

## Répartition spatiale de contaminants émergents dans les sédiments du Rhône

### Résumé :

Les sédiments sont riches en substances organiques ou inorganiques, héritées du drainage des sols du bassin versant. Certaines de ces substances sont naturellement introduites dans le milieu par les processus d'érosion et de biodégradation des sols et d'autres substances sont uniquement d'origine anthropique liée aux activités humaines. Le projet a donc pour objectif de continuer l'effort de caractérisation des contaminants organiques et inorganiques de ces sédiments, en couplant à la fois la connaissance des contaminants présents dans ces matrices ainsi que leurs niveaux. Du point de vue des polluants inorganiques, les quantités mesurées restent en accord avec les différentes données fournies par les nombreux observatoires situés dans la région Rhône-Alpes, exception faite du cadmium qui est présent à des teneurs jusqu'à dix fois plus importantes que ce qui est usuellement mesuré ailleurs dans la région. Concernant les molécules organiques, les PBDE sont retrouvés dans les sédiments à des teneurs identiques aux PCBs, et certains pesticides organochlorés aujourd'hui interdits, sont retrouvés à des teneurs pouvant atteindre jusqu'à 60 µg/kg MS.

### Objectifs du projet et mise en contexte :

---

Les sédiments sont riches en substances organiques ou inorganiques, héritées du drainage des sols du bassin versant ou piégées au sein même des cours d'eau lors de leur transit de l'amont vers l'aval. Certaines de ces substances sont naturellement introduites dans le milieu par les processus d'érosion et de biodégradation des sols. D'autres substances sont uniquement d'origine anthropique et ont été disséminées dans l'environnement au cours du temps à partir de sources ponctuelles ou diffuses. Nous avons poursuivi les premiers travaux entrepris sur les PCBs dans les sédiments du Rhône en exploitant les carottages sédimentaires obtenues dans le cadre de l'Observatoire de Sédiments du Rhône et le programme PCB-Axellera (Mourier *et al.*, 2014 ; Desmet *et al.*, 2012 ; Babut *et al.*, 2012). Notre projet a pour objectif de continuer l'effort de caractérisation des contaminants organiques et inorganiques de ces sédiments, en couplant à la fois la connaissance des contaminants présents dans ces matrices ainsi que leurs niveaux. Nous avons estimé la présence tant quantitative que qualitative de certaines molécules émergentes dans les sédiments comme certains éléments traces dont le mercure, et de substances médicamenteuses (ethinylestradiol, estradiol et estrone) et des retardateurs de flamme bromés que l'on retrouve dans de nombreux plastiques.

### Contacts :

---

Jean-Philippe BEDELL – LEHNA-IPE, UMR 5023, ENTPE, LYON 1  
[bedell@entpe.fr](mailto:bedell@entpe.fr)

## Méthodologies :

Les sédiments utilisés pendant nos travaux sont issus d'échantillons constitués dans le cadre de l'Observatoire de Sédiments du Rhône et du programme PCB-Axelera. Ces sites sont localisés sur d'anciens bras du fleuve (lônes), alimentés continuellement en dépôts sédimentaires par des connexions avec ce dernier. Ces lônes sont naturellement protégés des régimes hydriques fluctuant du Rhône, constituant de fait des sites de choix permettant d'avoir accès à un archivage plus complet des différents événements sédimentaires survenus par le passé. Ainsi, cinq sites ont été retenus, tous répartis de part et d'autre du Rhône. De l'amont à l'aval on retrouve : La Gravière des Etournels (ETL), La Morte (MTE), L'île du Beurre (BRE), Arras (ARS) et la lône de la Grange Ecrasée (GEC). La solution retenue a consisté à discriminer un certain nombre de tronçons dans les carottes, par rapport à leur granulométrie, aux teneurs en carbone organiques totaux mesurés et à la dynamique de répartition de certains autres contaminants hydrophobes déjà quantifiés auparavant (Mourier *et al.*, 2014). Ces trois indicateurs nous ont semblé pertinents pour sélectionner des échantillons potentiellement contaminés pour lesquels le niveau de pollution serait caractérisable. Ainsi, nous avons constitué à partir des cinq carottes prélevées le long du Rhône 23 échantillons représentatifs de périodes de dépôts ou « fenêtres temporelles ». Les dynamiques temporelles de contaminants hydrophobes tels que PCB ou dioxines et furanes, et l'analyse des facteurs de contrôle de ces dynamiques, ont bien montré l'intérêt et la représentativité de certains des sites choisis (Mourier *et al.*, 2014). Le protocole a été établi au LABERCA (Laboratoire d'étude des Résidus et Contaminants dans les Aliments, Nantes) et adapté après des essais préliminaires à l'analyse des sédiments de rivière. Il s'attache à identifier et à quantifier les polychlorobiphényles (PCBs), les polychlorodibenzo-dioxines et furanes (PCDDs/PCDFs), les polybromodiphényléthers (PBDEs), le décabromodiphényléther (DécaBDE) et quelques pesticides organochlorés. Après extraction (solide/liquide) et purification, la technique d'analyse utilisée est la chromatographie gazeuse haute résolution couplée à la spectrométrie de masse (GC-HR-MS, double focalisation Jéol-MS 700 D et MS 800 D). L'interprétation des résultats obtenus à la GC-HRMS s'appuie sur les critères définis dans la norme européenne NF EN 1948-3 (juin 2006) et sur les directives dédiées aux composés à quantifier (n°252/2012 et 2002/657/CE). Les polluants métalliques potentiellement retenus (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr, Hg, Fe) ont été analysés dans le matériau après minéralisation à l'eau régale par ICP-MS ou AES pour connaître leur contenu total. L'analyse statistique des résultats a été réalisée via le logiciel R®. La distribution de nos résultats par « sites » nous a amené à considérer l'analyse en composante principale (ACP) pour interpréter la significativité de la répartition des différents polluants selon une échelle spatiale ou temporelle. Les ACP ont été réalisées avec le package « ade4 ».

## Principaux résultats :

Les résultats de l'ACP mettent en évidence plusieurs groupes bien distincts structurant selon le cas l'axe 1 ou l'axe 2 (Figure 1). L'axe 1, qui explique 46% des variations observées est fortement structuré par les dépôts des molécules chlorées (pesticides organochlorés, PCB, dioxines et furanes). Parallèlement, les molécules bromées (PBDE et HBCD) et dans une moindre mesure le pp-DDT se retrouvent portées par l'axe 2 qui explique 15% des variations observées. Par projection, on remarque que la structure de l'axe 1 est particulièrement représentative d'une carotte, celle de la Grange Ecrasée (GEC) qui comprend beaucoup de polluants organochlorés. A contrario, les polluants bromés sont eux davantage distribués dans la carotte ARS tandis que l'île du Beurre (BER) présente des teneurs plutôt moyennes de tous ces éléments (au centre du plan). Enfin, les carottes des Etournels (ETL) et de la Morte (MTE) apparaissent particulièrement pauvres en contaminants organiques et plutôt riche en carbone organique. En effet, le carbone organique total (COT) tel qu'il est mesuré n'est pas du tout corrélé aux polluants organiques (Figure 1). Concernant les autres corrélations (Figure 1), on observe un fort coefficient de corrélation entre les différents isomères d'une même molécule.

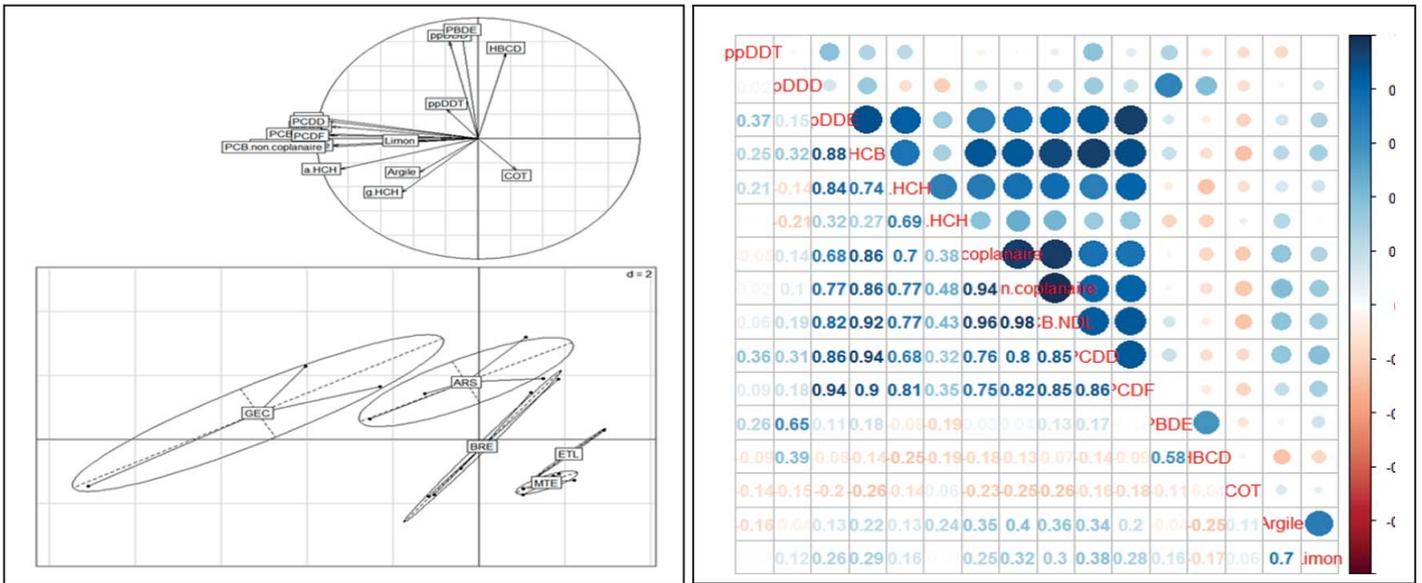


Figure 1 : Analyse en composante principale : synthèse des corrélations entre polluants organiques et ellipses de distributions à l'échelle du Rhône.

En effet, deux groupes distincts sont mis en évidence : le DDE, les PCB, les dioxines et les furanes qui se distinguent du DDT, du DDD et des retardateurs bromés de flamme. Pour conclure, on remarquera que la distribution des polluants organiques s'effectue selon un strict gradient amont-aval du Rhône : les carottes les plus contaminées sont placées à l'aval de la métropole lyonnaise (BRE, ARS et GEC) tandis que des contaminations moindres sont détectées dans les carottes situées en amont (ETL, MTE).

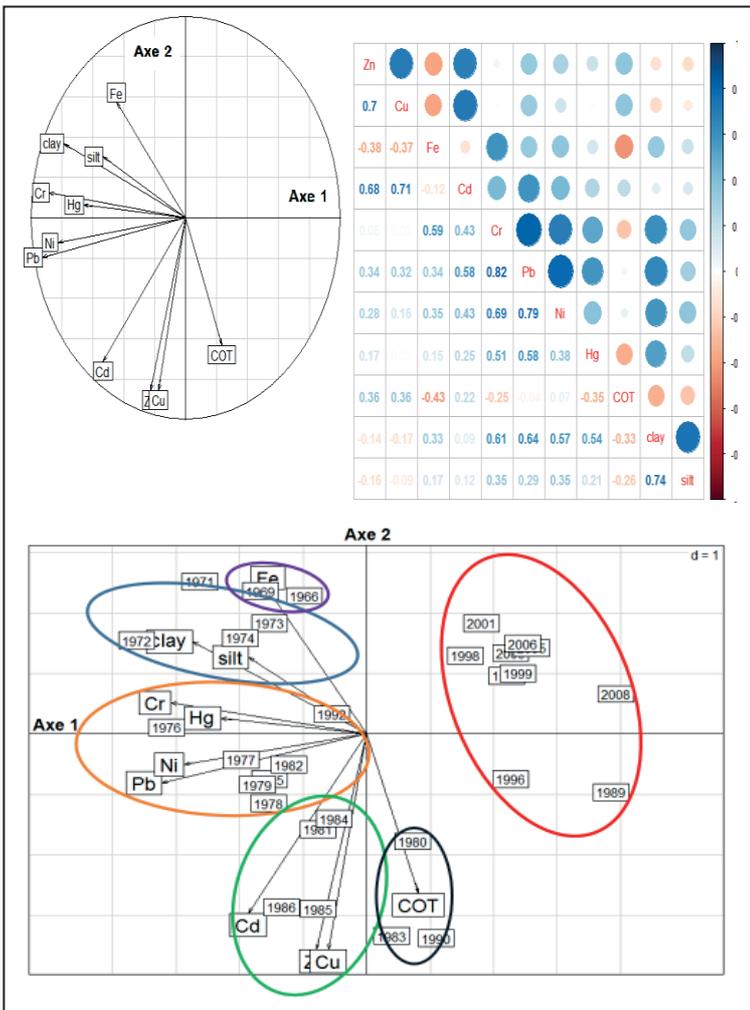


Figure 2 : Analyse par ACP : cercle des corrélations, projection des métaux par rapport aux composantes temporelles et matrice de corrélation.

Pour les polluants inorganiques, les résultats de l'ACP mettent en évidence plusieurs groupes bien distincts structurant selon le cas l'axe 1 ou l'axe 2 (Figure 2). Ainsi, le chrome, le nickel et le plomb apparaissent comme des éléments corrélés entre eux (coeff. Cr/Pb=0.82 ; Pb/Ni=0.79 ; Cr/Ni=0.69) dont la période de dépôt caractéristique serait située entre les années 1975 et 1982. Ces éléments structurent l'axe 1 qui explique à lui seul 40% des variations observées (Figure 2). Ce pourcentage trouve son explication dans la crue de 1978 (Mourier *et al.* 2014) qui serait la cause d'une telle structure de dépôt. La faible corrélation entre cet ensemble de métaux et les particules fines est une preuve supplémentaire (Figure 2). Un troisième groupe, structurant l'axe 2, correspondant aux dépôts de cadmium, de zinc et de cuivre (coeff. Zn/Cu=0.7 ; Zn/Cd=0.68 ; Cu/Cd=0.71). La période de temps correspondante comprend les années 1981 à 1986. On se situe alors en post-crue. Le fer et le COT sont anti-corrélés (Figure 2). Le fer quant à lui ce serait particulièrement déposé à la fin des années 1960.

## Perspectives :

---

A travers cette étude, nous avons pu quantifier le niveau de contamination de certains polluants organiques. Nous nous sommes ensuite attachés à dégager des tendances dans la répartition de ces différents contaminants en se référant à une échelle spatiale, le long du Rhône. Il ressort de cette étude que le Rhône est contaminé selon un gradient amont-aval, avec une augmentation importante des niveaux de contamination après la métropole Lyonnaise. Du point de vue des pesticides organochlorés, peu d'études ont été à ce jour réalisées dans les sédiments du Rhône et les supports de comparaison restent limités. Concernant les retardateurs bromés de flamme, l'étude confirme la présence à l'état de trace des PBB dans le Rhône et la prédominance des PBDE qui ont progressivement remplacé ces molécules pour atteindre des teneurs égales à celle des PCBs dans les sédiments. Enfin, nous avons observé des signatures chimiques propres à certains sites de l'étude, ce qui amène des perspectives d'approfondissement sur l'identification des sources à l'origine de ces différentes contaminations au niveau du site.

## Plus-value pour les praticiens :

---

Ces résultats et la méthodologie employée doivent permettre d'adapter la technique de curage en fonction de la portion du Rhône concernée. Ainsi la remise en suspension est certainement plus rapide et moins coûteuse pour les tronçons/épaisseurs qui sont les moins contaminées, alors qu'il faut considérer une excavation à la pelle pour les portions suspectées d'être plus contaminées. Ces portions suspectées peuvent être des zones où des hauteurs de sédiments sont suffisantes pour être comprise dans les fractions « fenêtres temporelles » par ailleurs caractérisées pendant notre étude.

## Références :

---

- Babut M, Lopes C, Pradelle S, Persat H, Badot P-M. 2012. BSAFs for freshwater fish and derivation of a sediment quality guideline for PCBs in the Rhone basin, France. *J Soils Sediment* 12, 241–251.
- Desmet, M., Mourier, B., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Roux, G., Persat, H., Lefèvre, I., Peretti, A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C., Babut, M., 2012. Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. *Sci. Total Environ.* 433, 189–197.
- Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Perrodin, Y., Roux, G., Bedell, J.P., Lefèvre, I., Babut, M., 2014. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). *Sci. Total Environ.* 476-477, 568–576.