

// DOSSIER : LES POLLUANTS EMERGENTS

ETUDE DE CAS SUR LES PFAS : DISTRIBUTION ENVIRONNEMENTALE, IMPACT ET PISTES DE TRAITEMENT DES PFAS EN VALLÉE DE SEINE

À la suite d'un accident industriel, VALGO a mené plusieurs études, pour en savoir plus sur les composés PFAS. Bien que très impressionnant, cet incendie d'un dépôt de produits hydrocarbonés a laissé sur son environnement un impact en PFAS difficile à discerner du bruit de fond ambiant. Cela est notamment dû au fait que cette pollution est relativement méconnue.

Une étude de cas a été menée en Vallée de Seine pour comprendre où sont vraiment localisés les PFAS, par où ils passent afin de pouvoir envisager comment les traiter. Point d'étape.

CONTEXTE DES ÉTUDES

Les équipes ont été brusquement confrontées à la problématique des PFAS, lors de l'incendie d'un entrepôt.

En tant que site industriel voisin, quelques bacs encore disponibles de l'ancienne raffinerie de Petit-Couronne, dont VALGO assure la réhabilitation, ont servi au stockage temporaire d'urgence des eaux d'extinction et de refroidissement.

Cette urgence écologique a été transformée en opportunité par les équipes R&D de Valgo pour renforcer leurs connaissances sur ces polluants émergents.

Plusieurs études ont été lancées et plusieurs approches ont été développées :

- Identification des familles de PFAS et de leurs propriétés physiques et chimiques, afin de guider vers des choix de traitement dans les sols et les eaux.
- Devenir et comportement des PFAS dans l'environnement.
- Etude de l'impact de cet incendie sur les eaux de la Seine et ses compartiments environnementaux.
- Toxicologie des PFAS et impacts sur la santé humaine.
- Essais de décontamination des eaux souillées : dans cette étude, différentes techniques de traitement, adaptées aux spécificités de ces eaux collectées après l'incendie, ont été testées.

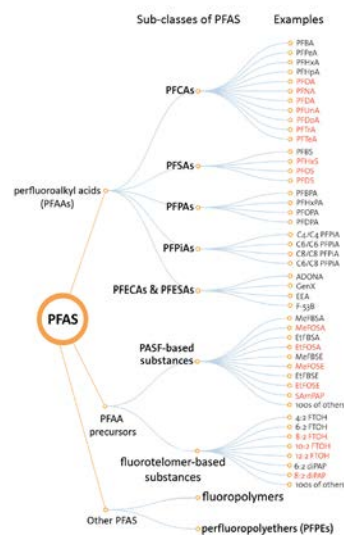


Figure 1 : La diversité de la famille des PFAS

IDENTIFICATION CHIMIQUE ET HISTORIQUE INDUSTRIEL

Peu de gens imaginent qu'en disant ces 4 lettres : PFAS, ils citent 4730 molécules identifiées d'un seul coup !

La structure chimique des PFAS : un point commun

Les substances perfluoroalkylées (PFAS) ont un squelette formé d'une chaîne de carbone, plus ou moins longue, liée à des atomes de fluor (polyfluorés) ou d'hydrogène.

Quand les fluors occupent toutes les places disponibles autour des atomes de carbone,

on parle de « perfluorés ». Ces liaisons chimiques carbone-fluor comptent parmi les plus fortes de la chimie organique.

Cela signifie qu'elles ne se dégradent pas, ou peu, après utilisation ou rejet dans l'environnement.

Cette chaîne de carbone et de fluor constitue ce que l'on appelle souvent la queue, grâce aux propriétés uniques du fluor, est à la fois hydrophobe et lipophile (elle repousse autant l'eau que l'huile). Alors que l'autre extrémité, la « tête » peut être hydrophile.

La Figure 1 représente la diversité de la famille des PFAS, qui s'explique par des modifications portant tant sur la tête que la queue. Par leurs propriétés uniques, ils sont utilisés dans de nombreux produits aux applications très variées.

Où sont utilisés les PFAS ?

Les PFAS sont principalement utilisés dans les processus et produits industriels. Ainsi les batteries de cuisine antiadhésives, les peintures, les cosmétiques, l'électronique, les matériaux de construction, les vêtements d'extérieur imperméables et respirants ou encore les mousses anti-incendie. En raison de leur stabilité et de leurs fonctions chimiques multiples, les PFAS se retrouvent partout, dans toutes les matrices environnementales : l'eau, les sédiments, le sol, l'air et les organismes vivants.

Récemment, des PFAS ont également été détectés dans l'eau potable de plusieurs pays européens.

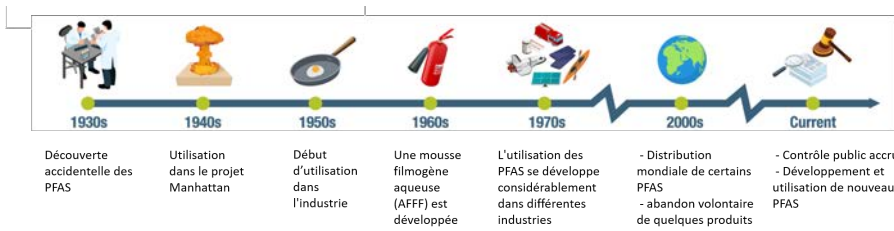


Figure 2 : L'historique de l'utilisation des PFAS dans le monde industriel.

En France, une étude à grande échelle sur la présence des PFAS dans 133 rivières et lacs français, montre que la principale contamination par les PFAS se trouve près des grandes zones urbaines et industrielles.

La gestion des PFAS est un défi, lié au fait que chaque composé a un comportement différent. Il en résulte que chaque technique de traitement n'est pas capable, à elle seule, de cibler de la même manière tous les PFAS aux fonctionnalités chimiques différentes.

Il est essentiel, avant d'agir, de clarifier quelle(s) molécule(s) de PFAS porte(nt) le risque sanitaire et quelles cibles sont affectées, lorsque l'on définit les objectifs de traitement.

De ce fait, pour un projet de dépollution, parler globalement des PFAS a peu de sens, il faut identifier lesquels sont éliminés. Bien que la réglementation actuelle ne couvre pas tous les PFAS individuels, elle évolue globalement pour augmenter le nombre de PFAS ciblés dans différentes matrices environnementales.

En juin 2019, les ministres européens de l'Environnement ont appelé la Commission Européenne à développer une action pour éliminer les utilisations non-essentielles des PFAS.

ETUDE DE DISTRIBUTION

Travaux réalisés

Cette étude, réalisée par VALGO dans le courant de l'été 2020, a eu pour objectif principal dans un premier temps :

- d'évaluer la répartition des composés perfluorés dans différentes zones et environnements de la vallée de la Seine en partant du site du Port de Rouen.
- de déterminer l'étendue de la contamination générée par un sinistre industriel.

Plus spécifiquement cette étude s'est intéressée à évaluer :

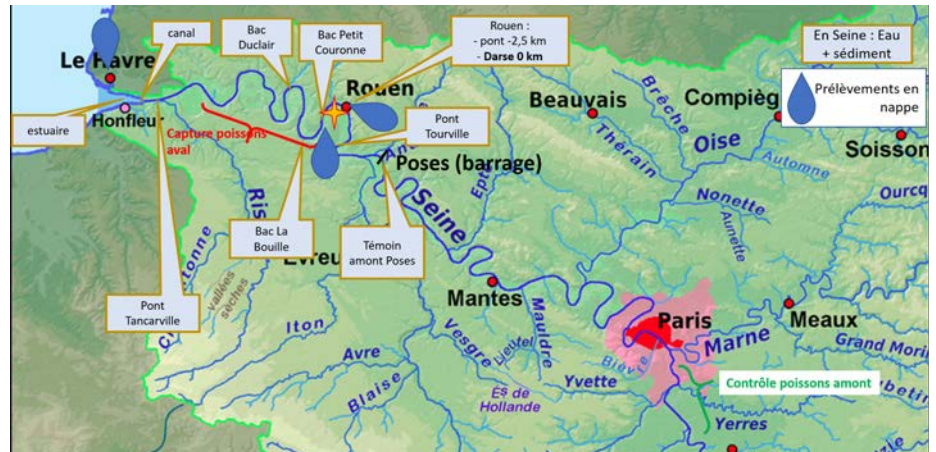


Figure 3 : Synthèse de l'ensemble des points de prélèvements réalisés.

- la distribution des PFAS dans les eaux de surface.
- la distribution des PFAS dans les sédiments de la Seine.

Des analyses complémentaires ont été conduites sur les eaux souterraines.

Dans un second temps, cette étude a tenté d'établir une ébauche de la chaîne trophique de ces composés, en étudiant la distribution des PFAS chez deux espèces de poisson : l'une carnassière, le sandre (*Sander lucioperca*), et une seconde fongieuse, le gardon (*Rutilus rutilus*).

La distribution des composés dans le plancton qui est l'alimentation de ces 2 espèces, a ensuite été étudiée.

Conclusions

Cette étude a mis en évidence une contamination ubiquiste des eaux, des sédiments, des végétaux, et des poissons par les composés perfluorés, en amont comme en aval de Rouen.

Si la contamination de la plupart des matrices reste faible, celle des eaux souterraines est préoccupante.

En effet, les concentrations totales en PFAS que nous avons relevées oscillent entre 33 et 176 ng.L-1, alors qu'en 2011 l'ANSES répertoriait des concentrations inférieures à quelques ng.L-1 sur l'ensemble du

territoire. Ces concentrations dépassent les valeurs seuils des pays européens relatives aux eaux souterraines.

Une contamination globale des sédiments par le PFBA, un composé inattendu issu de la dégradation de PFAS à chaîne longue, a également été constatée. Son utilisation n'a pas été identifiée dans le secteur d'étude, excluant de ce fait une origine industrielle.

L'étude de la chaîne trophique a révélé

une contamination globale des espèces animales et végétales, qui semble avoir diminué d'un facteur 10 depuis la campagne de prélèvement de l'OFB réalisée entre 2008 et 2010.

Cependant, les concentrations observées restent toujours élevées. On relève une évolution de la contamination dans la chair des poissons. Si le PFOS reste majoritaire, d'autres composés disparaissent comme le PFOA. En revanche, des substances, telle le PFHxS, introduites depuis peu et destinées à substituer les perfluorés historiques, ont fait leur apparition.

Cette hausse reste à ce jour discrète, il conviendrait d'en surveiller l'évolution.

Cette étude permet d'affirmer que les contaminations par les PFAS mises en évidence ne semblent pas être liées aux seules mousses d'extinction utilisées lors de l'incendie (notamment du fait de l'effet dilutif de la Seine), mais plutôt à l'industrialisation et à l'urbanisation des berges de Seine.

Cependant, les sites d'entraînement à la lutte contre les incendies, impactés par un usage récurrent de ces mousses, pourraient faire l'objet d'une attention particulière.

ÉTUDE DE TOXICITÉ

L'étude sur l'étendue de l'impact s'est appuyée sur une revue bibliographique ciblant les expositions, la toxicocinétique, et la toxicité des composés perfluorés les plus communs (PFOS, PFOA, et PFHxS).

Ce travail a tout d'abord permis de constater que l'Homme est exposé via différentes voies tel que l'eau, la nourriture, l'air, mais également via les biens de consommation courants (notamment textile). Cependant l'exposition principale aux PFAS semble se faire par la consommation d'eau contaminée.

De par leur durée de vie importante et leur forte interaction avec les récepteurs nucléaires présents dans les cellules, les perfluorés ont un impact non négligeable sur la santé humaine et peuvent être considérés comme des toxiques. Il est intéressant de constater que les mécanismes de toxicité sont liés à la modulation de l'expression (positive ou négative) de nombreux gènes.

Le PFOS, le PFOA, et le PFHxS par exemple agissent chacun sur plus de 260 gènes. Les effets notables identifiés à ce jour sont :

- Une toxicité hépatique modérée, faisant suite à une stéatose hépatique et à une augmentation du stress oxydant. L'augmentation du stress oxydant est susceptible de devenir un facteur de risque et peut poser de nombreux problèmes, notamment dans un contexte d'exposition à des toxiques multiples.
- Un effet perturbateur endocrinien limité, en ce qui concerne les hormones thyroïdiennes, plus net pour les hormones métaboliques (pouvant conduire à un prédiabète), et marqué dans le cadre des hormones sexuelles (puberté retardée, augmentation de l'œstrogène).
- Une perturbation de la fertilité, limitée chez les hommes et conséquente chez les femmes, très certainement liée à la perturbation des hormones sexuelles.
- Une très forte toxicité périnatale, impactant le développement neurocomportemental mais aussi celui de certains organes tel que le cœur.
- Une perturbation du métabolisme lipidique, générant une accumulation de facteurs de risque pour de nombreuses pathologies cardiovasculaires.
- Une perturbation nette du système immunitaire.
- Un effet pro cancéreux de plus en plus considéré par la communauté scientifique.

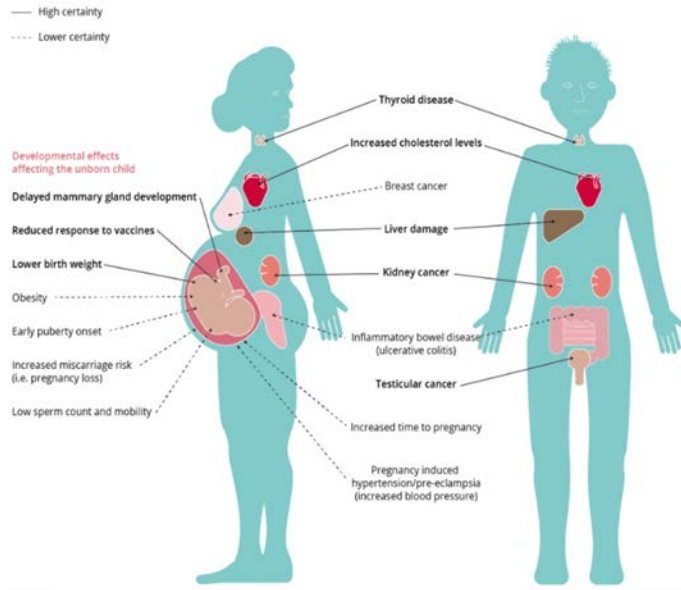


Figure 4 : Impacts des PFAS sur la santé humaine (EEA 2019)

Il semblerait que ces perturbations soient plus importantes dans les populations les plus jeunes. Les nourrissons et les enfants sont plus sensibles au niveau du système nerveux central, comme au niveau du système immunitaire. A titre d'exemple, une multiplication par deux de la concentration en composés perfluorés chez l'enfant conduit à une réduction de près de 50% des anticorps post-vaccinaux.

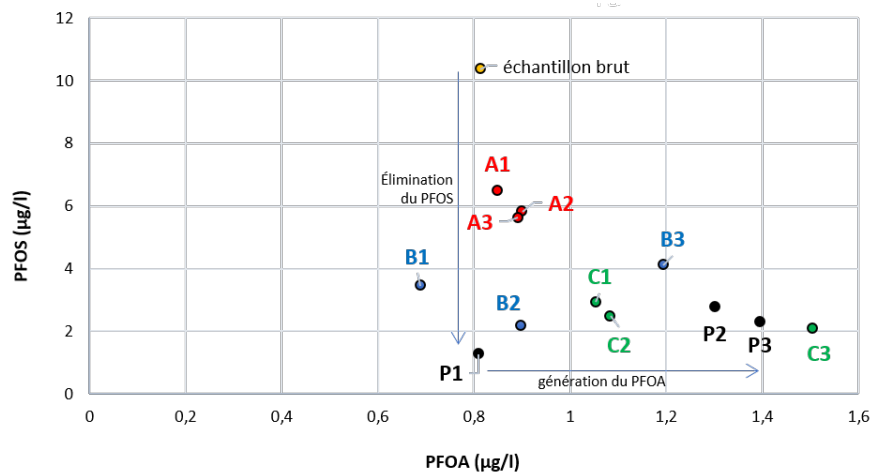
Cette conséquence est constatée dès une concentration plasmatique de 1 ng/L.

En ce qui concerne les valeurs réglementaires relatives à la concentration de ces composés dans l'environnement ainsi que des doses journalières maximales tolérées, il semble que ces seuils soient

en train de se réduire au fur et à mesure des publications. Les doses journalières tolérées publiées semblent élevées, car elles ont été appréciées au regard de la toxicité hépatique, qui est modérée, en négligeant les effets sur le système immunitaire ou endocrinien.

ESSAIS DE TRAITEMENT

Les objectifs de cette étude ont été d'évaluer les impacts de différents traitements classiques, telle que l'oxydation ou la coagulation/floculation, sur plusieurs PFAS individuels, appartenant notamment aux familles des acides carboxyliques perfluorés et des acides sulfoniques perfluorés.



Les traitements sont représentés comme suit : les lettres (et couleur) correspondent chacune à un réactif, les chiffres à 3 doses de ces réactifs). Les flèches illustrent que dès la 1^{ère} dose, le PFOS est dégradé, mais que l'augmentation des doses ne fait que générer plus de PFOA

Figure 5 : Concentrations relatives en PFOS et PFAS lors des tests d'oxydation

Cette étude s'inscrit dans une démarche innovante

Pour conduire ces tests, préférentiellement à une approche visant des conditions artificielles contrôlées en laboratoire, des échantillons collectés sur le terrain ont été utilisés pour se rapprocher du contexte environnemental. Si les résultats sont certes moins aisés à interpréter, ils donnent une image du comportement prenant en compte les interactions des PFAS avec leurs co-polluants présents, notamment dans des eaux d'incendie.

Nos observations

Il a en particulier été démontré une différence de comportement des PFAS en tant que groupe, par rapport aux PFAS pris individuellement.

En fonction des doses et des conditions d'oxydation, la destruction du PFOS par oxydation (jusqu'à 88%) a été confirmée, tout en montrant sa transformation partielle en PFOA.

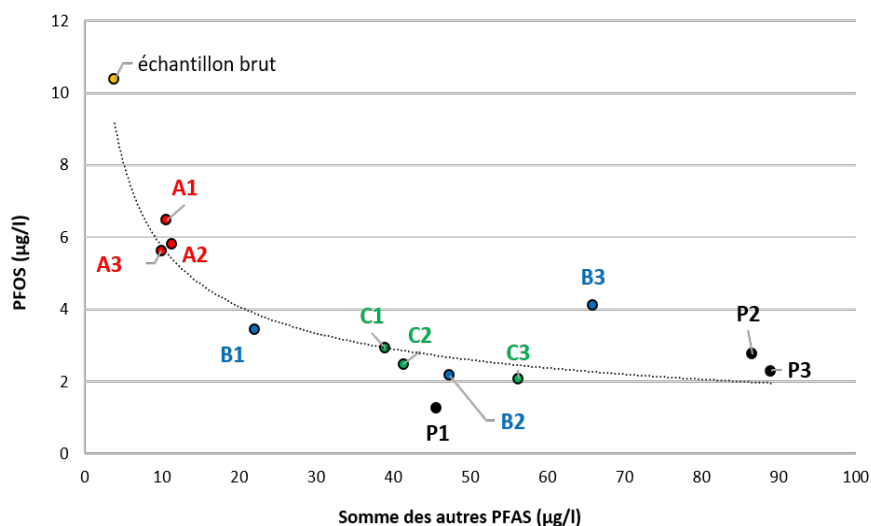
La figure 5 montre la corrélation inverse, entre PFOS et PFOA, relevée lors des essais d'oxydation et le fait que l'augmentation des doses d'oxydant renforce la production de PFOA sans détruire plus de PFOS.

Si l'on considère les 23 PFAS analysés dans cet essai, la corrélation est encore plus marquée (Figure 6), confirmant que de très nombreux précurseurs dans le mélange forment des PFAS par oxydation ; cette caractéristique est mise à profit, lors du procédé analytique TOP (Total Oxidable Precursors).

Si ces procédés d'oxydation montrent leurs limites dans les cas d'application réelles, l'effet de traitement des eaux "plus classiques" a également été étudié.

PFAS (ng/L)	LQ	entrée 21-10-2020	entrée 17-11-2020	entrée 4-12-2020	Sortie 21-10-2020	Sortie 17-11-2020	Sortie 4-12-2020
P3MHpS	15	51	23	42	<15	<15	<15
P4MHpS	15	85	44	83	<15	<15	<15
P5MHpS	15	157	86	160	<15	<15	<15
P6MHpS	15	216	113	211	<15	<15	<15
P35DMHXS	15	<15	<15	15	<15	<15	<15
PFBA	50	67	54	58	<50	<50	<50
PFPeA	50	118	117	117	<50	<50	<50
PFHxA	50	350	279	276	<50	<50	<50
PFHpA	50	125	77	94	<50	<50	<50
PFOA	50	138	123	111	<50	<50	<50
LPfHS	50	126	64	119	<50	<50	<50
PFOS	15	1729	900	1691	<15	32	<15
PFOA	50	138	123	111	<50	<50	<50

Figure 8 : Effet d'un traitement physico-chimique sur les concentrations en PFAS



Les traitements sont représentés comme suit : les lettres (et couleur) correspondent chacune à un réactif, les chiffres à 3 doses de ces réactifs

Figure 6 : Corrélation entre les concentrations en PFOS et autres PFAS lors de traitement s d'oxydation

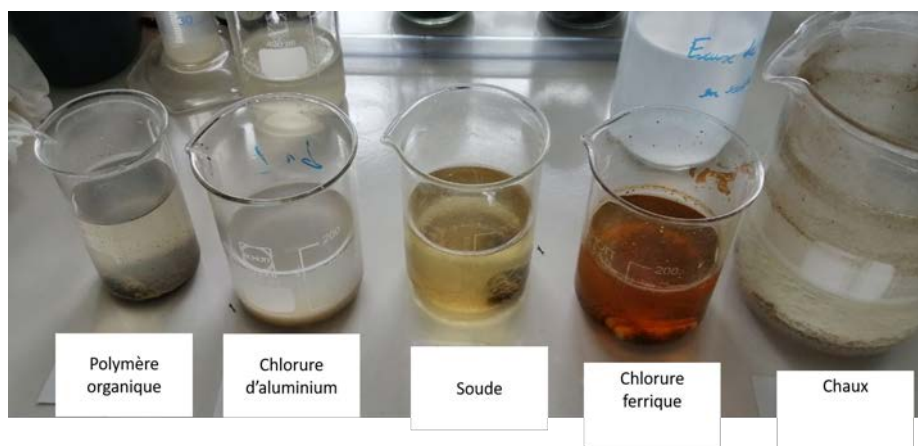


Figure 7 : Comparaison entre différents réactifs de coagulation/floculation

Différents réactifs de coagulation/floculation ont été comparés, avec une filtration sur sable pour retenir les floccs créés.

Les résultats ont montré que le chlorure ferrique était le réactif qui éliminait le plus de PFOS. (Figure 7) et ont été confirmés lors d'une application industrielle de traitement d'effluents souillés aux PFAS : un traitement physico-chimique comprenant une succession d'étape de floculation, décantation et filtration a montré d'excellents rendements épuratoires sur le paramètre « PFAS », pendant plusieurs mois.

Notre hypothèse est que les PFAS, en se combinant avec les particules d'autres polluants, sont entraînés lors des séparations par floculation (figure 8).

En complément, des essais conduits en présence de certaines protéines spécifiques ont montré une grande affinité avec le PFOS par rapport à d'autres individus de la famille des PFAS ; ces résultats sont à confirmer par des expériences en cours.

Laurent THANNBERGER (VALGO)
Eric BRANQUET (ECOFIELD CONSULTING)
Atefa MORAVEV (VALGO)
Hugo CARRONNIER (VALGO)