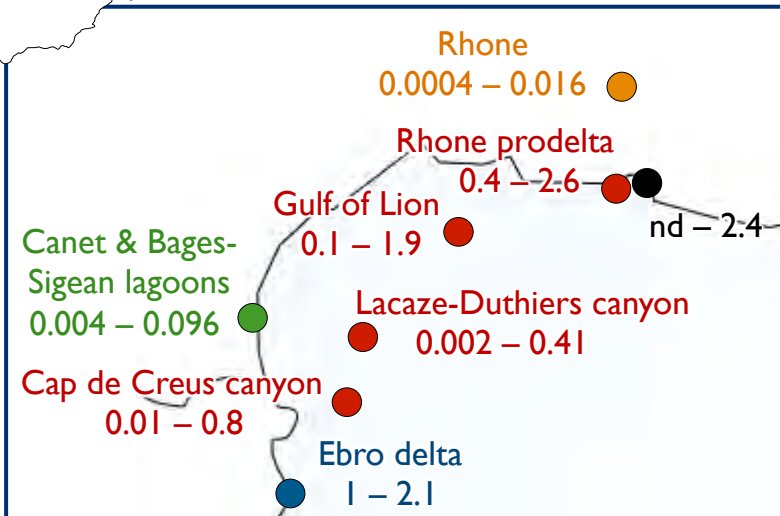
2-Sédiments

- Σ[7 BDE] (ng.g⁻¹ dry weight)
- NS Not sampled
- NA Not analyzed
- ND Not detected

- BDE 28
- BDE 47
- BDE 100
- BDE 99
- BDE 154
- BDE 153
- BDE 183

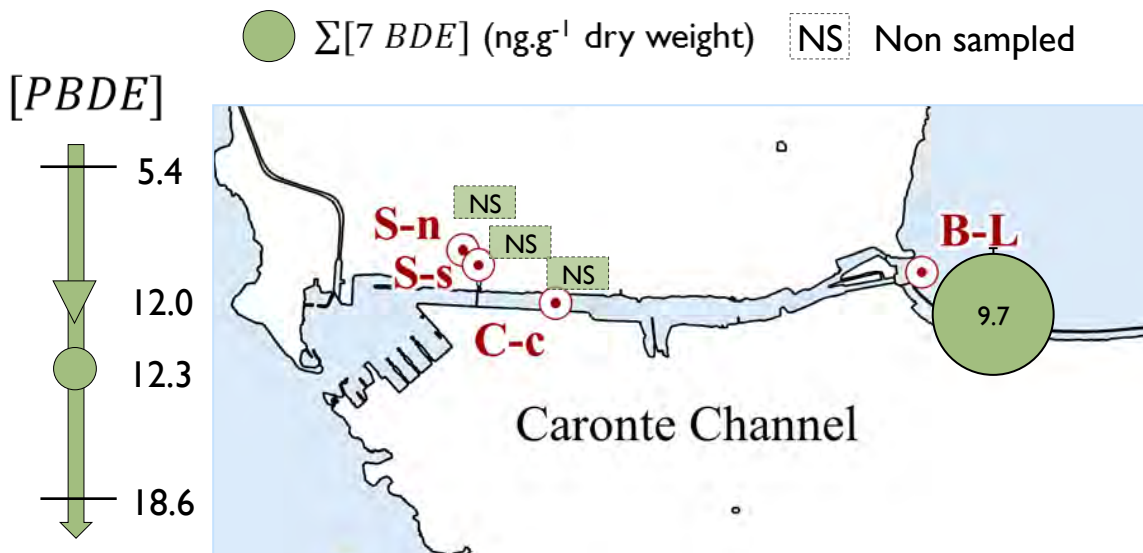


Liber & al., 2019
Vouvé & al., 2014
Eljarrat & al., 2005
Salvadó & al., 2013
 Our study (Fos)



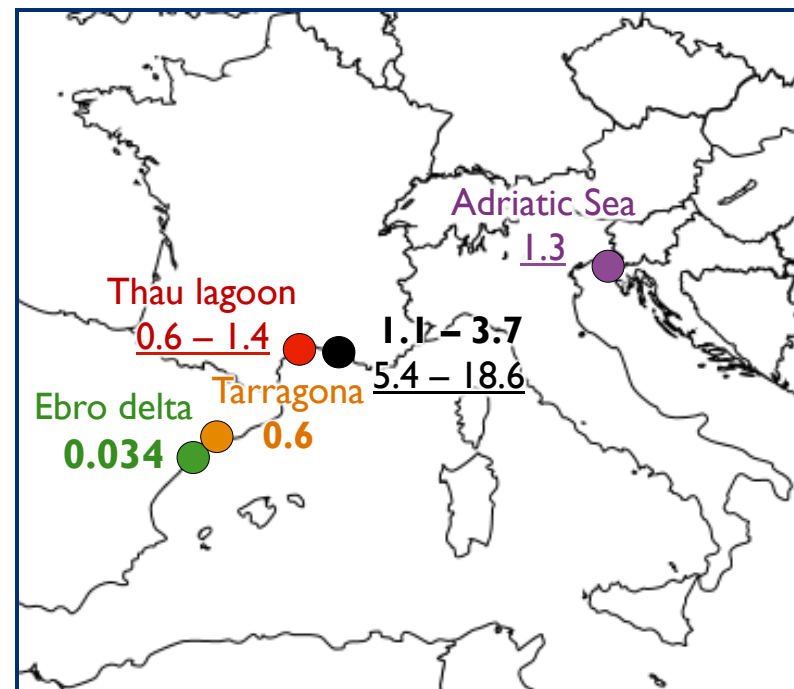
Résultats préliminaires – Mer

3-Moules



Underline : $\Sigma[7 PBDE]$ (ng.g⁻¹ dry weight)

Bold : $\Sigma[7 PBDE]$ (ng.g⁻¹ wet weight)



Our study

Hong & al., 2009

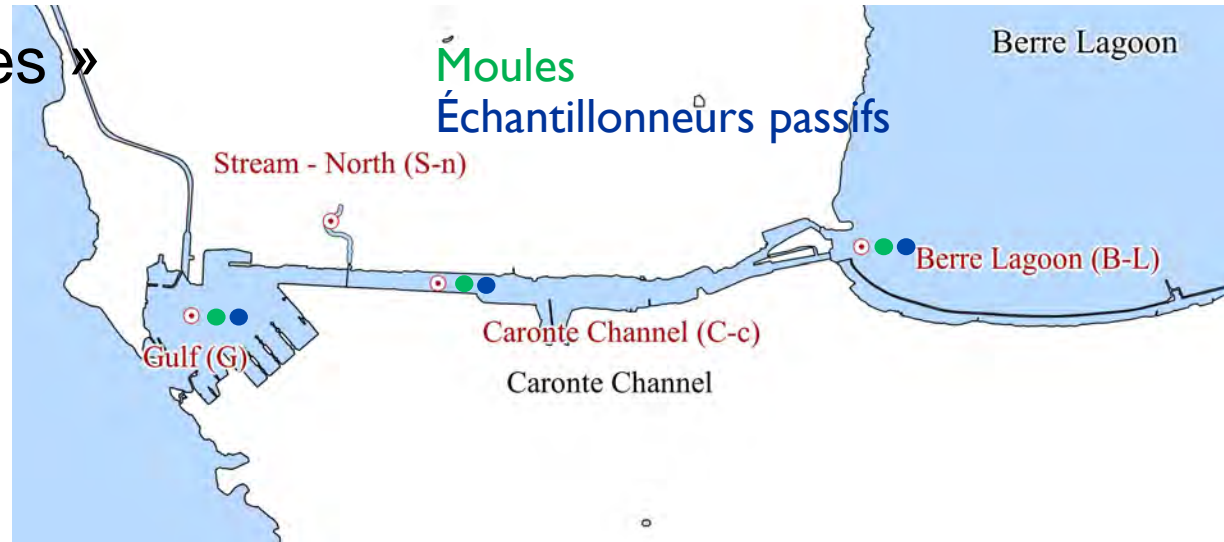
Trabalón al., 2017

Novak & al., 2017

Parera & al., 2013

Limites et Perspectives

1. Mesure du BDE 209 absolument nécessaire pour signer l'apport industriel
2. Plus de « stations moules »
3. Variations saisonnières
4. Etude des deux carottes du site pour comprendre les mécanismes de transfert



Attendus et projections

1. Etat des lieux de la contamination en Brome et BFR sur la zone
2. Etude des mécanismes de transfert sol-mer et influence des conditions hydrométéorologiques
3. Impact de la friche sur la ressource halieutique
4. Des éléments pour la reconversion foncière de la zone

- ❖ Projet incitateur
- ❖ Impulsion de collaborations entre équipes pluridisciplinaires
- ❖ Mise en place d'outils méthodologiques
- ❖ BDE un problème américain et asiatique!!! Très peu d'études en France
- ❖ Et un site multi-contaminants...