

PORT AUTONOME DU HAVRE

SYNTHESE DES CONNAISSANCES

SUR L'ESTUAIRE DE LA SEINE

Partie 3 - CONTAMINATION CHIMIQUE

(Deuxième volet)

V. LOIZEAU



SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CONCEPTS DE BASE	3
I DEFINITIONS	3
II FACTEURS AFFECTANT LE DEVENIR DES CONTAMINANTS DANS LE MILIEU	4
II-1 LES FACTEURS D'ORDRE THERMODYNAMIQUE	4
II-2 LA CINETIQUE DES PROCESSUS	5
II-3 LES PARAMETRES DU MILIEU	7
1ère Partie : PROCESSUS DE TRANSFERT DES METAUX DANS LE MILIEU	10
I INTRODUCTION	10
II PROCESSUS GENERAUX	12
III LES METAUX DANS LA PHASE DISSOUE	14
III-1 LE FER DISSOUS	14
III-1-1 Evolution en fonction de la salinité	14
III-1-2 Rôle de la matière organique	15
III-1-3 Influence du pH	15
III-2 LE MANGANESE DISSOUS	16
III-2-1 Influence de la salinité	16
III-2-2 Influence du pH	16
III-2-3 Rôle des matière en suspension	16
III-3 LE CUIVRE DISSOUS	17
III-3-1 Relation avec la salinité et des variations saisonnières	17
III-3-2 Relation avec la matière organique	17
III-4 LE CADMIUM DISSOUS	17
III-4-1 Influence de la salinité	17
III-4-1 Influence de la matière organique	18
III-5 LE MERCURE DISSOUS	19
III-5-1 Influence du potentiel d'oxydo-réduction et du pH	19
III-5-2 Rôle de la matière organique	19
III-6 CONCLUSION	20
IV LES METAUX DANS LA PHASE PARTICULAIRE	20
IV-1 LE FER DANS LA PHASE PARTICULAIRE	20
IV-1-1 Relation avec le taux de MES	20
IV-1-2 Relation avec la matière organique	20
IV-2 LE MANGANESE DANS LA PHASE PARTICULAIRE	20
IV-2-1 Influence des paramètres physico-chimiques	21
IV-2-2 Influence de la composition du matériel en suspension	21
IV-3 LE CUIVRE DANS LA PHASE PARTICULAIRE	21
IV-3-1 Influence du pH	21
IV-3-2 Relation avec la composition du matériel en suspension	22
IV-4 LE CADMIUM DANS LA PHASE PARTICULAIRE	23
IV-4-1 Relation avec la composition du matériel particulaire	23
IV-4-2 Influence des paramètres physico-chimiques	24
IV-5 LE MERCURE DANS LA PHASE PARTICULAIRE	24
IV-6 CONCLUSION	24

V LES METAUX DANS LE SEDIMENT	25
V-1 LA NATURE DU SEDIMENT	25
V-1-1 Nature granulométrique	25
V-1-2 Le carbone organique particulaire	25
V-1-3 Les sulfures	26
V-2 CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES EAUX INTERSTITIELLES	26
V-2-1 Le pH et le Eh	26
V-2-2 Les composés azotés	26
V-2-3 Les composés phosphatés	27
V-2-4 Les processus d'advection - diffusion	27
V-3 LE FER ET LE MANGANESE DANS LE SEDIMENT	28
V-3-1 Influence des facteurs hydrodynamiques	28
V-3-2 Le potentiel d'oxydo-réduction	28
V-3-3 La matière organique	29
V-3-4 Les sels nutritifs	29
V-3-5 Partition du fer et du manganese dans la fraction matière organique	29
V-3-6 Partition du fer et du manganese dans la fraction carbonates et sulfures	30
V-3-7 Les enduits minéraux	30
V-3-8 La bioturbation	30
V-4 LE CADMIUM DANS LE SEDIMENT	30
V-4-1 Relation avec les sels nutritifs et la matière organique	31
V-4-2 Influence des oxydes de fer et de manganese	31
V-5 LE MERCURE DANS LE SEDIMENT	32
V-5-1 Le mercure total	33
V-5-2 Le méthyl-mercure	33
V-6 CONCLUSION	34
2eme Partie PROCESSUS DE TRANSFERT DES CONTAMINANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES DANS LE MILIEU	36
I INTRODUCTION	36
II GENERALITES	36
II-1 LES PRINCIPALES VOIES D'ENTREE DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT	36
II-2 COMPORTEMENT DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT	37
II-2-1 Adsorption sur les particules	38
II-2-2 Sédimentation et accumulation dans le sédiment	38
II-2-3 Dégradation physico-chimiques	40
II-2-4 Dégradation par les micro-organismes du sédiment	41
II-2-5 Transfert dans les système biologiques	42
III CONCLUSION	43
IV EXEMPLE DES PCB EN MILIEU ESTUARIEN	46
IV-1 INTRODUCTION	46
IV-2 SOLUBILITE AQUEUSE	46
IV-3 ADORPTION DES PCB AU MATERIEL PARTICULAIRE	47
IV-4 MOBILITE DES PCB, COMPORTEMENT DANS LE SEDIMENT	48

IV-5 VOIES DE DEGRADATION	50
IV-5-1 Dégradation photo-chimique	50
IV-5-2 Biodégradation	51
IV-6 ASSIMILATION PAR LES ORGANISMES VIVANTS	52
V EXEMPLE DU LINDANE EN MILIEU ESTUARIEN	55
V-1 INTRODUCTION	55
V-2 COMPORTEMENT EN MILIEU ESTUARIEN	55
V-2-1 Comportement dans la phase dissoute	56
V-2-2 Adsorption sur le matériel particulaire	56
V-2-3 Absorption et accumulation par les organismes vivants	56
V-2-4 Le lindane dans le sédiment	56
VI EXEMPLE DES HYDROCARBURES POLYAROMATIQUES	58
VI-1 INTRODUCTION	58
VI-2 ADSORPTION DES PAH SUR LE MATERIEL PARTICULAIRE	60
VI-2-1 Influence de paramètres caractéristiques des composés	61
VI-2-2 Influence des paramètres liés au milieu	62
VI-3 ASSIMILATION PAR LES ORGANISMES	63
3eme Partie : EVALUATION DE L'IMPACT DES CONTAMINANTS LORS DES OPERATIONS DE DRAGAGES	64
INTRODUCTION	64
I LA BIODISPONIBILITE DES CONTAMINANTS DANS LE SEDIMENT	64
I-1 PROPRIETES DU SEDIMENT CONTROLANT LA BIODISPONIBILITE DES CONTAMINANTS	64
I-2 PROPRIETES DES CONTAMINANTS AFFECTANT LA BIODISPONIBILITE ET LA BIOACCUMULATION	65
II CARACTERISTIQUES DES ORGANISMES QUI AFFECTENT LA BIODISPONIBILITE ET LA BIOACCUMULATION	66
III PRINCIPAUX TESTS UTILISES POUR CARACTERISER LES SEDIMENTS DRAGUES	67
III-1 ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES	68
III-2 LES TESTS D'ELUTION	68
III-3 ANALYSES CHIMIQUES SELECTIVES	69
III-4 EVALUATION DE LA TOXICITE DES MATERIAUX DRAGUES : UTILISATION DES BIO-ESSAIS ET DES TESTS DE BIOACCUMULATION	71
III-4-1 Les bio-essais sur la phase liquide et les MES	71
III-4-2 Les bio-essais sur le sédiment	73
III-4-3 Avantages et inconvénients des bio-essais	73
III-4-4 Les tests de bioaccumulation	74
IV EVALUATION DE L'IMPACT ECOLOGIQUE	75
IV-1 IMPACT PHYSIQUE	76
IV-2 IMPACT CHIMIQUE	76
IV-3 IMPACT BIOLOGIQUE	77
IV-3-1 Les effets biologiques du cadmium	77
IV-3-2 Les effets biologiques du mercure	79
IV-3-3 Les effets biologiques des PCB	80
V EXEMPLE D'UN DRAGAGE DANS LE PORT DE PEARL HARBOUR (Hawai) (HAVE et MILLER, 1983)	81

V-1 ETUDE DU SITE AVANT LE DEPOT	81
V-2 LES EFFETS IMMEDIATS DU DEPOT	82
V-3 LES EFFETS A LONG TERME	82
V-4 CONCLUSION	83
VI ETUDE GEOCHIMIQUE DES DEPOTS DE BOUES DE DRAGAGE DANS LA BAIE DE NEW-YORK (DAYAL <i>et al.</i>, 1986)	83
VI-1 VARIATIONS VERTICALES DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET EN MATIERE ORGANIQUE DANS LES SEDIMENTS DEPOSES	84
VI-2 CORRELATIONS ENTRE LES CONCENTRATIONS EN METAUX	86
VI-3 COMPARAISON DES TAUX D'ENRICHISSEMENT EN METAUX	86
VI-4 CONCLUSION	87
VII ACCUMULATION DE CONTAMINANTS DANS LES ORGANISMES A PARTIR DES DEPOTS DE BOUES DE DRAGAGE	87
VII-1 ASSIMILATION DES METAUX PAR LES INVERTEBRES BENTHIQUES	88
VII-2 EVOLUTION DE LA CONTAMINATION DES PCB DANS LES MOULES EXPOSES A DES DEPOTS DE BOUES DE DRAGAGE	88
VIII CONCLUSION	90
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	91
LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX	
ANNEXES	

INTRODUCTION

Le milieu marin est continuellement alimenté en matières organiques et minérales d'origine naturelle ou anthropique, apportées en solution, sous forme colloïdale ou particulaire. Ces matières, dont certaines contiennent des contaminants sont, dans l'ensemble, très rapidement incorporées aux sédiments par décantation, précipitation, ou adsorption. De ce fait, les sédiments estuariens et côtiers constituent le plus vaste dépôt de contaminants et une source importante de contamination potentielle pour le milieu marin (HORZEMPA et Di TORO, 1983). Il est donc nécessaire, pour gérer au mieux l'environnement côtier, de connaître le contenu en micropolluants des sédiments ainsi que les principaux processus qui régissent le "devenir" de ces contaminants dans le sédiment.

Les sédiments reflètent la qualité de l'eau et peuvent enregistrer les effets de l'activité humaine à l'échelle locale ou globale. C'est pourquoi le sédiment de surface et la datation des couches sédimentaires ont été utilisés avec succès dans l'inventaire, le suivi et la surveillance de la pollution par les métaux lourds ou les composés organiques de synthèse.

Cependant les contaminants ne sont pas nécessairement fixés de manière permanente au sédiment mais peuvent être recyclés par des processus biologiques ou chimiques, ces phénomènes pouvant avoir lieu dans la colonne d'eau et dans le sédiment.

La bioaccumulation et le transfert dans les chaînes trophiques peuvent être affectés par l'association de contaminants au sédiment. Les organismes benthiques, en particulier, sont directement en contact avec le sédiment et les niveaux de contamination du sédiment peuvent avoir un impact plus important sur la faune que la contamination de l'eau.

L'évaluation de la qualité du sédiment nécessite une bonne connaissance des facteurs suivants :

- (1) : l'accumulation dans les organismes et dans les sols,
- (2) : la concentration dans l'eau interstitielle,
- (3) : l'équilibre de partage solide/liquide
- (5) : les propriétés d'élution des composés individuels.

Ce rapport a pour principal objectif de présenter les différents aspects des échanges de contaminants entre l'eau et les différentes couches sédimentaires.

Les principaux processus affectant le cycle des contaminants dans un système aquatique sont présentés dans le tableau 1. On peut distinguer trois grandes classes de processus : les phénomènes chimiques (liés au polluant ou au milieu), les phénomènes biologiques et enfin les processus physiques. Il peut exister des interactions entre ces trois types de processus. Ainsi, dans le cas de la bioturbation, les phénomènes biologiques et chimiques sont étroitement liés, alors que, dans le cas de la photodégradation, ce sont les mécanismes physiques et chimiques qui entrent en jeu.

TABLEAU 1 : Processus influençant la mobilité des contaminants dans un système aquatique (FORSTNER, 1992)

	PHASE AQUEUSE	PHASE PARTICULAIRE
Processus chimiques	Dissolution Désorption Complexation	Précipitation Adsorption Complexation
Processus biologiques	Relargage Métabolisation Transformation	Assimilation Excrétion Filtration
Processus physiques	Advection Diffusion Photolyse	Adsorption Agrégation Sédimentation/resuspension

Dans un environnement dynamique comme les estuaires, l'évaluation des impacts des contaminants est particulièrement importante pour estimer les effets actuels et à venir de la contamination. Dans ces environnements dynamiques de nombreux processus agissent :

- Les processus mécaniques de haute énergie comme la remise en suspension des particules par l'action des vagues, la bioturbation ou les activités de dragage,
- les gradients chimiques de paramètres comme la salinité, le potentiel d'oxydo-réduction (redox), les valeurs de pH, et les concentrations de ligands organiques. Les variations de ces variables sont principalement induites par la dégradation de la matière organique,
- les variations temporelles, comme l'éclairement et la température, l'activité biologique, ou la succession de transformations métaboliques comme, par exemple, les processus de réduction du sédiment.

Ce rapport a pour principal objectif de présenter les différents aspects des échanges de contaminants entre l'eau, les sédiments et les organismes vivants.

Pour ce faire on rappellera tout d'abord un certain nombre de concepts et de définitions de base. On examinera ensuite les processus d'échange de métaux entre l'eau et les sédiments ; les exemples du fer, du manganèse, du cadmium et du mercure seront plus spécifiquement traités. Dans une seconde partie, on abordera les échanges des micropolluants organiques entre l'eau et le sédiment avec une attention particulière au cas des PCB, du lindane et des PAH

Enfin dans une dernière partie, nous essaierons d'évaluer les impacts du dragage et du dépôt des boues de dragage sur la remobilisation des contaminants dans le sédiment. Dans cette partie nous considérerons le cas de la Baie de Seine.

Vrai
p2

CONCEPTS DE BASE

Avant d'aborder l'examen des facteurs qui affectent le devenir des contaminants dans le milieu, il est utile de rappeler un certain nombre de définitions concernant les principaux processus.

I DEFINITIONS

* **L'adsorption** : Selon FORSTNER et WITTMAN (1981) tout matériel possédant une surface externe importante est capable d'accumuler des métaux sous forme ioniques à l'interface solide-liquide ; ce processus est lié aux forces intermoléculaires : l'adsorption.

L'adsorption fait l'objet d'approches chimiques et physiques. Dans l'approche chimique, le métal réagit avec les entités présentes à la surface des particules : échanges ioniques et liaisons de coordination. Dans l'approche physique le métal réagit aux interactions électrostatiques avec la surface du support particulaire.

FORSTNER et SALOMONS (1983) montrent que, dans les eaux naturelles, deux phénomènes sont en compétition : d'une part l'adsorption et d'autre part la complexation des métaux traces à partir de différentes liaisons organiques et inorganiques présentes dans la phase dissoute.

* **La désorption** correspond au phénomène inverse de l'adsorption : le contaminant se détache de son substrat pour être relargué dans l'eau sous forme dissoute.

* **La précipitation** : l'interaction d'une grande variété de facteurs (variations du pH, du potentiel redox (Eh) et de la salinité) détermine la solubilité ou la précipitation des métaux ; par exemple, le fer et le manganèse ont tendance à précipiter en milieu marin et à former des dépôts sous forme d'enduits minéraux à la surface des particules.

* **L'absorption** correspond à l'assimilation d'un composé par un organisme. Contrairement à l'adsorption, c'est un phénomène actif.

* **La floculation** recouvre un ensemble de processus physiques et chimiques conduisant à la formation de colloïdes neutres. L'amorce du processus est déclenchée par la présence de sels, ce phénomène jouant un rôle important au cours du mélange estuarien.

* **La bioaccumulation** correspond à l'assimilation d'un polluant par un organisme par différentes voies qui incluent l'ingestion, la respiration et l'absorption cutanée. La bioaccumulation est un terme général qui comprend deux concepts additionnels : la bioconcentration et la bioamplification.

* **La bioconcentration** fait référence à l'assimilation d'un polluant par un organisme à partir de l'eau uniquement.

* **La bioamplification** correspond à l'augmentation de la concentration d'un polluant à travers les différents échelons d'une chaîne trophique, ce phénomène résultant du transfert des contaminants par la nourriture.

La bioaccumulation dépend de la biodisponibilité, c'est-à-dire la disponibilité d'un polluant dans l'environnement pour permettre l'assimilation par un organisme. Par exemple, un contaminant qui est fortement adsorbé à des particules de sédiment peut ne pas être disponible aux organismes exposés à ce sédiment. D'un autre côté, la perturbation physique du sédiment, comme la remise en suspension, peut augmenter le phénomène de désorption des polluants et ainsi accroître la biodisponibilité de ce contaminant pour les organismes vivant dans la colonne d'eau.

II FACTEURS AFFECTANT LE DEVENIR DES CONTAMINANTS DANS LE MILIEU

Les principaux facteurs agissant sur le devenir des contaminants dans le milieu dépendent des contaminants et des conditions du milieu.

II-1 LES FACTEURS D'ORDRE THERMODYNAMIQUE

Afin de mieux comprendre la mobilité d'un polluant dans son environnement, on peut considérer qu'un écosystème est composé de plusieurs phases ou compartiments. L'écosystème aquatique par exemple, peut être divisé en plusieurs compartiments : l'eau, le sédiment, et le biotope. Un polluant "circulera" à travers ces différents compartiments et présentera une certaine affinité pour chacun d'entre eux. L'affinité d'un polluant pour un compartiment correspond à sa tendance à rester ou à s'échapper de ce compartiment.

La fugacité est la mesure de cette tendance ; elle s'exprime en unité de pression. La fugacité peut être comparée à la température : ainsi la chaleur diffuse toujours des hautes températures vers les basses températures ; "une masse" (comme celle d'un polluant) diffuse des hautes aux faibles fugacités. La diffusion continue d'un compartiment à un autre tend vers un équilibre, et la fugacité des deux compartiments devient la même. Ceci n'implique pas nécessairement que la masse (ou concentration) du polluant soit identique dans les deux compartiments.

A de faibles concentrations d'un contaminant dans l'environnement, la fugacité et la concentration sont reliées par une relation linéaire (MACKAY, 1980) :

$$C = Z.f$$

C : concentration d'un polluant dans un compartiment,

f : fugacité d'un polluant dans ce compartiment,

Z : constante de capacité de fugacité d'un milieu.

La distribution d'un polluant entre deux compartiments ou phases est représentée comme un partage. Le coefficient de partage, définit la distribution des composés entre les deux phases. On peut ainsi avoir le coefficient de partage K_D d'un contaminant entre l'eau (phase dissoute) et les matières en suspension (phase particulaire). Le K_D s'exprime alors :

$$K_D = \frac{C_P}{C_E}$$

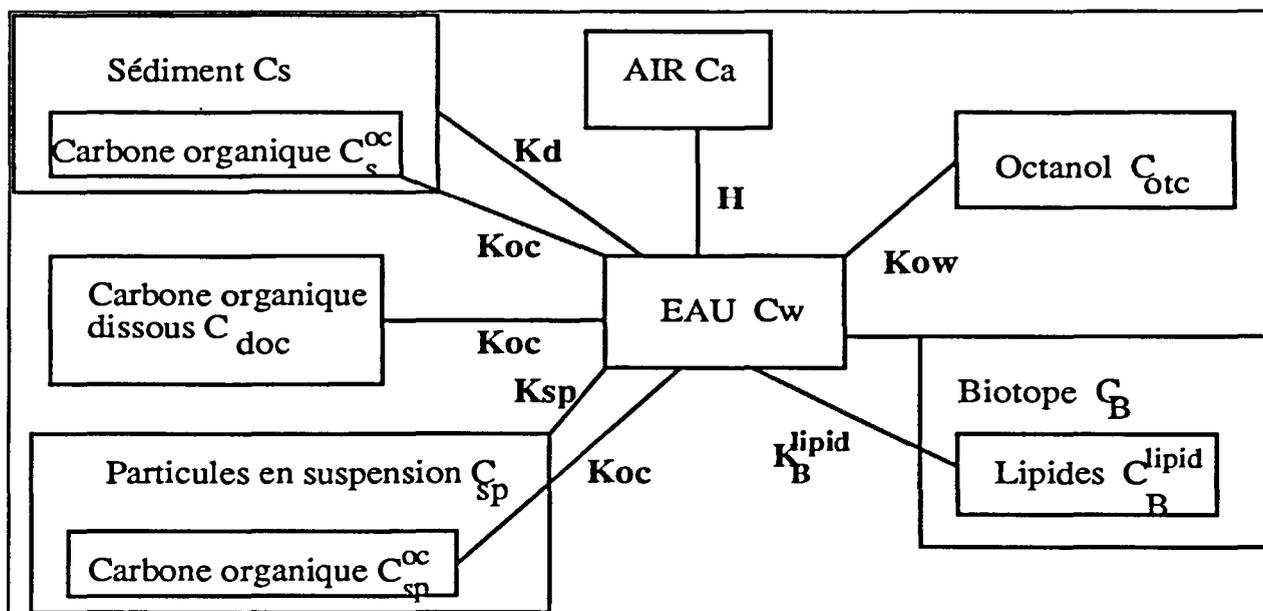
C_P et C_E désignant respectivement les concentrations dans l'eau et dans les particules.

Les coefficients de partages sont des grandeurs physiques et/ou expérimentales. Plusieurs exemples de coefficients de partage sont couramment utilisés pour décrire le devenir des contaminants dans l'environnement :

- K_{ow} : Coefficient de partage octanol-eau *rapports*
- K_{oc} : Coefficient de partage sédiment-eau, corrigé par la fraction de carbone organique
- K_B : Coefficient de partage organisme-eau (facteur de bioconcentration)
- H : Coefficient de partage air-eau (constante de la loi de Henry)
- K_{sp} : Coefficient de partage matière en suspension-eau
- K_d : Coefficient de partage sédiment-eau
- K_B^{lipid} : Coefficient de partage fraction lipidique des organismes-eau

La figure 1 illustre les relations entre les concentrations d'un polluant dans l'eau et les concentrations dans les autres compartiments, par l'intermédiaire des coefficients de partage. Chaque compartiment a une concentration en polluants (C_w , C_a , C_{oct} , C_B , C_B^{lipid} , C_{sp} , C_{sp}^{oc} , C_{doc} , C_s^{oc} , C_s) reliée à celle de l'eau par les coefficients de partage (H , S , K_{ow} , K_B , K_B^{lipid} , K_{oc} , K_{sp} , K_d).

FIGURE 1 : Relations entre la concentration d'un polluant dans l'eau et celles dans d'autres compartiments



La fugacité et le partage à l'équilibre sont des constantes d'ordre thermodynamique ; ils permettent d'évaluer les quantités de polluants dans un compartiment mais ne donnent aucune indication sur les vitesses de transfert.

II-2 LA CINETIQUE DES PROCESSUS

Les principaux processus qui régissent le transfert d'un polluant dans l'environnement aquatique incluent la désorption des polluants par le sédiment, l'assimilation d'un polluant à partir de l'eau ou de la nourriture, la métabolisation par les organismes, et l'excrétion. La

biodegradation

cinétique de ces différents processus est affectée par plusieurs propriétés dépendant du polluant lui-même ; il s'agit de l'hydrophobicité, de la solubilité dans l'eau, de la stabilité, du caractère ionisable et de la configuration spatiale de la molécule.

La solubilité est une propriété fondamentale d'un composé chimique. Les contaminants organiques neutres présentent une très faible solubilité dans l'eau ; les métaux lourds comme le cadmium, le mercure et le plomb peuvent présenter des formes ionisables qui sont solubles dans l'eau mais ces composés s'attachent aussi aux tissus lipidiques et à la matière organique morte.

L'hydrophobicité est une caractéristique des composés organiques neutres (apolaire, non ionique). Ces composés, peu solubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques apolaires ont tendance à s'adsorber sur des surfaces organiques (sédiment et MES), à se diluer dans les lipides ou dans d'autres solvants organiques, et à s'associer à d'autres molécules neutres. Les composés les plus hydrophobes ne présentent pas de fonctions à caractère polaire. Dans une même classe de composés (même groupement fonctionnel), le caractère hydrophobe augmente avec le poids moléculaire. L'hydrophobicité est inversement proportionnelle à la solubilité. Le degré d'hydrophobicité d'un polluant peut être décrit par le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}).

Les cinétiques d'adsorption et de désorption des contaminants organiques neutres dépendent essentiellement de la granulométrie, de la fraction de carbone organique du sédiment et de la relative hydrophobicité des composés. Pour les métaux, ces vitesses sont largement dépendantes du pH et du potentiel Red/Ox.

L'adsorption/désorption de contaminants hydrophobes dans le sédiment se présente en deux étapes :

- La première, cinétique rapide, est réalisée en quelques minutes et correspond à environ 10 à 60 % de la capacité de "sorption." du sédiment.

- La seconde, cinétique plus lente (résistante), est réalisée sur une échelle de temps allant de la journée à quelques semaines (expériences menées en laboratoire ; KARICKHOFF et MORRIS, 1985). Les composés hautement hydrophobes peuvent requérir plus d'une année pour être totalement désorbés du sédiment.

Les cinétiques de désorption sont particulièrement intéressantes pour l'étude de la biodisponibilité de contaminants dans le sédiment (FORSTNER, 1994).

La stabilité d'un contaminant fait référence à sa résistance à la dégradation. Les polluants dégradables sont plus facilement éliminés par les organismes et donc non accumulés. Il s'agit, par exemple, des insecticides organophosphorés comme le parathion et le malathion ainsi que les PAH dans les poissons (CLARKE et MC FARLAND, 1991).

En général, les composés fortement chlorés, comme les PCB, ne sont pas facilement métabolisables ; il en est de même des insecticides organochlorés comme le DDT, les dioxines et les dibenzofuranes. La présence de fonctions acide carboxylique, hydroxyl, phénol, tend à augmenter la solubilité de cette molécule la rendant plus dégradable.

Les métaux sont considérés comme stables puisque ce sont des éléments naturels. Toutefois, les métaux traces peuvent se présenter sous différentes formes, celles-ci ayant une biodisponibilité très variable. Les métaux sous forme cristalline ou minérale sont très stables mais peu biodisponibles. Par contre, les métaux peuvent former des complexes (complexe organo métallique) qui sont beaucoup plus disponibles.

Le caractère ionisable correspond à la capacité d'un composé à former des ions en solution. Les composés organiques neutres ne sont pas ionisables. Les métaux les plus "disponibles" sont généralement sous forme ionique.

La configuration spatiale d'une molécule (stéréochimie) joue aussi un rôle dans la cinétique des processus. Les molécules planes sont en général plus facilement associées à la matière organique que les molécules globulaires, ceci pour un même poids moléculaire. Les molécules planes comme les PAH, les dioxines, et certains congénères de PCB (sans chlore en position ortho) tendent à être plus solubles dans les lipides que les molécules globulaires (McFARLAND AND CLARKE, 1989).

Par ailleurs, les "grosses" molécules peuvent ne pas passer les membranes biologiques et donc être difficilement bioaccumulées (OPPERHUIZEN *et al.*, 1985).

II-3 LES PARAMETRES DU MILIEU

Un nombre important de facteurs du milieu relatifs au sédiment et à l'eau influence le devenir des polluants dans l'environnement aquatique. Parmi ces différents facteurs citons :

- le pH,
- le potentiel redox,
- la fraction de carbone organique du sédiment,
- la granulométrie du sédiment,
- la charge en MES,
- les effets des interactions entre particules,
- le carbone organique dissous,
- la dureté de l'eau,
- la salinité.

Ces différents facteurs affectent plus les concentrations de polluants dans les compartiments que les vitesses de transfert entre compartiments. Certains facteurs influencent plus particulièrement les métaux et d'autres plus particulièrement les contaminants organiques neutres.

Le pH et le potentiel d'oxydation - réduction (Eh), peuvent avoir une importance considérable sur le contrôle des réactions chimiques dans un environnement aquatique. Eh et pH ont une large influence sur la biodisponibilité et la bioaccumulation des métaux, mais peu d'effet sur les contaminants organiques neutres.

D'une manière générale, l'eau est plutôt oxydante (Eh compris entre 300 et 600 mV) et présente un pH compris entre 5,0 et 8,5. Le sédiment est en général réducteur (Eh compris entre 100 et 300 mV) et présente un pH relativement neutre ($6,5 < \text{pH} < 7,5$). La combinaison de conditions oxydantes et d'un faible pH (dans l'eau et la surface du sédiment) favorise la présence des métaux à l'état d'ions en solution et tend à augmenter leur biodisponibilité. Ces circonstances favorisent également la précipitation d'oxyde hydrique de manganèse ou de fer, suivie, éventuellement, par une coprécipitation de métaux solubles.

Dans des conditions réductrices, les métaux sont généralement présents sous forme de sulfites insolubles, qui ont tendance à être accumulés dans les sédiments. Les métaux traces, qui sont alors associés au sédiment sont présents sous forme d'ions, de complexes ou de précipités.

La concentration dans l'eau des ions libres est régulée par la solubilité des précipités et dépend des conditions de pH et de potentiel redox (et réciproquement).

La fraction de carbone organique dans le sédiment (COT) représente le principal compartiment de stockage des contaminants organiques neutres dans le sédiment. Le COT est principalement constitué de matériel humique avec lequel les contaminants organiques neutres peuvent être associés.

La matière organique du sédiment peut être considérée comme un solvant organique qui entre en compétition avec les lipides des organismes vivants pour stocker les contaminants organiques neutres qui sont présents.

Les métaux sont également associés au COT, par liaisons actives entre les différentes fonctions et par équilibre passif. Les métaux sont affectés par des interactions complexes qui sont liées aux taux de matières organiques et aux variations de pH et de Eh.

La granulométrie du sédiment influence l'adsorption des métaux et des contaminants organiques. Quand la taille des particules diminue, la surface de ces particules par unité de masse augmente. L'augmentation de la surface entraîne un accroissement des sites présentant une charge négative sur lesquels les cations peuvent se fixer, favorisant ainsi l'adsorption des métaux. L'augmentation de la surface des particules entraîne également un accroissement du nombre de sites de fixation pour les polluants organiques par liaison de Van der Waals. Les particules de sédiment sont "enduites" de matière organique et, dans la majorité des cas, le carbone organique est associé aux particules fines. Pour ces raisons, les polluants dans le sédiment sont principalement associés aux particules fines, et un sédiment très sableux tend, en terme de contamination chimique, à être plus propre qu'un sédiment vaseux. Les organismes benthiques qui vivent dans les sédiments fins et/ou s'en nourrissent sont potentiellement les organismes susceptibles d'être contaminés (FRANK *et al.*, 1986).

Les opérations de dragage et de dépôts des boues draguées, qui entraînent des remises en suspension, augmentent la concentration en contaminants chimiques dans la colonne d'eau. Cette augmentation n'est pas une simple fonction linéaire de la masse de sédiment remise en suspension parce que les contaminants sont préférentiellement adsorbés sur la matière organique et les particules fines plus facilement remises en suspension. Toutefois, quand la fugacité d'un contaminant sur les MES est moins importante que celle sur l'eau, la matière organique des MES peut agir comme un "puits" de métaux et de contaminants organiques à partir de l'eau (REILLY and BELLIS, 1983).

La colonne d'eau d'un environnement aquatique contient des organismes vivants et des substances détritiques. Ces substances détritiques présentent une gamme de taille variable allant des matières en suspension, aux colloïdes (particules filtrables) et à la matière dissoute (particules moléculaires). Dans l'eau de mer, la présence de cations divalents de magnésium et de calcium (Hg^{++} et Ca^{++}) peut avoir une influence sur les MES, les colloïdes, et la matière organique dissoute en favorisant la floculation et la sédimentation. Dans ces conditions, les acides organiques à faible poids moléculaire peuvent précipiter avec les métaux pour former des complexes, et les éléments traces peuvent coprecipiter avec les floculats (LINDBERG and HARRISS, 1977 ; LUTHER *et al.*, 1986).

Dans plusieurs cas, la fugacité favorise la désorption. Les métaux tels que le plomb et le mercure, qui sont associés aux particules, deviennent plus biodisponibles (BROWN, 1981 ; EATON *et al.*, 1983 ; RICE and WHITE, 1987).

Par ailleurs, il semblerait que la désorption de contaminants à partir des MES augmente avec la concentration en contaminant de ces MES. Ces effets d'interaction entre particules peuvent être dus à l'augmentation de la cohésion des MES qui auront tendance à relarguer les contaminants faiblement adsorbés (MACKAY and POWERS, 1987).

Dans les sédiments "stables" où les particules ne sont pas remises en suspension, les coefficients de partage sont constants et le Koc décrit la distribution à l'équilibre des contaminants hydrophobes dans l'eau interstitielle (Di TORO *et al.*, 1990). Cependant, dans les MES où les particules sont largement organiques, le Kow décrit mieux le partage des contaminants organiques entre l'eau et les MES. MACKAY et POWERS (1987) suggèrent que seulement 40 % de la masse de matière organique dans le sédiment est disponible pour les échanges avec l'eau interstitielle. Ceci laisse penser que le Koc ne représente que 40 % du Kow pour les contaminants organiques neutres.

Dans l'environnement aquatique, la **matière organique dissoute (COD)** est composée principalement de substances humiques qui sont produites par la dégradation des plantes. Les acides humiques et fulviques représentent 40 à 80 % du COD. Les acides organiques sont sous forme de complexe colloïdal et subcolloïdal ; ce sont des composés qui contiennent un grand nombre de groupes fonctionnels (phénol, hydroxyl, acide carboxylique) et de grandes chaînes alkyl. Ces groupes fonctionnels présentent des sites privilégiés pour les métaux, tandis que les chaînes alkyl présentent des sites d'adsorption pour les contaminants hydrophobes (CARLBERG *et al.*, 1986).

La salinité a des effets complexes sur les contaminants. La salinité influence les processus physico-chimiques comme la désorption et la solubilité, ainsi que les processus physiologiques (osmorégulation, perméabilité des membranes etc...).

L'augmentation de la salinité entraîne une diminution de la solubilité dans l'eau des contaminants organiques neutres et diminue la concentration en carbone organique dissous (CLARKE et MCFARLAND, 1991).

1^{ère} partie : PROCESSUS DE TRANSFERTS DES METAUX DANS LE MILIEU

I INTRODUCTION

Les métaux sont des constituants naturels de l'eau et des sédiments. Toutefois, depuis le début de l'ère industrielle la contamination totale des métaux est en augmentation. FORSTNER et MULLER (1973) ont défini l'Index Relatif de Pollution Potentielle (IRPP) de manière à évaluer, dans le milieu, la part naturelle et la part due à aux pollutions. Ainsi, le IRPP du plomb, du mercure, du cuivre, du cadmium et du zinc sont particulièrement élevés : 10 à 30 fois plus forts que ceux du fer et du manganèse.

Le tableau 2 présente les échelles de perturbation, les mécanismes entrant en jeu et les principaux compartiments touchés par la contamination.

TABLEAU 2 : Perturbation et cycles géochimiques des métaux (ANDREA *et al.*, 1984)

Eléments	Echelle de perturbation			Compartiments cibles	Mécanismes de mobilisation
	Global	Régional	Local		
Plomb	+	+	+	Glace, sédiment	Volatilisation
Aluminium	-	+	-	Eau, sédiment	Solubilisation
Chrome	-	-	+	Eau, sédiment	Solubilisation
Mercure	(-)	+	+	Poissons, sédiment	Alkylation
Cadmium	(-)	+	+	Sédiment	Solubilisation

Les métaux traces sont transportés par les fleuves sous forme dissoute, colloïdale et particulaire. La répartition d'un métal entre ces différentes formes est susceptible d'être grandement modifiée dans les zones de fort gradient des propriétés physico-chimiques que constituent les estuaires. Par ailleurs, une modification de la nature des espèces métalliques peut avoir une grande importance sur leur répartition dans le milieu (DUINKER, 1980). Ainsi, le devenir et le flux des métaux traces à l'océan sont pour une large part déterminés par la mise en jeu de processus biogéochimiques localisés.

La forme physico-chimique des métaux est souvent dictée par la nature du milieu dans lequel ils se trouvent. L'acidité, la teneur en oxygène dissous, la salinité, la teneur en matière organique et en matière en suspension gouvernent les changements des degrés d'oxydation, les phénomènes de précipitation, de complexation, ou d'adsorption/désorption. Suivant leur forme physico-chimique, les métaux vont se déposer sur les fonds marins où ils peuvent être stockés et y subir de nouvelles transformations suivant la nature du sédiment. A plus long terme, les métaux peuvent se retrouver enfouis dans des couches de sédiments apportées par les fleuves. Cependant, une fraction (difficilement estimable), peut être utilisée par les premiers éléments des chaînes biologiques marines comme les bactéries associées au sédiment, ou d'autres micro-organismes. Ces métaux ne pourront être adsorbés que s'ils se trouvent sous une forme, physico-chimique ou biologique, favorisant leur fixation sur la cellule. Une fois fixés par les

micro-organismes, les métaux deviennent alors beaucoup plus assimilables par les niveaux supérieurs des chaînes alimentaires.

Quelles que soient leur origine (naturelle ou anthropique), leur voie d'accès à la mer, et la forme chimique sous laquelle ils sont rejetés, les métaux sont soumis, dès leur entrée en milieu marin, à un ensemble de conditions physico-chimiques qui les répartissent rapidement dans différents compartiments : l'eau, les sédiments, la micro-couche de surface et les organismes vivants.

L'accumulation des métaux dans les sédiments est la conséquence directe de la conjonction entre la capacité d'adsorption élevée des minéraux finement dispersés comme les argiles et les carbonates, et la charge électrique des ions métalliques (généralement cationique). La littérature abonde en données qui démontrent le rôle de piège que jouent les matières en suspension d'origine tellurique dans l'accumulation des métaux dans les sédiments marins.

Dans chacun des compartiments, les métaux lourds vont subir divers changements d'état, liés à deux facteurs essentiels : les conditions physico-chimiques locales et l'activité métabolique des organismes vivants.

Le caractère oxydant, alcalin et fortement salin de l'eau de mer ne permet que la présence de certaines formes inorganiques des métaux : HgOCl , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} pour le mercure ; Cd^{++} (2% au plus), CdCl^+ , CdCl_2 et CdCl_3^- pour le cadmium ; Pb^{++} (10% au plus), PbOH^+ , PbCl^+ pour le plomb par exemple (MERICAM et ASTRUC, 1979 ; BATLEY et FLORENCE, 1976).

Dans les sédiments, par contre, le potentiel d'oxydo-réduction devient prépondérant : certaines formes peu solubles, voire insolubles, peuvent bloquer le déplacement des ions métalliques ; c'est en particulier le cas des sulfures, dans les dépôts anaérobies fortement réducteurs ou dans certaines eaux stratifiées stagnantes (GAUTHIER *et al.*, 1983).

Outre ces formes minérales, on trouve, dans le milieu marin des composés organo-métalliques (MANTOURA, 1981). Leur origine peut être tellurique : c'est le cas pour le tétraéthyle de plomb ou les alkyl-mercure par exemple. Dans la majorité des cas, elle est cependant endogène : il s'agit alors de molécules biogéniques, issues du métabolisme microbien. On sait également que les ions métalliques ont une affinité particulière pour de nombreux types de ligands organiques naturellement présents dans l'eau de mer, comme les acides fulviques et humiques, dont l'origine est essentiellement végétale, ou certaines fractions d'hydrocarbures polluants (GAUTHIER *et al.*, 1983).

II PROCESSUS GENERAUX

Le devenir et les flux de métaux traces en milieu marin sont pour une large part déterminés par les processus biogéochimiques estuariens. On peut considérer que les principaux processus agissant sur les métaux traces sont les suivants :

- adsorption / désorption,
- précipitation / dissolution,
- floculation - coagulation / stabilisation des colloïdes,
- intégration dans les cycles biologiques.

honnêtement ?

Dans un environnement donné, chaque élément métallique réagit aux variations des conditions de milieu en fonction de ses propriétés chimiques propres. La répartition entre les formes dissoutes et particulaires est en général particulièrement sensible aux variations de salinité et de pH et, dans certains cas, à celles du potentiel d'oxydo-réduction. On peut donc s'attendre à des variations importantes de la distribution des éléments les plus réactifs dans les zones estuariennes et côtières.

Le cycle biogéochimique d'un métal particulaire peut se révéler spécialement important à cause de son influence sur les autres. Le cas du fer, et dans une moindre mesure celui du manganèse, est à cet égard exemplaire, sa floculation avec la matière organique semblant avoir des conséquences sur la distribution d'autres métaux (SHOLKOVITZ, 1976).

Le fer et le manganèse sont particulièrement sensibles aux variations des propriétés oxydoréductrices du milieu. Il n'est pas rare que, dans les milieux estuariens, la colonne d'eau soit déficitaire en oxygène dissous et que, dans les sédiments de surface, des conditions anoxiques existent. A l'état réduit, le fer (II) et le manganèse (II) sont assez solubles, par contre en milieu oxygène le fer (III) et le manganèse (IV) tendent à précipiter et à s'adsorber. Les oxydes et oxyhydroxydes fraîchement formés ont des capacités d'adsorption très élevées à l'égard des autres éléments traces. Ainsi, le coefficient de distribution entre le dioxyde de manganèse fraîchement précipité et la solution est beaucoup plus important pour les métaux traces que pour les éléments alcalins, ce qui permet leur adsorption même en présence de fortes concentrations d'alcalins (DUINKER, 1980). BALISTRIER et MURRAY (1986) ont également observé que l'adsorption de certains métaux traces sur les sédiments est accrue en présence de manganèse. Il convient également de souligner que l'intervention de facteurs biologiques dans les réactions d'oxydoréduction paraît très importante : ainsi, dans un milieu suboxygène, l'oxydation du manganèse (II) est catalysée par les bactéries (EMERSON *et al.*, 1982)

L'activité biologique dans le milieu marin influence aussi le comportement de certains métaux. Les organismes aquatiques en général sont capables d'accumuler certains métaux traces et, de ce fait, le cycle de ces éléments peut être étroitement lié à celui des peuplements phytoplanctoniques, ce qui a été effectivement observé en milieu océanique pour le cuivre, le zinc, le nickel et le cadmium en particulier (BOYLE et HUESTED, 1983 ; DANIELSON et WESTERLUND, 1983).

En milieu estuarien, la matière organique joue également un rôle spécifique : d'une part, elle intervient directement dans des réactions chimiques et, d'autre part, elle peut, lors de son évolution, modifier les propriétés du milieu. L'origine de la matière organique dissoute et particulaire présente dans l'eau fluviale est soit autochtone (production primaire principalement) soit allochtone (lessivage du sol du bassin versant). Il faut aussi prendre en compte les apports anthropiques provenant des rejets industriels et urbains. La composition de

l'ensemble de cette matière organique demeure encore, dans une large proportion, mal connue même en ce qui concerne les composés les plus réactifs. Cependant, dans les milieux aquatiques naturels, notamment fluviaux et estuariens, la matière organique a une influence déterminante sur le comportement de certains métaux traces. A l'état dissous, son affinité à l'égard des éléments de transition est suffisamment forte pour que, même à faible concentration, les complexes demeurent stables à salinité élevées (MANTOURA, 1981). La capacité complexante des eaux naturelles, qui est une mesure globale du pouvoir complexant envers un élément métallique de transition particulier (en général le cuivre (II)), devient actuellement un paramètre fréquemment mesuré dans les études d'environnement (MACKEY, 1983 ; VAN DER BERG, 1984). A l'état particulaire, la matière organique possède des propriétés interfaciales (capacité d'échanges d'ions et surface spécifique) qui lui confèrent une capacité d'adsorption élevée.

Au cours des dix dernières années, de nombreux auteurs ont montré l'existence de processus particuliers agissant sur le devenir des métaux en milieu estuarien :

- Processus de floculation et leurs effets sur la mobilisation des métaux traces (SHOLKOVITZ *et al.*, 1981),
- Processus de relargage et/ou d'accumulation des métaux par le sédiment (SALOMONS, 1980),
- Processus biogéochimiques avec la dégradation de la matière organique et l'assimilation biologique des métaux (WANGERSKY, 1986).

De nombreuses études ont également été réalisées sur l'équilibre adsorption/désorption et surtout sur les facteurs susceptibles d'influencer cet équilibre : pH, salinité, turbidité, ... Ainsi, DUINKER *et al.*, (1982), SALOMONS et EYSINK (1981), ZWOLSMAN et VAN ECK, (1993), WOLLAST (1986) ont étudié l'estuaire de la rivière de l'Escaut ; WINDOM *et al.*, (1988), CHURCH (1986), ont étudié les estuaires de l'est des Etats-Unis et ELBAZ-POULICHET *et al.* (1987), des estuaires français et chinois. Le zinc, le cuivre et le cadmium sont des exemples de métaux, dont les concentrations dans l'eau augmentent avec la salinité. Par contre, le nickel, le manganèse, et le cuivre montrent des concentrations plus faibles dans l'eau pour des salinités élevées. DUINKER *et al.*, (1982) ont montré un net enrichissement des teneurs en manganèse dans les particules pour des salinités élevées, avec une précipitation du manganèse dissous, aux endroits où l'on observe de hautes valeurs de pH et une saturation en oxygène.

Dans la suite de ce rapport, nous allons aborder de manière plus détaillée les principaux mécanismes et facteurs qui régissent le transfert des métaux en milieu estuarien. La possibilité de déterminer le flux de micro-polluants métalliques dans un système aquatique dépend de l'identification des différentes phases qui servent de réservoir potentiel pour les substances chimiques. On peut considérer trois phases essentielles :

- phase soluble (eau et matières solubles),
- phase particulaire (sédiments en suspension et de fond),
- phase biologique (faune et flore).

Dans les paragraphes suivants, nous décrirons successivement la répartition des métaux dans chacun de ces compartiments en distinguant les principaux facteurs et mécanismes qui influencent cette répartition.

Etant donné le nombre important de métaux traces que l'on retrouve en milieu estuarien, nous avons choisi de traiter cette partie à travers cinq exemples : le fer, le manganèse, le cuivre, le cadmium et le mercure.

Fer et manganèse sont des métaux particulièrement présents au niveau de l'estuaire de Seine ; ils proviennent principalement des rejets de l'industrie du dioxyde de titane (usine de Thann et Mulhouse). Par ailleurs, le cycle biogéochimique de ces deux métaux peut se révéler particulièrement important à cause de son influence sur les autres métaux. Le cas du fer est à cet égard exemplaire, sa floculation avec la matière organique semblant avoir des conséquences notables sur la distribution d'autres métaux (MORIN, 1988).

Le cuivre présente également des teneurs relativement importantes en estuaire de Seine ; son intérêt réside surtout par le fait que c'est un composé qui entre dans les cycles biologiques et qui est indispensable pour certains métabolismes. Toutefois, à de trop fortes concentrations il devient toxique pour ces mêmes individus.

Après une forte baisse des teneurs en cadmium de 1976 à 1984, il faut noter une tendance à l'augmentation, sur la partie suivie du cours du fleuve (Cf. rapport précédent) ; il semble que l'on assiste à un phénomène de transfert lent de ce métal des affluents vers l'aval, ce qui explique que le fleuve reste chargé en cadmium. L'accumulation du cadmium dans les sédiments autour du rejet de phosphogypse, la sensible remontée des teneurs en cadmium dans la matière vivante estuarienne et du cadmium dissous en Seine nous incite à traiter le cas de ce métal toxique.

L'intérêt de l'étude du mercure réside principalement dans sa forte toxicité. De plus le mercure peut subir différentes réactions dans le sédiment comme la méthylation/déméthylation. Le méthyl-mercure est reconnu comme étant un composé toxique et particulièrement bioaccumulable.

bioaccumulation

III LES METAUX DANS LA PHASE DISSOUE

III-1 LE FER DISSOUS

III-1-1 Evolution en fonction de la salinité

Le fer dissous varie à l'inverse de la salinité, ce qui confirme ses origines fluviales et anthropiques (rejets de dioxyde de titane).

Le fer présente un caractère non-conservatif correspondant à une courbe de dilution non linéaire montrant une élimination massive du fer en solution lorsque l'eau douce se mélange à l'eau de mer et que la force ionique augmente. Ce type de résultats a été obtenu fréquemment dans diverses zones de mélanges (HOLLIDAY et LISS, 1976 ; MOORE *et al.*, 1979 ; DUINKER *et al.*, 1982 ; CHURCH et TRAMONTANO, 1983)

On peut distinguer deux étapes dans le comportement du fer dissous en zone estuarienne suivant le taux de mélange défini par la salinité :

- La première, correspondant aux faibles salinités (de 0 à 15-20‰) est caractérisée par une élimination très importante du fer dissous (HOLLIDAY et LISS, 1976). El SAYED (1988), a calculé un taux d'élimination de l'ordre de 68 % entre les salinités de 6 et 20 ‰ et de 73 % entre les salinités de 3 à 20 ‰. En mélangeant les eaux de rivière et les eaux de mer filtrées, SHOLKOVITZ (1978) a pu montrer expérimentalement que le fer dissous dans l'eau douce précipite pour une très large part dans la gamme de salinité 0-15/20 ‰ et qu'au delà l'élimination est très faible. Il estime que 75 à 95 % du fer dissous dans l'eau douce sont éliminés par floculation et précipitation au cours du mélange estuarien.

- La deuxième étape que l'on peut distinguer dans le comportement du fer dissous concerne les salinités supérieures à 15-20 ‰. La concentration du fer dissous est principalement fonction du processus de dilution physique ; le comportement du fer est alors conservatif ou semble l'être. Les travaux de SHOLKOVITZ (1978) et de HOLLIDAY et LISS (1976) font clairement apparaître le comportement quasi-conservatif du fer au-delà de la salinité 20 ‰.

Pour expliquer le comportement non conservatif et l'élimination massive du fer dissous au cours du mélange estuarien, l'hypothèse la plus fréquemment avancée porte sur la véritable forme physique du fer "dissous" dans l'eau douce. La distinction entre phase dissoute et particulaire est de nature analytique et est fixée arbitrairement à 0,4-0,5 µm mais, pour certains éléments, notamment le fer, les formes colloïdales se trouvent ainsi comptabilisées avec les formes dissoutes. En filtrant des eaux de rivière sur des membranes de porosité variables (de 0,45 à 0,01 µm), SHOLKOVITZ et COPLAND (1981) ont obtenu des filtrats de concentration constante en manganèse et en cobalt mais très variable en acide humique, en fer et en nickel ; selon ces auteurs, 30 % du fer dissous serait sous forme de petites particules. MURAY et GILL (1978) suggèrent pour leur part que, dans l'eau douce, le fer est presque totalement sous formes particulaire et colloïdale. En présence des cations majeurs de l'eau de mer, le déséquilibre des colloïdes provoque leur coagulation et leur séparation sous forme particulaire. La stabilisation du fer colloïdal dans les eaux douces ou peu salées est assurée par la matière organique et notamment par les substances humiques (EL SAYED, 1988).

III-1-2 Rôle de la matière organique

THEIS et SINGER (1984) ont montré que des concentrations appréciables de fer (II) peuvent être maintenues en solution dans un environnement aérobie en présence de molécules organiques naturelles. L'oxydation du fer (II) est inhibée par sa complexation avec l'acide tannique et elle est ralentie en présence d'autres acides organiques tels que les acides glutamique ou tartrique.

Les concentrations en fer dissous, en carbone organique dissous et en substances humiques varient dans le même sens (EL SAYED, 1988), ces trois éléments ayant tous une origine principalement fluviale. Il semblerait qu'il existe une association entre les substances humiques et le fer dissous. Toutefois, les substances humiques colloïdales fortement chargées en fer sont très peu stables et tendent à s'agréger et à précipiter lorsque la force ionique augmente. LANGFORD *et al.*, (1983) ont montré que l'aggrégation dans l'eau de l'acide fulvique est fonction du degré d'occupation par le fer (III) des sites d'association, cette aggrégation augmentant brusquement lorsque la capacité apparente d'association est quasi atteinte.

III-1-3 Influence du pH

D'après les études de SHOLKOVITZ (1978) sur la floculation des substances humiques et des cations métalliques dans les eaux de rivière, le pH n'aurait qu'une influence secondaire sur ce processus. DEMPSEY et MELIA (1983) ont par ailleurs montré que la densité de charges de l'acide fulvique augmente avec le pH, 35 à 40 % des charges formées à pH 10 existant déjà à pH 3. Il apparaît donc que, dans la zone estuarienne où le pH augmente avec la salinité, ces deux paramètres vont agir dans le même sens sur la floculation. L'augmentation du pH favorise l'association fer-acide humique qui elle-même est un facteur propice à la floculation à force ionique croissante.

III-2 LE MANGANESE DISSOUS

III-2-1 Influence de la salinité

Trois types de comportements sont rapportés. Les estuaires de Beaulieu (HOLLYDAY et LISS, 1976) et du Saint Laurent (SUBRAMANIAN et D'ANGLEJAN, 1976) sont représentatifs du premier type : le comportement du manganèse vis à vis de la salinité est conservatif, ce qui se traduit par une relation linéaire entre la concentration en manganèse dissous et la salinité. Par contre le comportement non-conservatif est plus fréquemment rapporté et s'exprime par deux types de relation relations manganèse dissous-salinité. Dans le premier cas rencontré dans l'estuaire de l'Elbe (SCHMIDT *et al.*, 1984) les teneurs en manganèse chutent fortement aux faibles salinités ; ce phénomène correspond à un transfert par précipitation voire adsorption du manganèse dissous dans la phase particulaire (CHURCH *et al.*, 1984). Dans le second cas, pour des salinités généralement inférieures à 10 ‰, les teneurs en manganèse sont en excès par rapport à la droite de dilution théorique. Il y a ensuite décroissance plus ou moins rapide des concentrations vers les eaux marines (MORIN, 1988). Deux interprétations, non exclusives, sont proposées pour rendre compte de ce dernier comportement : l'une envisage une désorption de l'élément dans la colonne d'eau (DUINKER *et al.*, 1979 ; DUINKER, 1980) ; l'autre envisage une libération de manganèse à partir des eaux interstitielles du sédiment (YEATS *et al.*, 1979 ; ALLER, 1980). Les auteurs font appel à une remobilisation diagénétique de manganèse à partir des sédiments réducteurs et à un transfert dans les eaux interstitielles. Par diffusion moléculaire, l'élément est alors susceptible de migrer vers les niveaux supérieurs de dépôt puis de traverser l'interface eau-sédiment pour enrichir la masse d'eau.

III-2-2 Influence du pH

L'un des paramètres clé dont dépendent les processus d'adsorption/désorption et de dissolution est le pH du milieu (EL SAYED, 1988) et l'existence d'une relation entre le pH et la concentration en manganèse dissous peut être une indication de la participation des mécanismes de désorption dans la distribution du manganèse dissous. Dans la majorité des cas, une diminution du pH est toujours associée à une augmentation de la concentration du manganèse dissous.

III-2-3 Rôle des matières en suspension

Plusieurs études ont montré (MORIN, 1988 ; EL SAYED, 1988) que le minimum de manganèse dissous correspond au maximum des MES. Par ailleurs les concentrations en manganèse dissous sont d'autant plus faibles que les particules en suspension sont fines (EL SAYED, 1988)

Il semble donc qu'il puisse y avoir une adsorption du manganèse dissous à faible salinité et forte concentration de MES. Ce processus est limité à la fois par les caractéristiques granulométriques des particules en suspension et par les propriétés physico-chimiques du milieu (notamment le pH).

III-3 LE CUIVRE DISSOUS

III-3-1 Relation avec la salinité et les variations saisonnières

La distribution du cuivre dissous en milieu estuarien semble principalement résulter du mélange des eaux douces, riches en cuivre, avec les eaux marines plus pauvres. Le cuivre dissous présente en général un comportement conservatif (EL SAYED, 1988).

Les concentrations en cuivre dissous présentent aussi dans les estuaires une variabilité saisonnière bien marquée qui est due aux variations de composition des eaux douces et des eaux marines côtières. La variabilité saisonnière est mise en évidence en analysant les variations de concentration en cuivre en fonction de la salinité, saison par saison. La pente et l'ordonnée à l'origine des droites de dilution varient d'une saison à l'autre et traduisent les variations de concentrations du cuivre dissous à l'entrée de l'estuaire (BORDIN 1985). Ces paramètres sont les plus faibles en hiver ce qui correspond à une forte dilution par les débits élevés. En été, au contraire, le débit est très faible et l'on observe une augmentation de l'ordonnée à l'origine et de la pente

III-3-2 Relation avec la matière organique

Si l'on exclut le cas des études portuaires où la concentration du cuivre dissous semble en excès alors que celle du carbone organique dissous est tout à fait normale, il apparaît qu'il existe un certain accord entre l'évolution saisonnière du cuivre dissous et celle du carbone organique dissous. Ceci peut traduire une origine commune qui est principalement l'eau douce des fleuves, un comportement estuarien similaire et la possibilité de relations entre le cuivre et certaines molécules organiques dissoutes.

En automne et en hiver, l'apport dominant aussi bien pour le cuivre que pour la matière organique est celui du fleuve (EL SAYED, 1988), et des corrélations linéaires sont observées entre les concentrations en cuivre dissous et les concentrations en substances humiques. Par contre en été, il n'y a pas accord systématique entre les concentrations en cuivre et en carbone organique dissous ; à cette saison, il y a perturbation par les apports anthropiques de cuivre et de matière organique.

Dans la zone de salinité inférieure à 15-20 ‰, la concentration des substances humiques dissoutes diminue, suite vraisemblablement à leur floculation partielle (SHOLKOVITZ, 1978), alors que le cuivre et la matière organique considérée globalement (COD) ne sont que très peu affectés par ce phénomène. On peut déduire de ce résultat que les produits de floculation des substances humiques ne possèdent pas de pouvoir de complexation ou d'adsorption très élevés vis à vis du cuivre. Les travaux de ILAHUDE (1984) sur le matériel humique dissous dans la rade de Brest indiquent que celui-ci est composé principalement d'acides fulviques ; BERGER (1984) arrive à la même conclusion pour l'estuaire de Loire et montre que les acides fulviques ont un comportement conservatif dans les milieux de salinité supérieure à 1 ‰. On peut donc penser que la floculation ne concerne que les acides humiques dont l'affinité pour le cuivre serait moindre que les acides fulviques dans le milieu.

III-4 LE CADMIUM DISSOUS

III-4-1 Influence de la salinité

En eau douce, la forme prédominante jusqu'à pH 8 est l'ion Cd^{2+} ; à pH supérieur, le cadmium précipite sous forme de carbonates. En eau de mer, le changement de spéciation

résulte de l'augmentation de la concentration en chlorure. Les chlorocomplexes, particulièrement CdCl_2 et CdCl^+ , y sont les formes les plus stables (DRYSSEN et WEDBORG, 1973). En milieu estuarien CdCl^+ prédomine sur la forme CdCl_2 qui est majoritaire aux salinités élevées (LONG et ANGINO, 1977). MANTOURA *et al.* (1978) ont calculé les proportions relatives des différentes formes du cadmium en fonction de la salinité. Leur modèle illustre la diminution rapide de Cd^{2+} au profit de CdCl^+ et CdCl_2 lorsque la salinité augmente ; il indique aussi que la présence de la forme CdCl_3^- n'est pas négligeable.

Le cadmium dissous témoigne d'un comportement de type conservatif (COSSA, 1989). L'absence de déviation significative de la relation Cd/salinité par rapport à une droite de dilution théorique signifie que, si une perte et/ou un apport de cadmium dissous existent, ils sont soit d'importance égale, soit plus vraisemblablement négligeables par rapport à l'effet de dilution.

En milieu estuarien, le cadmium subit des changements de phase en raison des forts gradients physico-chimiques (force ionique, potentiel d'oxydo-réduction) et des fortes variations de turbidité. Selon SHOLKOVITZ et COPLANT (1981), le cadmium dissous serait peu adsorbé lors du mélange (5 à 15 %) en raison de sa forte affinité pour les chlorures. Les résultats de BOUTIER et CHIFFOLEAU (1986) sur le comportement du cadmium dans la Gironde confirment ce comportement.

III-4-2 Influence de la matière organique

La matière organique présente dans les eaux naturelles comprend plusieurs composés à fonction -OH, -COOH, -NH₂, -SH capables de former des complexes avec les métaux (STUMM et MORGAN, 1981). Un modèle théorique élaboré par STUMM et BRAUNER (1975) montre que les acides organiques simples (acide acétique, citrique, phtalique et acides aminés) ont peu d'effet sur la spéciation du cadmium dans l'eau de mer. Cette conclusion est renforcée par les résultats de mesures expérimentales (VALENTA *et al.*, 1984).

Par contre, les acides fulviques et les matières humiques constituent d'excellents agents chélatants pour tous les métaux et en particulier pour le cadmium (COSSA et LASSUS, 1989). Le degré de complexation dépend bien sûr de la concentration du chélatant mais aussi de la stabilité du complexe. Cependant, MANTOURA *et al.*, (1978), ont montré que les complexes formés avec le cadmium étaient moins stables que ceux formés avec de nombreux autres métaux, tels que Cu, Hg, Zn, Pb. La stabilité dépend étroitement de la nature du matériel humique et fulvique. Des lois générales sur le comportement de ces complexes sont difficiles à trouver tant les acides fulviques et humiques constituent un groupe de composés extrêmement hétérogène. En effet, ce sont des condensats de dérivés de matière organique réfractaire dont la composition chimique varie d'un milieu à l'autre. En eau douce les concentrations en acides fulviques peuvent atteindre 100 mg/l, alors qu'en milieu marin les concentrations sont rarement supérieures à quelques mg/l. L'importance de tels chélates est donc plus grande en milieu dulçaquicole qu'en milieu marin (COSSA et LASSUS, 1989). De plus, les fortes concentrations en chlorure dans l'eau de mer réduisent la chélation organique du cadmium à un niveau négligeable (DUINKER et KRAMER, 1987).

Dans sa synthèse des propriétés chimiques du cadmium dans les eaux naturelles, SIMPSON (1981) relève les points suivants :

- En eau douce, Cd^{2+} constitue l'espèce chimique dominante ; la complexation par la matière organique dissoute augmente avec l'accroissement de la concentration en substances chélatantes.

- La capacité complexante des chélateurs organiques dépend de leur origine et de la force ionique de la solution.

- La stabilité des complexes fulviques ou humiques est moins élevée dans le cas du cadmium que pour la plupart des autres métaux de transition.
- Des chlorocomplexes deviennent rapidement les espèces dominantes lorsque la salinité des eaux augmente.
- Des complexes organiques semblent avoir peu d'influence sur la distribution du cadmium dans l'eau de mer, à l'exception des formes colloïdales.

La précipitation du carbonate de cadmium (CdCO_3), ou des complexes organiques cadmiés de poids moléculaires élevés est susceptible de former des colloïdes. Cette situation est plus que probable dans les eaux interstitielles des sédiments. La présence de cadmium sous forme colloïdale est le fait de l'adsorption de ce métal à la surface des particules ; l'adsorption est un phénomène d'une importance capitale dans la biogéochimie du cadmium.

III-5 LE MERCURE DISSOUS

III-5-1 Influence du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et du pH

Les diagrammes thermodynamiques Eh-pH (GAVIS et FERGUSON, 1975) montrent que les formes chimiques du mercure en solution dans les eaux sont largement influencées par le potentiel d'oxydo-réduction. La zone de stabilité de Hg_2^{2+} est très étroite ; dans les eaux bien oxygénées les formes ioniques sont dominantes, alors qu'en milieu suboxygène et réducteur, la forme élémentaire (Hg) peut prédominer jusqu'à ce que suffisamment de sulfure soit présent pour former des polysulfures de mercure solubles. Le pH et la concentration en halogénures conditionnent aussi la spéciation du mercure. DYRSSEN et WEDBORG (1980) ont calculé l'abondance relative de chaque espèce ; ils montrent que, du fait de la grande stabilité des chlorocomplexes, la forme HgCl_4^{2-} domine en solution dans les eaux marines oxygénées. D'après FITZGERALD (1986), une faible quantité seulement de mercure peut être présente à l'état élémentaire (Hg) dans l'eau de mer ($< 10^{-6}$ du total du mercure inorganique).

III-5-2 Rôle de la matière organique

Le mercure forme des complexes stables avec de nombreux ligands organiques. Dans les eaux naturelles, nombreuses sont les formes organiques, des acides aminés les plus simples aux acides fulviques, qui possèdent des fonctions aminées ayant une forte affinité pour le mercure (FILEMAN, 1987). De telles associations dépendent de plusieurs facteurs : la concentration et la nature des espèces organiques présentes, le pH, la composition ionique des eaux, etc....

La prévision des équilibres de complexation du mercure avec des substances organiques de haut poids moléculaire, qui constituent souvent plus de 80 % de la matière organique présente dans les eaux naturelles, est très difficile en raison du manque de connaissance sur la nature de ces substances. Plusieurs expériences ont toutefois montré la capacité des substances humiques à se lier au mercure. TROST (1970) observe une augmentation de la solubilité de HgS en présence de substances humiques. STROHAL et HULJEV (1971) montrent la grande stabilité des complexes mercure-acides humiques.

La formation de ce type de complexes semble être un mécanisme de mobilisation du mercure plus efficace que la formation d'organomercuriels covalents. Plusieurs études tendent à montrer que dans les eaux côtières riches en carbone organique, la majeure partie du mercure dissous serait complexée par la matière organique dissoute (COSSA *et al.*, 1988).

En plus de sa capacité à former des complexes organiques très stables, le mercure a la propriété de former des composés covalents avec le carbone, principalement du méthyle et du diméthylmercure. Les monoalkylmercure sont relativement solubles dans l'eau puisqu'ils

peuvent se dissocier et former des complexes solubles (COSSA et LASSUS, 1989). Les formations d'alkylmercure font intervenir directement ou indirectement les micro-organismes ; la présence de sulfure est un facteur important dans le contrôle de la méthylation (CRAIG, 1986).

III-6 CONCLUSION

Les principaux facteurs environnementaux agissant sur la distribution des métaux dans la phase aqueuse sont le pH, la salinité, le taux de matière organique dissoute, le potentiel d'oxydo-réduction et la forme chimique du métal lui-même.

En fonction de ces paramètres, on peut distinguer en estuaire deux types de comportements :

- conservatif pour le cadmium, le mercure inorganique, et le cuivre ;
- non-conservatif pour le fer, le manganèse et le mercure organique.

Le comportement conservatif est principalement lié à la formation des chlorocomplexes très stables (Cd et Hg) ; le cuivre, quant à lui, est associé à la matière organique dissoute, principalement les acides fulviques. Il présente également un comportement conservatif en milieu estuarien.

Le comportement non-conservatif est surtout dépendant du taux de matière organique dissoute, et principalement des acides humiques. Les effets combinés de l'augmentation du pH et de la salinité ont tendance à favoriser la formation de ces complexes organo-métalliques ; ces derniers forment alors des agrégats qui précipitent en milieu marin lorsque leur charge en métaux augmente.

IV LES METAUX DANS LA PHASE PARTICULAIRE

Dans cette partie nous traiterons des processus géochimiques qui influencent la distribution des métaux dans les matières en suspension. Les variations qualitatives et quantitatives des matières en suspension dépendent certes de réactions géochimiques mais surtout de la dynamique sédimentaire (sédimentation, remise en suspension, mélange de matériaux d'origine et de nature différentes). Ces processus sont très actifs en zone estuarienne où la distribution des particules en suspension est dépendante du débit du fleuve et de la variation des courants de marée (flot/jusant, vive-eau/morte-eau).

IV-1 LE FER DANS LA PHASE PARTICULAIRE

Dans la phase particulaire, le fer est présent sous plusieurs formes ; il peut être :

- lié à la maille cristalline des minéraux,
- sous forme d'enduits minéraux sur les particules (il peut être très réactif). Les oxydes et hydroxydes de fer représentent les formes les plus abondantes [$\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 (magnétite), FeOOH amorphe, $9\text{H}_2\text{O}$ (goethite)] (FORSTNER et WITTMANN (1981).
- associé aux tests planctoniques carbonatés et siliceux, ou lié à la matière organique. Il forme des films organo-métalliques sur la surface des particules.

IV-1-1 Relation avec la salinité

D'une façon générale, en estuaire, la teneur en fer des MES diminue d'amont en aval lorsque la salinité augmente (EL SAYED, 1988 ; MORIN, 1988). Cette diminution n'est pas uniforme dans tout le domaine de salinité : faible avant 25 ‰ environ, elle est beaucoup plus importante, et pratiquement linéaire au-delà, ce qui semble être le résultat d'un processus prépondérant qui est le mélange entre les particules fluviales riches en fer et les particules marines relativement pauvres.

IV-1-2 Relation avec le taux de MES

Les teneurs en fer dans les MES sont relativement faibles quand les concentrations en MES sont peu élevées. Une augmentation importante se produit jusqu'à des valeurs de 5 à 6 mg/l., la croissance étant ensuite beaucoup plus faible (DUINKER, 1980 ; EL SAYED, 1988). DUINKER (1980) a proposé une explication fondée sur l'existence de deux types de particules : les premières, de petite taille et de faible densité, domineraient à faibles concentrations de MES, les secondes, composées de particules plus grosses, plus riches en fer et en aluminium, seraient prépondérantes aux fortes concentrations en MES. Les particules les plus fines auraient tendance à rester en suspension en permanence alors que les plus grosses oscilleraient entre le fond et la colonne d'eau.

Dans les eaux de salinité inférieure à 25 ‰ et relativement chargées en suspensions (présence du bouchon vaseux), domine le matériel détritique riche en fer. Les particules les plus denses précipitent au fur et à mesure du déplacement de l'amont vers l'aval jusqu'au point où elles ne sont plus dominantes ; la diminution du fer particulaire est ensuite accentuée sous l'effet de la dilution par des particules marines encore plus pauvres en fer.

IV-1-3 Relation avec la matière organique

Le support du fer particulaire est principalement minéral (MORIN, 1988). GIBBS (1977) a constaté que dans les fleuves Amazone et Youkon, respectivement 92,7 et 88,8 % du fer sont liés au matériel particulaire minéral alors que le fer lié à la matière organique ne représente que 6,6 ou 11 % du total. Le même auteur a remarqué que les teneurs en fer particulaire sont les plus basses lorsque la contribution de la matière organique particulaire autochtone devient importante (période printannière). Dans la rade de Brest, EL SAYED (1988) a aussi observé que la teneur en fer particulaire diminue pendant la période de bloom phytoplanctonique.

IV-2 LE MANGANESE DANS LA PHASE PARTICULAIRE

Dans la phase particulaire le manganèse présent sous plusieurs formes, peut-être :

- lié à la maille cristalline des minéraux ; il ne subit alors aucune modification chimique,
- sous forme d'enduits minéraux où les oxydes et hydroxydes de manganèse prédominent : MnO_2 , $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$, $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$, $MnOOH$,
- associé aux tests planctoniques carbonatés et siliceux ou lié à la matière organique.

IV-2-1 Influence des paramètres physico-chimiques

D'une manière générale, il n'existe pas de relation systématique entre le contenu des particules en manganèse et la salinité. Toutefois, EL SAYED (1988), a mis en évidence une augmentation des teneurs en manganèse particulaire pour des salinités supérieures à 30 ‰ attribuable à un phénomène d'adsorption du manganèse dissous.

IV-2-2 Influence de la composition du matériel en suspension

** Influence de la matière organique*

Les variations de concentrations en manganèse particulaire ne semblent pas corrélées au pourcentage en carbone organique particulaire (COP) (DUINKER, 1980 ; MORIN, 1988 ; EL SAYED, 1988). Toutefois, EL SAYED (1988) observe du manganèse particulaire durant la période de production primaire.

** Influence du fer particulaire*

Bien que le fer particulaire (notamment sous la forme FeOOH) présente une grande capacité d'adsorption, il apparaît que les liaisons entre le Mn et le Fe particulaire varient suivant le niveau de salinité du milieu. Jusqu'à une salinité de 30 ‰, le manganèse particulaire varie très peu alors que le fer particulaire présente des variations non négligeables ; cela signifie que dans cette gamme de salinité, le comportement du manganèse est indépendant de celui du fer, la précipitation du fer observée à faible salinité n'entraînant pas l'adsorption du manganèse de façon notable. Par contre, à salinité plus élevée, le manganèse dissous aura tendance à être adsorbé sur les oxydes et hydroxydes de fer (SMITH et MILNE, 1981).

IV-3 LE CUIVRE DANS LA PHASE PARTICULAIRE

IV-3-1 Influence du pH

Dans les estuaires, comme celui de la Seine, la baisse de pH entre le fleuve et la zone turbide est notable, notamment en été et en automne (MORIN, 1988) ; bien que le pH dans la zone turbide ne soit jamais inférieur à 7,6, ces variations peuvent provoquer une désorption sensible du cuivre et on observe une anomalie positive du cuivre dissous dans cette zone (BOURG, 1983). Il est également possible que l'effet du pH soit accentué par la montée de salinité dans cette zone turbide (front de salinité).

IV-3-2 Relation avec la composition du matériel en suspension

** Teneur en fer*

Les oxydes de fer ont ici un rôle important à cause des propriétés adsorbantes de leur surface (BOURG, 1986). On peut constater une évolution semblable des teneurs en cuivre et en fer particulaire plus particulièrement en hiver où l'apport organique diminue et où les matériels marins et autochtones plus riches en matière détritique prennent une importance relative plus grande (RIZO, 1984). Ce type d'enrichissement en cuivre dans la phase particulaire du a une adsorption sur les oxydes de fer a été mis en évidence dans plusieurs estuaires : l'Elorn (EL SAYED, 1988) ; la Seine (BOUST, 1981) ; l'Escaut (VALENTINA *et al.*, 1986).

**Teneur en matière organique*

Différents travaux ont mis en évidence des relations entre le comportement du cuivre particulaire et celui de la matière organique en milieu estuarien. ETCHEBER (1983) et BERTRAND (1980) ont montré qu'une grande partie du cuivre lié au matériel en suspension est associée à la matière organique. MOUVET et BOURG (1983) estiment à 87 % la proportion de cuivre adsorbée sur les particules en suspension dans la Meuse et montrent que l'affinité de la phase solide à l'égard du cuivre augmente considérablement en présence de matière organique. D'après DUINKER (1981), les concentrations en cuivre particulaire augmentent considérablement pendant les périodes de forte production primaire où la matière organique particulaire est presque exclusivement composée de cellules planctoniques et de leurs produits de dégradation ; ce matériel aurait une affinité particulière pour le cuivre.

IV 4 LE CADMIUM DANS LA PHASE PARTICULAIRE

IV-4-1 Relation avec la composition du matériel particulaire

** Les oxydes de fer et de manganèse*

En milieu dulçaquicole, le cadmium peut être facilement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse, et GUY *et al.* (1975) ont mis en évidence l'excellente capacité adsorbante de MnO_2 pour le cadmium. Par contre, en milieu marin, la formation de chlorocomplexe limite la possibilité d'adsorption du cadmium par ces oxydes (COSSA et LASSUS, 1989).

** Les argiles*

Les propriétés adsorbantes des argiles ont été étudiées par VAN DER VEIJDEN (1975). L'affinité des argiles pour le cadmium varie en fonction de la composition des argiles ; ainsi, en eau douce et à pH 7 l'ordre d'affinité est le suivant : illite > montmorillonite > kaolinite ; dans l'eau de mer l'ordre est : illite > Kaolinite > montmorillonite. Il semble, cependant, que cet ordre dépende aussi de la concentration initiale en cadmium dans le milieu. En règle générale, l'efficacité de l'adsorption augmente avec le pH et diminue avec la force ionique (Mc DUFFIE *et al.*, 1980). L'ion sodium ainsi que les chélateurs organiques semblent être les agents qui inhibent l'adsorption (FARRAH et PICKERING, 1977).

**La matière organique*

La participation du maillon biologique au cycle du cadmium est bien établie et en milieu marin, BOYLE *et al.*, (1976) et FOWLER (1977) ont mis en évidence les fortes concentrations du cadmium dans les pelotes fécales du zooplancton qui constituent ainsi le vecteur principal de ce métal de la surface vers le fond. Les exuvies (cadavres et mues de crustacés) de zooplancton jouent vraisemblablement le même rôle (MARTIN, 1970).

Plusieurs auteurs, [COSSA, (1976) ; DAVIS, (1978) ; ORTNER *et al.*, (1983)], ont également montré que les concentrations en cadmium dans le phytoplancton peuvent être particulièrement élevées comparativement au milieu environnant. Des expériences en laboratoire ont tenté de décrire le processus d'adsorption. La plupart indique une adsorption rapide du cadmium suivie d'une phase de stabilisation (LENNINGS et RAINBOW, 1979). Les organismes planctoniques ont une grande surface par rapport à leur volume ; c'est pourquoi l'adsorption sur les cellules représente un aspect important dans le processus d'incorporation des métaux en général et du cadmium en particulier par le phytoplancton. Les différentes études menées montrent que seules les formes ioniques peuvent être adsorbées ; les équilibres résulteraient de l'affinité du métal sur un site particulier, selon les principes de l'échange ionique (COSSA et LASSUS, 1989).

IV-4-2 Influence des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques semblent peu influencer la distribution du cadmium dans la phase particulaire. On peut toutefois noter que l'efficacité d'adsorption du cadmium sur les argiles augmente avec le pH et diminue avec la force ionique. Il en est de même pour l'adsorption sur les oxydes de fer et de manganèse.

IV-5 LE MERCURE DANS LA PHASE PARTICULAIRE

D'après BENES et HAVLIK (1979), l'adsorption du mercure sur les particules en suspension est la raison principale de la prédominance de la forme particulaire dans les eaux naturelles. En raison du caractère peu ionique des complexes mercuriques l'adsorption est probablement de caractère plus physique (force de Van der Waals) qu'ionique. BENES et HAVLIK (1979) discutent de l'influence de la forme chimique du mercure, de la nature des particules et de la composition de la solution, sur les processus d'adsorption. En résumé, l'adsorption est favorisée en milieu d'eau douce par rapport à l'eau de mer, principalement du fait de la stabilité de la solubilité des chlorocomplexes mercuriques. Par ailleurs, il existe peu de résultats sur la spéciation du mercure dans les particules en suspension qui permettraient de connaître le type d'association sur les argiles, les oxydes ou encore la matière organique.

Cependant, il semble que certaines formes du mercure (Hg^{2+} et CH_3Hg^+) soient particulièrement présentes dans la matière organique vivante. Dans ce compartiment, le mercure peut subir des réactions de méthylation/déméthylation et ce sont les micro-organismes bactériens qui sont responsables de ces réactions. Toutefois ces réactions ont principalement lieu dans le sédiment ; aussi nous les traiterons dans la partie suivante (V).

IV-6 CONCLUSION

Selon leur nature, les métaux sont adsorbés de manière préférentielle sur certains substrats. La composition de ceux-ci influence directement le "devenir" des métaux dans la phase particulaire.

Ainsi, le fer est surtout présent sous forme d'oxydes et d'hydroxydes qui enduisent les surfaces des particules minérales. Sa distribution dans un estuaire est donc directement dépendante de la dynamique hydrosédimentaire de ces particules. Le fer particulaire peut constituer une source non-négligeable d'apport pour le sédiment dans les zones de dépôt. Par ailleurs, les oxydes et hydroxydes de fer présentent une grande capacité d'adsorption pour d'autres métaux.

Dans la phase particulaire, le manganèse est surtout sous forme de carbonates, et, pour les salinités les plus importantes, il peut être adsorbé sur les hydroxydes de fer. Le manganèse forme également des enduits minéraux (dioxyde de manganèse) à la surface des particules ; il suit alors le même comportement que le fer.

L'adsorption du cuivre et du cadmium sur les matières en suspension est principalement dépendante de leur taux de matière organique ; ainsi on peut observer des fluctuations saisonnières des concentrations en cuivre et en cadmium particulaire, ces fluctuations étant dépendantes de la production primaire. Par ailleurs, l'adsorption du cadmium sur le phytoplancton suit le cycle des phosphates et on dit que le cadmium a une distribution "nutrient type". Une petite partie du cadmium est également adsorbée sur les argiles ; cette adsorption est favorisée par une augmentation de pH et limitée quand la force ionique augmente. Selon leur nature (illite, kaolinite, etc..) les argiles présentent une efficacité d'adsorption différente.

Dans la phase particulaire, le mercure est principalement associé à la matière organique. Il est soumis à des réactions de méthylation et déméthylation par les micro-organismes bactériens.

V LES METAUX DANS LE SEDIMENT

La principale source de métaux dans les sédiments littoraux est constituée par le dépôt :

- de particules naturelles d'origine fluviale,
- de particules enrichies en métaux par les rejets directs de l'activité industrielle,
- des matériaux de dragage des bassins portuaires.

Dans les sédiments, les métaux vont être influencés par un grand nombre de facteurs d'ordre physique (sédimentation, remise en suspension, tassement, bioturbation), chimiques (pH, potentiel d'oxydo-réduction), et biologique (assimilation par les organismes vivants, activité métabolique).

Ces différents facteurs vont influencer la distribution des métaux tant d'un point de vue quantitatif que qualitatif (différentes formes chimiques).

Avant d'aborder la distribution des métaux dans le sédiment, il nous a semblé important de présenter plusieurs paramètres caractéristiques du milieu sédimentaire et susceptibles d'influencer le devenir des métaux.

V-1 NATURE DU SEDIMENT

V-1-1 Nature granulométrique

Les vases constituent un compartiment sédimentaire de première importance pour l'étude des métaux. Afin de différencier les sédiments vaseux présents dans les estuaires nous avons utilisé la classification proposée par LARSONNEUR (1977), basée sur le taux de particules silto-argileuses des sédiments (tableau 3)

TABLEAU 3 : Fraction silto-argileuse dans différents types de vases (LARSONNEUR, 1977)

Vases	% silto-argileux
sables vaseux	5 à 25 %
vases sableuses	25 à 75 %
vases pures	> 75 %

V-1-2 Le carbone organique particulaire (COP)

Le pourcentage de carbone organique particulaire dans les sédiments est souvent lié à l'importance de la fraction silto-argileuse. MORIN (1988), BOUST (1981) et ROBBE (1984), ont mis en évidence une analogie d'évolution du COP et de la fraction silto-argileuse. Cette analogie peut être expliquée par les circulations d'eau extrêmement limitées dans les sédiments riches en particules silto-argileuses, ce qui crée des conditions de milieu pauvres en oxygène, favorable à la conservation de la matière organique (BOUST, 1981). Toutefois ce phénomène ne peut être généralisé à l'ensemble des environnements vaseux des estuaires. En effet, quand la faune et/ou la flore sont importantes, le COP est principalement issu de la biomasse ; or celle-ci est en général moins abondante dans les sédiments très riches en particules silto-argileuses.

V-1-3 Les sulfures

Les sulfures sont en général produits dans les sédiments marins anaérobies ; ils précipitent et sont transformés en pyrite (FeS_2) (BERNER, 1980). Alors que les premiers centimètres de sédiment sont caractérisés par un niveau sédimentaire perturbé et oxygéné, en profondeur, la matière organique va participer à la réduction des sulfates et à la formation des sulfures (réaction (5) tableau 4) (BERNER, 1984). En milieu marin, les sulfures se forment au sein des dépôts sédimentaires riches en particules silto-argileuses et en COP, où la circulation des eaux et les échanges limités favorisent la création d'un milieu réducteur.

V-2 CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES EAUX INTERSTITIELLES

Dans cette partie, nous envisagerons les principaux facteurs et éléments des eaux interstitielles qui sont susceptibles d'influencer le comportement des métaux. Il s'agit du pH, du potentiel d'oxydo-réduction, de trois composés azotés (nitrites, nitrates et ammonium) et d'un composé phosphaté. Les sels nutritifs qui sont produits par la dégradation de la matière organique, permettent de caractériser l'évolution diagénétique (processus régissant la spéciation des métaux), et, par là même, le contexte géochimique du milieu interstitiel.

V-2-1 Le pH et le Eh

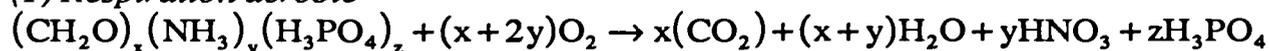
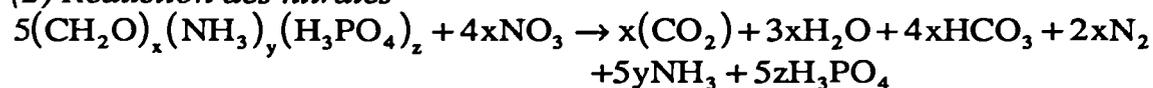
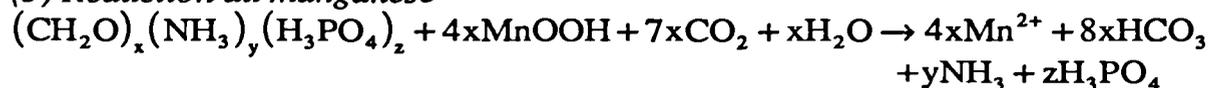
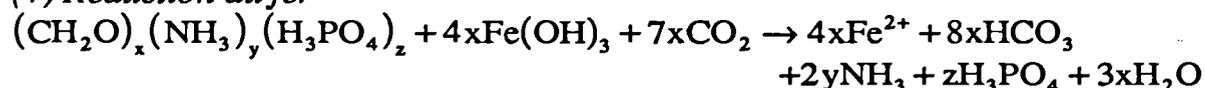
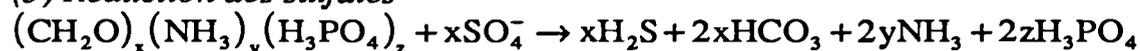
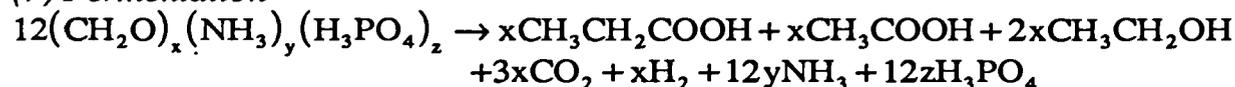
L'évolution verticale du pH et du Eh est influencée par les réactions de décomposition de la matière organique, et les eaux interstitielles circulant dans les sédiments présentent généralement des valeurs de pH et de Eh plus faibles que celles de la colonne d'eau.

V-2-2 Les composés azotés

L'étude des sels azotés permet d'évaluer l'intensité métabolique au sein des premiers centimètres de sédiments. Dans un premier temps, la matière organique fraîchement déposée est détruite par de nombreux micro-organismes aérobies (réaction(1) tableau 4). L'oxygène dissous nécessaire à la réaction est pris dans les eaux interstitielles. Lorsque la concentration en oxygène dissous devient faible, mais non nulle (DEVOL, 1978), la décomposition de la matière organique se poursuit en utilisant l'oxygène des nitrates par une réaction de dénitrification (réaction(2) tableau 4). Les nitrites sont présents en tant que produits intermédiaires dans la réduction des nitrates et représentent également une source en oxygène (MANHEIM, 1976). L'ammonium est produit par la décomposition des matières organiques tandis qu'une quantité mineure provient de la réduction des nitrates (BERNER, 1974).

En conditions anoxiques plus sévères, la dégradation de la matière organique pourra se poursuivre par réduction des oxydes de manganèse et de fer, par réduction des sulfates, et enfin par des processus de méthanisation et de fermentation.

TABLEAU 4 : Réactions de décomposition de la matière organique (ALLER, 1980)

(1) *Respiration aérobie*(2) *Réduction des nitrates*(3) *Réduction du manganèse*(4) *Réduction du fer*(5) *Réduction des sulfates*(6) *Production de méthane*(7) *Fermentation*

V-2-3 Les composés phosphatés

Classiquement, les orthophosphates présents dans les eaux interstitielles des sédiments marins et littoraux montrent une augmentation des teneurs en profondeur (ALLER, 1980 ; LORD et CHURCH, 1983), ce composé phosphaté étant libéré dans les eaux interstitielles au cours de la décomposition de la matière organique (tableau (4)). La quantité d'orthophosphate est en général d'autant plus importante que le milieu originel est riche en matière organique (JANSON, 1984).

V-2-4 Les processus d'advection - diffusion

Les processus chimiques au sein du sédiment s'accompagnent de mouvements de matières solides et liquides de types advectif et diffusif. L'advection est définie par BERNER (1980) comme un écoulement unidirectionnel de matière solide ou d'eau interstitielle par rapport à un niveau de référence, l'interface eau-sédiment. Elle résulte principalement du phénomène de compaction qui, dans les sédiments superficiels des milieux estuariens, peut être considéré comme négligeable (TZUR, 1971, MORIN, 1988). La diffusion représente un déplacement de matière solide ou liquide qui résulte d'un mouvement au hasard d'entités individuelles, tels que l'atome, la molécule, le grain sédimentaire (BERBER, 1980). Quatre catégories de processus diffusifs interviennent :

- agitation par les vagues et les courants de marée,
 - dispersion consécutive à une variation locale des vitesses à travers un écoulement complexe,
 - bioturbation (mélange des sédiments par les organismes),
 - diffusion moléculaire, mineure au sein de la phase solide.
- La diffusion joue un rôle majeur au sein des eaux interstitielles (MORIN, 1988).

Dans les sédiments, les métaux peuvent se trouver sous forme soluble (dans l'eau interstitielle) ou adsorbés à la matière solide (minérale ou organique). Les affinités des métaux pour les différents types de matériel particulaire sont les mêmes que ceux décrits dans la phase particulaire (MES). Dans les parties qui vont suivre, on décrira le comportement des métaux dans les sédiments estuariens en distinguant les principaux paramètres et processus responsables de leur distribution.

V-3 LE FER ET LE MANGANESE DANS LES SEDIMENTS

V-3-1 Influence des facteurs hydrodynamiques

Ces facteurs influencent principalement les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Il s'agit à la fois des courants de marée, de la houle, et du débit du fleuve. Ces mécanismes vont influencer la distribution des métaux tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif.

A partir de l'eau interstitielle, les métaux sont transférés dans la masse d'eau estuarienne par un processus de diffusion. Il s'agit d'une diffusion liée à un mouvement physique des sédiments superficiels. La quantité de métaux transférée dans la masse d'eau sera fonction principalement de leur niveau de présence dans l'eau interstitielle et de leur forme chimique (Cf partie sur les métaux dissous).

Apparemment, l'évolution verticale du fer et du manganèse dans la phase solide ne laisse pas entrevoir une remobilisation importante de fer et de manganèse à partir de la phase solide (MORIN, 1988). L'étude réalisée par MORIN (1988) en estuaire de Seine montre que la concentration en fer lié aux particules est 200 à 2000 fois supérieure à celle mesurée dans les eaux interstitielles et 50 à 500 fois pour la concentration de manganèse. La quantité de ces deux métaux remobilisée par les mécanismes hydrosédimentaires ne représente donc qu'une faible part de la quantité totale contenue dans le sédiment.

V-3-2 Le potentiel d'oxydo-réduction

En général, dans les sédiments vaseux, la concentration en oxygène dissous est faible dès les premiers centimètres ; le pouvoir réducteur du milieu s'intensifie très rapidement en profondeur. Dans ce contexte, le comportement du fer et du manganèse s'explique par une diffusion de Fe^{++} et Mn^{++} (contenu dans l'eau interstitielle) vers l'interface eau-sédiment. Cette diffusion s'accompagne d'une précipitation des deux éléments sous forme oxydée, et alimente ainsi la phase particulaire ; une fraction de ces éléments atteint cependant la surface. Rien ne s'oppose alors à ce qu'il se produise un transfert d'éléments à l'état dissous.

V-3-3 La matière organique

En général, il est admis (ALLER, 1980 ; BERNER, 1980) que la production de Fe^{++} et Mn^{++} provient des réactions de réduction de la matière organique en milieu aérobie (réactions (3) et (4) du tableau 4) Le Fe^{++} et le Mn^{++} remobilisées, passent dans les eaux interstitielles où ils précipitent très rapidement avec les anions produits dans des conditions réductrices. Ils forment alors des minéraux carbonatés et sulfurés comme la sidérite (FeCaCO_3), et la rhodochrosite (MnCaCO_3).

V-3-4 Les sels nutritifs

Certains métaux peuvent présenter des associations particulières avec un certain nombre de sels nutritifs. C'est par exemple le cas du fer avec les phosphates dans les eaux interstitielles. Plusieurs études (POSTMAN, 1981 ; MORIN, 1988) ont montré une évolution identique des teneurs en fer et en orthophosphates dans les eaux interstitielles. Ces études suggèrent que le phosphate est éliminé des eaux interstitielles par la formation d'un minéral : la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La formation de vivianite dépend de conditions chimiques particulières ; celles-ci ont été définies par NRIAGU (1972) et comprennent un faible Eh, une concentration en H_2S négligeable et une concentration en orthophosphates élevée.

Les facteurs énoncés dans les paragraphes précédents agissent sur la distribution du fer et du manganèse dans les eaux interstitielles. Le comportement de ces deux métaux peut être résumé par les conclusions suivantes :

- Les eaux interstitielles contiennent respectivement environ 1000 à 100 fois moins de fer et de manganèse que la phase solide,
- Fe^{++} et Mn^{++} diffusent vers les eaux sus-jacente selon un processus induit par un mouvement physique,
- la diffusion de Fe^{++} et Mn^{++} s'accompagne d'une précipitation partielle sous forme d'oxydes et d'hydroxydes.
- en profondeur, Fe^{++} et Mn^{++} précipitent pour former des minéraux.

La distribution de ces deux métaux dans la phase solide fait aussi intervenir d'autres facteurs tels que la composition de cette phase particulière et la bioturbation. Trois fractions principales intervenant dans la composition de cette phase solide sont susceptibles d'influencer la distribution du fer et du manganèse ; il s'agit de :

- la fraction de matière organique,
- la fraction carbonates et sulfures,
- la fraction enduits minéraux.

V-3-5 Partition du fer et du manganèse dans la fraction matière organique

Comme pour les particules en suspension, le fer et le manganèse sont faiblement représentés dans la matière organique.

Dans cette fraction le fer et le manganèse présentent une évolution en profondeur inverse à celle de Fe^{++} et Mn^{++} dans l'eau interstitielle. Cette relation opposée prouve qu'il existe des

échanges entre ces deux phases mais elle ne permet pas d'établir une relation directe entre les concentrations dans l'eau interstitielle et dans la matière organique particulaire.

V-3-6 Partition du fer et du manganèse dans la fraction carbonates et sulfures

Dans cette fraction, fer et manganèse montrent un comportement très contrasté. La majeure partie du manganèse dans la phase solide est contenue dans cette fraction ; le manganèse est sous forme de $MnCaCO_3$ (rhodochrosite) et sous forme de MnS et MnS_2 . D'après MORIN (1988), le fer y est quant à lui peu représenté (1,5 à 4 %).

V-3-7 Les enduits minéraux

Le fer présente une affinité particulière pour les fines particules minérales, et plus particulièrement pour les particules argileuses (DARBY et al., 1984). Dans cette fraction le fer est principalement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes adsorbés à la surface des particules argileuses. Ces composés sont relativement stables et sont peu mobilisés dans des conditions de milieux constantes (pH et Eh). C'est le cas dans les estuaires des vases les plus riches en fraction silto-argileuse, présentes en profondeur, et donc peu soumises aux perturbations.

Le manganèse forme également des oxydes et hydroxydes qui vont être adsorbés sur les particules minérales. Toutefois ces composés sont moins stables et plus aisément réductibles ; aussi on assiste à un transfert du manganèse dans les eaux interstitielles (EL GHOBARY et LATOUCHE, 1982).

V-3-8 La bioturbation

Les organismes benthiques vivant dans ou à la surface du sédiment vont engendrer des perturbations physiques au sein de la colonne sédimentaire. Ces perturbations sont liées à la fois au "biopompage" (organismes détritivores et suspensivores) et à la bioturbation (mobilité de certaines espèces comme les vers à l'intérieur de la colonne sédimentaire).

Dans le cas du fer et du manganèse, les pertes de métaux dues au biopompage sont négligeables ; en effet ces deux métaux ne sont pas particulièrement bioaccumulables. La bioturbation tend à homogénéiser les concentrations en métaux sur une quelques dizaines de centimètres (AMYARD *et al.*, 1983)

V-4 LE CADMIUM DANS LE SEDIMENT

En dehors des rejets industriels, les principaux apports de cadmium dans le sédiment proviennent de la sédimentation de particules organiques telles que les exuvies de zooplancton ou les fèces. Le devenir du cadmium dans la colonne sédimentaire sera donc directement dépendant de la dégradation de la matière organique.

Les réactions de dégradation de la matière organique initiées dans la colonne d'eau se poursuivent à l'interface eau-sédiment et ce, en particulier, dans les zones côtières peu profondes où de la matière particulaire peu minéralisée parvient sur le fond. Dans les sédiments, l'oxygène est consommé non seulement par la dégradation de la matière organique mais aussi par l'oxydation des autres substances qui sont produites dans la zone réductrice sous

la surface des sédiments. Les ions manganoux et ferreux qui s'oxydent sous forme insoluble en sont les exemples les plus évidents. Dans la zone oxydante des sédiments, il existe donc une situation particulière où simultanément certains métaux (Cd) sont remis en solution tandis que d'autres précipitent (Fe, Mn).

V-4-1 Relation avec les sels nutritifs et la matière organique

KLINKHAMMER *et al.*, (1982), suggèrent que la relation cadmium-phosphate existant dans la colonne d'eau se poursuit dans les eaux interstitielles oxydantes. EMERSON *et al.*, (1983), dans une étude sur les sédiments estuariens, ont observé une forte augmentation des concentrations en cadmium dissous à l'interface eau-sédiment suivi d'une rapide diminution en profondeur.

La principale source de cadmium pour les eaux interstitielles proviendra de la dégradation de la matière organique ; on peut assimiler le comportement de ce métal à celui des phosphates dont les différentes étapes de dégradation sont présentées dans le tableau 4.

Dans des sédiments à forte dominance silto-argileuse, la dégradation de la matière organique est limitée en profondeur (Cf V-1-1).

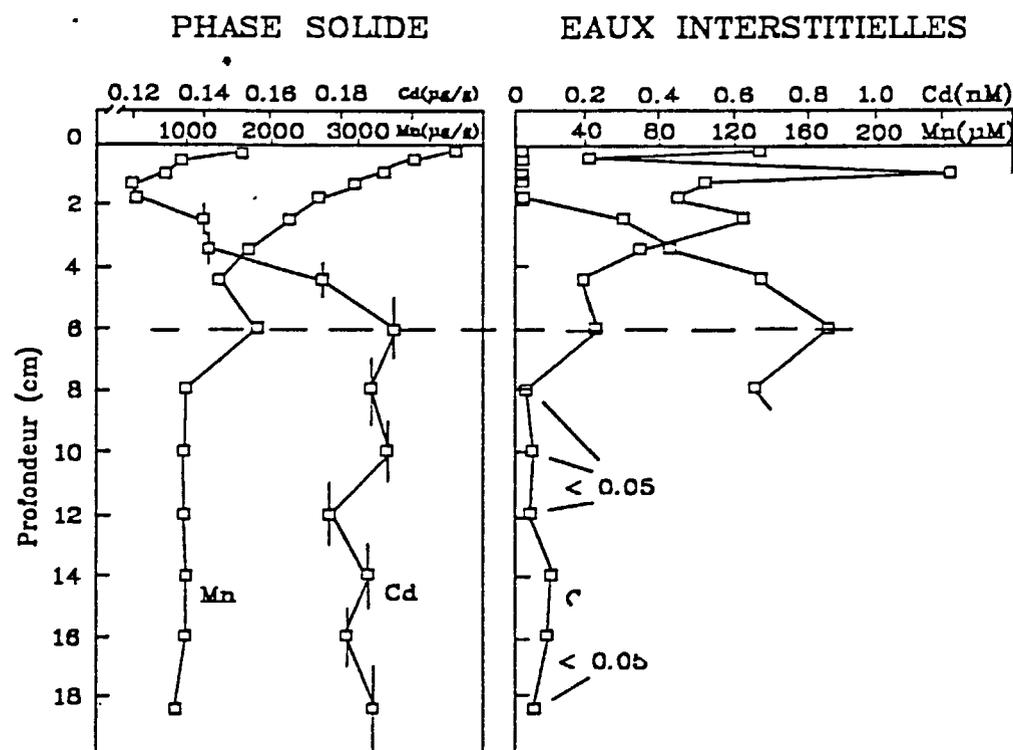
Le cycle du cadmium dépend donc de la dégradation aérobie de la matière organique à laquelle il est lié, puis de la migration du cadmium dissous en direction de la colonne d'eau et du sédiment (GOBEIL *et al.*, 1987).

V-4-2 Influence des oxydes de fer et de manganèse.

GOBEIL *et al.*, (1987) observent un minimum de concentration en cadmium particulaire dans la couche appauvrie en manganèse dissous correspondant à un milieu aérobie. Les auteurs interprètent cette diminution du cadmium dans la phase solide comme la manifestation de sa dissolution progressive en milieu aérobie. Une explication alternative à la présence d'un gradient de cadmium, consiste en la possible coprécipitation du cadmium avec l'oxyde de manganèse néoformé en surface. L'augmentation de la concentration en cadmium dans la phase solide sous la couche de surface s'accompagne de la diminution des concentrations en cadmium dissous (figure 2) ; ces profils sont vraisemblablement produits par la diffusion vers le bas et la précipitation du cadmium mobilisé dans la couche oxique.

GOBEIL *et al.*, (1987) observent cependant qu'il ne s'agit pas d'une situation à l'équilibre, mais que la diagénèse du cadmium est sensible aux variations temporelles de l'apport en matière organique dans le sédiment.

FIGURE 2 : Distributions verticales des concentrations en Cd et en Mn dans les phases dissoute (Cd : nM/l ; Mn : μ M/l) et particulaire de sédiments côtiers (Cd : ng/g ; Mn : μ g/g).
D'après GOBEIL *et al.*, (1987)



En profondeur les concentrations en cadmium sont plus stables et nettement plus importantes dans la phase solide que dans l'eau interstitielle (COSSA et LASSUS, 1989).

Le sédiment profond peut donc être considéré comme un "puits" de cadmium. En dehors d'une remobilisation mécanique (dragage) le cadmium stocké en profondeur a une faible probabilité de retourner dans la colonne d'eau.

V-5 LE MERCURE DANS LE SEDIMENT

Plusieurs études ont été réalisées pour développer les méthodes analytiques permettant de déterminer les concentrations en mercure dans l'environnement (eau, biotope, sédiment, ...). A partir de ces études, des modèles de calculs du cycle global du mercure ont été développés (MACKENZIE et WOLLAST, 1978 ; LANTZY et MACKENZIE, 1979 ; BROSSET, 1981). Ces modèles ont été réalisés pour la période pré-industrielle et contemporaine. Chacun de ces modèles fait ressortir l'importance de la spéciation chimique du mercure au niveau du sédiment. En effet, il semblerait que le mercure sous forme méthylée ait un comportement différent dans le sédiment (SUZUKI et SUGIMURA, 1985) ; par ailleurs le méthyl-mercure correspond à la forme la plus toxique de cet élément. Aussi dans le compartiment sédiment nous avons distingué la distribution du mercure total de celle du méthyl-mercure.

V-5-1 Le mercure total

Les concentrations en mercure observées dans les sédiments estuariens présentent un gradient de répartition géographique qui est directement lié à la nature du sédiment. En effet, dans une étude récente sur la contamination du mercure dans la rivière Yare (GB) BUBB *et al.*, (1993) ont montré que, indépendamment de la proximité de dépôts provenant de plusieurs compagnies chimiques, les plus fortes concentrations en mercure total étaient identifiées dans les sédiments fins, riches en matière organique, dont la fraction silto-argileuse était supérieure à 50 %. Les sédiments sableux et coquilliers présentaient des niveaux de contamination relativement plus faibles.

D'après LU *et al.*, (1986), les principales espèces chimiques du mercure seraient organiques ou liées fortement à la matière organique. Ainsi, comme pour le cadmium le comportement du mercure sera dépendant entre autres de la dégradation de la matière organique.

Dans les zones de forte sédimentation le mercure peut être enfoui jusqu'à 1 m de profondeur (BUBB *et al.*, 1993).

V-5-1 Le méthyl-mercure

La méthylation du mercure est directement influencée par la température, le potentiel d'oxydo-réduction et la salinité (COMPEAU et BARTHA, 1987). CRAIG et MORETON (1983), suggèrent que la teneur en sulfate pourrait être un facteur limitant : les concentrations en mercure méthylé dans des sédiments estuariens sont directement proportionnelles à la concentration en sulfate jusqu'à 1,8 mg/g, teneur au-dessus de laquelle les niveaux de méthyl-mercure chutent. L'origine de cette diminution rapide serait due à la réduction des sulfates en sulfure et à la formation de sulfure mercurique. Les sulfures étant surtout présents en milieu réducteur, la proportion de méthyl-mercure en profondeur devrait être moins importante qu'en surface.

La méthylation dans les sédiments marins et estuariens est le résultat de l'activité bactérienne (COSSA et LASSUS, 1989), bien que l'éventualité d'une méthylation chimique ne puisse être exclue (WEBER *et al.*, 1985).

De nombreuses transformations chimiques du mercure se déroulent aux interfaces entre l'eau et les sédiments. Elles sont liées aux caractéristiques de sorption vis à vis des composés du mercure et de ses ions, aux conditions physico-chimiques du milieu et à la présence de micro-organismes. La méthylation est notamment contrebalancée par la déméthylation.

* La méthylation

Le principal agent méthylant est la méthylcobalamine ($\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$) produite par les micro-organismes (CRAIG, 1986). La méthylation se déroule en dehors de la cellule à la fois en condition aérobie et anaérobie avec un taux maximum apparaissant en anaérobiose pour des potentiels redox allant de -100 à +150 mV. De plus sous des conditions légèrement acides ou neutres, la méthylation se limite à la formation de méthylmercure (CH_3Hg^+), tandis que sous des conditions légèrement basiques, il y a formation de diméthylmercure ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$).

D'autres mécanismes de méthylation ont été proposés. Les acides humiques et fulviques, mélangés au sédiment, seraient aussi des agents méthylants naturels, mais d'après CRAIG (1986) leur rôle serait négligeable.

* La déméthylation

S'agissant du déplacement inverse, celui qui conduit à la déméthylation, il a été montré que les sulfures présents dans le sédiment jouent un rôle particulier ; pour les niveaux de sulfure

supérieurs à 2 mg/g, le méthylmercure est piégé à l'état de $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$, puis il y a formation de sulfure mercurique. La disproportion qui peut exister entre S^{2-} et le méthylmercure serait en particulier un des facteurs qui contrôlent le processus. CRAIG et MORETON (1986), dans une étude sur des estuaires britanniques, ont montré que la concentration en méthylmercure dans les sédiments croît simultanément avec la concentration en S^{2-} jusqu'au seuil de 3 mg/g ; puis elle décroît lorsque la concentration en sulfure, augmente encore ; et qu'il y a formation de diméthylmercure.

La déméthylation par voie bactérienne est de portée beaucoup plus générale ; elle aboutit à du mercure métallique et du méthane qui sont des formes volatiles.

Les différentes voies qui conduisent à la méthylation et à la déméthylation, constituent un ensemble équilibré au travers duquel il y a circulation du mercure. Il en résulte, d'après CRAIG et BARTHLETT (1978) une proportion de mercure méthylé fixé dans les sédiments marins le plus souvent voisine de 1,5 % du mercure total.

C'est au niveau de la couche de subsurface (4-8 cm) que les concentrations en méthylmercure sont les plus importantes (BUBB *et al.*, 1993 ; étude sur l'estuaire du Yare), puis on observe une diminution des concentrations avec la profondeur (le méthylmercure n'a pas été détecté à des profondeurs excédant 28 cm). Cette distribution spatiale peut être expliquée par l'opposition des réactions de méthylation et de déméthylation. Dans les sédiments les systèmes bactériens aérobies sont les principaux responsables de la déméthylation, tandis que les communautés bactériennes moins dépendantes de l'oxygène, ont plutôt une action de méthylation (COMPEAU et BARTHA, 1984). Ainsi, l'action déméthylante des bactéries aérobies va réduire les concentrations en méthyl-mercure à la surface du sédiment ; aux profondeurs un peu plus importantes, l'action déméthylante sera inhibée par le manque d'oxygène, et au contraire, l'action des bactéries méthylantes sera favorisée ; ceci entraîne une accumulation de méthyl-mercure dans la couche de subsurface. Toutefois, dans des conditions fortement réductrices (sédiment profond), la formation de sulfites de mercure limite la disponibilité des ions mercure, ce qui diminue l'activité bactérienne et donc réduit les concentrations en méthyl-mercure en profondeur.

V-6 CONCLUSION

Dans les sédiments, le partage des métaux entre les formes dissoutes et particulières (eau interstitielle/particules solides) est dirigé par les mêmes processus que ceux présentés pour l'eau et les MES.

Les métaux associés au sédiment sont soumis aux facteurs hydrodynamiques qui vont influencer leur répartition dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Lorsque les métaux sont sous forme dissoute dans l'eau interstitielle, les facteurs hydrodynamiques vont favoriser les processus de diffusion vers la colonne d'eau ; les métaux associés aux particules solides pourront être remis en suspension.

Le fer et le manganèse sont beaucoup plus présents dans les phases solides que dans l'eau interstitielle. Le manganèse est principalement associé aux carbonates et sulfures tandis que le fer prédomine sous forme d'oxydes et d'hydroxydes à la surface des minéraux.

Le cadmium présente un comportement très semblable à celui des phosphates et dépend donc essentiellement de la dégradation de la matière organique. En milieu aérobie le cadmium

est dissous dans l'eau interstitielle, alors qu'en milieu anaérobie il est associé aux oxydes de manganèse.

En ce qui concerne le mercure, il est nécessaire de distinguer le mercure total des formes méthylées. Les principales espèces chimiques du mercure dans le sédiment sont les formes organiques. Le mercure total est associé aux particules fines et à la matière organique, sa distribution dépend, comme pour le cadmium, de la dégradation de la matière organique. La méthylation du mercure est réalisée principalement par les bactéries. Dans les sédiments, c'est dans la couche de sub-surface que les concentrations en méthyl-mercure sont les plus importantes. Le méthyl-mercure n'est pas présent en profondeur, et en surface, les bactéries aérobies ont une action déméthylante.

2ème Partie : PROCESSUS DE TRANSFERT DES CONTAMINANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES DANS LE MILIEU

I INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, de nombreuses études ont été menées pour tenter de prédire le devenir des contaminants organiques dans l'environnement à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques et des conditions de milieu (CREWS *et al.*, 1977 ; HAQUE, 1977 ; HASSET et LEE, 1977 ; DUGAST, 1981 ; BAXTER *et al.*, 1988 ; BRUGGEMAN *et al.*, 1981 ; CONNOLLY, 1991 ; EISENREICH *et al.*, 1979 . HOFFMANN, 1992).

Les principales caractéristiques physico-chimiques agissant sur le comportement des contaminants organiques dans l'environnement sont leur hydrosolubilité, leur pression de vapeur, leur vitesse de volatilisation, leur coefficient de partage octanol/eau, et leur liposolubilité. L'étude des relations entre ces différentes propriétés est particulièrement intéressante pour prédire le comportement d'un contaminant organique dans l'environnement. Elle permet de définir trois principaux groupes de contaminants organiques (DUGAST, 1981) :

- (1) les composés volatils, pour lesquels la photodégradabilité est importante. Ces contaminants sont pas accumulés dans le sédiment ou les organismes aquatiques.
- (2) les composés solubles dans l'eau, souvent plus rapidement dégradables.
- (3) les composés peu solubles dans l'eau, à haute constante d'adsorption et susceptibles d'accumulation dans les sédiments et la matière vivante.

Dans ce travail nous nous sommes principalement intéressés à ce troisième groupe.

II GENERALITES

Afin de connaître le devenir des contaminants organiques dans l'environnement aquatique il est nécessaire d'évaluer trois processus majeurs :

- (1) les voies d'entrée des contaminants dans l'environnement.
- (2) les différentes réactions physiques et/ou chimiques susceptibles d'intervenir sur le composé (réactions photochimiques, transformations biologiques/dégradation ...)
- (3) les processus de transferts à travers les différents compartiments.

II-1 LES PRINCIPALES VOIES D'ENTREE DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

Les contaminants organiques parviennent aux systèmes marins et lacustres selon différents mécanismes de transports :

- (1) Transport atmosphérique. Ce transport peut être particulièrement important pour les pesticides. En effet, ces composés sont généralement appliqués par pulvérisation sur les cultures et une partie de la quantité appliquée est entraînée par l'air. Les concentrations de

pesticides susceptibles de passer dans l'atmosphère sont d'autant plus élevées que la tension de vapeur de ces produits est élevée. Sous forme de gaz ou de particules entraînées par le vent, ces composés contribuent à une contamination générale de l'environnement. Ils sont ensuite ramenés à la surface du sol ou dans l'eau par les précipitations (PORTMAN, 1979).

(2) Apports par les rivières. Les phénomènes de ruissellement et de lessivage des sols urbains et des terres agricoles contribuent à la contamination des eaux continentales et des nappes phréatiques, et finalement des estuaires.

(3) Rejets directs et indirects. Ce type d'apports dépend, de façon notable, de l'activité industrielle de la zone concernée. Certaines industries chimiques peuvent en effet être des sources de contamination par le rejet dans le milieu des "déchets" de fabrication. Les apports indirects correspondent, par exemple, aux dépôts de dragage ou au lessivage des décharges urbaines qui peuvent contenir des quantités non négligeables de contaminants.

A ces trois principales sources, essentiellement terrestres, de contaminants organiques dans l'environnement, il convient de rajouter les apports liés à l'activité maritime (rejets d'hydrocarbures) et aux pollutions accidentelles.

II-2 COMPORTEMENT DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

Les contaminants organiques ont des pressions de vapeur faibles et une forte hydrophobicité ce qui correspond à des coefficients de partage octanol/eau élevés ; ils peuvent être caractérisés comme des particules non-réactives chimiquement. (EISENREICH, 1987 ; SCHWARZENBACH *et al.*, 1993). Ces contaminants présentent une haute affinité pour les particules contenant de la matière organique (SWACKHAMER et SKOGLUND, 1991); leur devenir dans le milieu dépend donc du transport et du devenir des particules organiques (EADIE et ROBBINS, 1987 ; EISENREICH, 1987 ; BAKER *et al.*, 1991).

Le devenir de ces contaminants organiques dépend d'un grand nombre de facteurs tels que (1) l'adsorption sur les particules et sur la matière organique qui s'y trouve, (2) l'entraînement par les eaux de pluie ou de ruissellement, la sédimentation et l'accumulation dans les sédiments, (3) la dégradation physico-chimique, (4) la dégradation par les micro-organismes, (5) le transfert dans les systèmes biologiques. Parmi ces processus, seuls ceux appartenant aux catégories (3), (4) et (5) (dans la mesure où certains composés sont métabolisés par les organismes), contribuent à diminuer les quantités de contaminants organiques dans l'environnement (MATSUMURA, 1985).

II 2 1 Adsorption sur les particules

Le comportement des contaminants organiques dans le milieu aquatique est largement influencé par les processus d'adsorption sur les matières en suspension et leur dispersion est liée à la dynamique hydrosédimentaire du milieu environnant, avec piégeage possible dans les zones de faible énergie.

Les propriétés de sorption de ces contaminants sont largement contrôlées par le contenu en carbone organique des particules, qui est plus important dans les vases et les particules très fines. De récentes études ont montré que les contaminants organiques sont incorporés aux particules riches en matière organique. Celles-ci ont une vitesse de chute relativement élevée, de l'ordre de 10 à 100 m/jour (BAKER *et al.*, 1991). Les travaux expérimentaux indiquent que

les processus d'adsorption des substances organiques peu solubles se décomposent généralement en une phase initiale d'adsorption rapide, suivie par une phase d'adsorption beaucoup plus lente (HAQUE *et al.*, KARICKHOFF, 1980). En vue de modéliser un tel processus, on admet que la cinétique d'adsorption est suffisamment rapide pour qu'il existe un état d'équilibre entre les formes dissoutes et les formes adsorbées.

L'adsorption d'une substance chimique sur du matériel particulaire peut être représentée par son coefficient de partage (ou de distribution) entre les phases solide et liquide, selon l'équation :

$$K_p = \frac{C_s}{C_w}$$

C_s et C_w représentent respectivement à l'équilibre la quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide et la concentration à l'équilibre de la substance dans la phase aqueuse.

Le pourcentage de la fraction adsorbée dépend non seulement du coefficient de partage K_p mais également de la concentration en matière en suspension [MES] :

$$\% \text{ Ads} = 100 \times \frac{K_p \times [\text{MES}]}{10^6 + K_p [\text{MES}]}$$

Il est par ailleurs admis que le processus d'adsorption des substances organiques non-ioniques (incluant ainsi les hydrocarbures et les composés halogénés) est défini essentiellement par le processus de partage entre l'eau et la matière organique : K_{co} (CHIOU, 1983 ; KARICKHOFF *et al.*, 1979) :

$$K_{co} = \frac{\text{concentration par rapport au carbone organique (mg / g)}}{\text{concentration dans l'eau (mg / l)}}$$

Si (Co) représente le pourcentage de carbone organique dans le sédiment ou les matières en suspension on a :

$$K_{\infty} = K_p \times \frac{100}{(Co)}$$

Le rôle de la matière organique d'un sédiment ou des matières en suspension est analogue à celui d'un solvant. Le coefficient de partage K_{co} peut être corrélé avec le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). Plusieurs équations ont été définies reliant le coefficient d'adsorption K_{co} et le coefficient de partage octanol/eau K_{ow} (KARICKHOFF *et al.*, 1979 ; MEANS *et al.*, 1980 ; KARICKHOFF, 1981 ; CHIOU *et al.*, 1983 ; GERST et MINGERGRIN, 1984).

Ainsi, l'adsorption des contaminants organiques dépend essentiellement de leur coefficient de partage octanol/eau (et donc de leur solubilité dans l'eau) et du pourcentage de matière organique dans l'adsorbant (MES ou sédiment).

II-2-2 Sédimentation et accumulation dans les sédiments

Le devenir des contaminants organiques hydrophobes adsorbés sur les particules en suspension, sera directement dépendant de la dynamique hydrosédimentaire. Dans les zones à forte sédimentation, les contaminants organiques seront accumulés à la surface du sédiment.

Le temps de résidence des particules contenant des contaminants organiques est relativement faible dans la colonne d'eau et ces contaminants sont libérés efficacement dans la

zone benthique où ils peuvent être recyclés, transformés, dégradés, remis en suspension ou incorporés dans le sédiment. (BAKER *et al.*, 1991).

Dans une étude récente, GOLDEN *et al.*, (1993) ont étudié les taux d'accumulation de plusieurs contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments. Ces taux peuvent être calculés à partir de l'équation suivante :

$$\text{Accum} = C_{\text{sed}} \times W$$

avec Accum : taux d'accumulation (ng.cm⁻². an⁻¹)
 Csed : concentrations des contaminants dans le sédiment superficiel (ng/gPS)
 W : taux de sédimentation (g.cm⁻². an⁻¹) basé sur la datation au plomb 210.

Les taux d'accumulation ainsi déterminés ont des valeurs différentes selon les sites. En effet d'autres paramètres que la sédimentation sont à prendre en compte car des phénomènes tels que la dynamique de l'eau et la bioturbation vont influencer les taux d'accumulation des contaminants organiques hydrophobes dans le sédiment. Ainsi, afin de prendre en compte ces mécanismes, GOLDEN *et al.*, (1993), ont estimé un facteur de correction (FF) pour chacun de leurs sites d'étude. Ce facteur est déterminé à partir du rapport isotopique des mesures de ²¹⁰Pb dans des carottes de sédiment et des valeurs de ²¹⁰Pb dans les dépôts atmosphériques (URBAN *et al.*, 1990 ; KADA et HEIT, 1992).

Le facteur de correction varie de 1,06 à 2,43 dans les grands lacs canadiens (HERMANSON et CHRISTENSEN, 1991).

EISENREICH *et al.*, (1989) ont montré que les concentrations en PCB dans les sédiments de plusieurs lacs étaient généralement très voisines quand elles sont corrigées du facteur FF.

Ainsi, les taux d'accumulation des contaminants organiques hydrophobes peuvent être décrits par l'équation suivante :

$$\text{Accum} = \frac{C_{\text{sed}} \times W}{\text{FF}} \quad \text{avec} \quad \text{FF} = \frac{[\text{Pb}^{210}]_{\text{sed}}}{[\text{Pb}^{210}]_{\text{atm}}}$$

Toutefois, si, dans les lacs étudiés, les principales sources de contaminants sont les dépôts atmosphériques, l'apport par les fleuves est loin d'être négligeable en zone estuarienne. Aussi, afin de pouvoir utiliser ces équations il est indispensable d'évaluer également les apports par les fleuves et le facteur de correction FF devient alors FF_c.

$$\text{FF}_c = \frac{[\text{Pb}^{210}]_{\text{sed}}}{[\text{Pb}^{210}]_{\text{atm}} + [\text{Pb}^{210}]_{\text{fle}}}$$

Ces équations permettent de déterminer les taux de sédimentation des contaminants organiques hydrophobes dans le sédiment. Au sein du sédiment on peut observer différentes couches sédimentaires qui varient par leur composition tant chimique que granulométrique, leurs conditions physico-chimiques et leur épaisseur. L'affinité des contaminants organiques pour ces différentes couches est différente et, BAKER et EISENREICH (1989) ont estimé que les principaux facteurs intervenant sur cette affinité sont le pourcentage d'éléments fins (fraction inférieure à 63 µm) et le pourcentage de matière organique.

II-2-3 Dégradation physico-chimique

Les principales voies de dégradation des contaminants organiques sont celles assurées par les micro-organismes (biodégradation), les plantes et les animaux (voies métaboliques) et par l'action de la lumière (photo-décomposition). A ces processus de dégradation, il convient d'ajouter les réactions acido-basiques et d'oxydo-réduction qui peuvent entraîner, dans l'eau et dans le sédiment, la dégradation de certains micropolluants.

Les autres facteurs, tels que la chaleur et le pH, n'ont une action efficace qu'à l'égard des pesticides instables comme la simazine, l'atrazine, et le malathion. Toutefois, ces facteurs peuvent jouer un rôle considérable dans la dégradation ultérieure des intermédiaires métaboliques instables résultant de la restructuration de certaines substances insecticides appliquées lors de traitements phytosanitaires.

Contrairement à ce qui est souvent admis, ces processus de dégradation n'aboutissent pas nécessairement à des produits non toxiques (THOME, 1987).

* Dégradation photochimique.

L'absorption de la lumière par les molécules peut avoir pour conséquence de les faire passer dans un état d'excitation correspondant à des niveaux d'énergie électronique élevée. Les molécules excitées peuvent ensuite donner lieu à des réactions d'interactions avec d'autres molécules. Les groupes organiques pouvant être l'objet de telles transitions sont appelés groupes chromophores.

Les principaux groupes fonctionnels sont repris dans le tableau 5

TABLEAU 5 : Groupes fonctionnels chromophores (THOME, 1988)

Chromophores	Groupes fonctionnels	λ max	ϵ max
-O-	CH ₃ OH	1830	500
-Cl	CH ₃ Cl	1730	100
-Br	CH ₃ Br	2040	200
-N-	(CH ₃) ₂ N	2270	900
>C=C<	CH ₂ =CH ₂	1710	15500
-C≡C-	CH≡CH	1730	6000
>C=O	(CH ₃) ₂ CO	1890	900

ϵ : coefficient d'extinction molaire ; plus il est élevé, plus l'absorption est forte.

λ : longueur d'onde (nm)

Toutefois, dans l'environnement, la seule source de radiations électromagnétiques naturelles est l'énergie solaire et cette énergie devient faible aux longueurs d'onde en dessous de 290 nm.

Les molécules possédant des doubles liaisons ou des cycles aromatiques présentent des coefficients d'extinction molaire élevés et ont donc besoin de beaucoup d'énergie pour rompre leurs liaisons. Ce niveau d'énergie est tout à fait incompatible avec l'énergie des radiations du spectre visible. Il en résulte que les molécules aromatiques et celles possédant des doubles liaisons sont les plus résistantes à la photodégradation.

*** Dégradation par réactions acido-basiques ou d'oxydo-réduction**

Les micro-polluants présents dans l'eau ou le sédiment peuvent être l'objet de réactions acido-basiques et/ou de réactions d'oxydo-réduction. Sans entrer dans les détails de la théorie des potentiels redox et de leur réaction avec le pH, on peut dire que le pouvoir oxydant ou réducteur du milieu et la tension redox déterminent la distribution des micropolluants dans les écosystèmes d'une part et conditionnent leur possibilité de dégradation d'autre part.

Les facteurs redox qui ont une influence marquée sur les métaux lourds (voir partie précédente), peuvent également influencer le devenir de certains contaminants organiques (ex : le toxaphène, insecticide chloré, dans des conditions réductrices du sédiment).

Il est possible de déterminer la tension redox des micro-polluants organiques par des systèmes d'électrolyse complexes. Plus leur tension E_{red} est négative, plus le milieu devra être réducteur pour obtenir la dégradation. Ces tensions redox sont présentées dans le tableau 6.

TABLEAU 6 : Potentiels de réduction E_{red} de quelques micropolluants organiques (THOME, 1988).

Micro-polluants organiques	E_{red} (mvolt)
Pentachlorobenzène	-1322
Hexachlorobenzène	-1573
Lindane	-1520
p,p'-DDT	-1240
p,p'-DDD	-2068
p,p'-DDE	-1757
2,4-Dichlorobiphényle	-1983
2,3,4-Trichlorobiphényle	-1783
2,3,4,5-Tétrachlorobiphényle	-1679
1,2,4-Trichloronaphtalène	-1565
1,2,3,4- Tétrachloronaphtalène	-1393

Dans les sédiments, les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction sont généralement comprises entre 10 et -100 mV. Donc aucun des micropolluants cités ne peut être dégradés.

*** Dégradation par hydrolyse**

Elle correspond au remplacement d'un radical quelconque par un radical hydroxyle (-OH). Dès lors, les réactions d'hydrolyse devraient être assez répandues dans l'environnement et contribuer à la dégradation des micro-polluants. Toutefois, dans les conditions naturelles, les possibilités d'hydrolyse sont très limitées du fait de la faible hydrosolubilité de la majorité des contaminants organiques. Ces réactions auront une influence prépondérante sur les insecticides et les herbicides du groupe des carbamates.

II 2 4 Dégradation par les micro-organismes du sédiment

Dans les milieux aquatiques, il existe généralement une population de micro-organismes riche et diversifiée, dont le développement est, en partie au moins, sous la dépendance des facteurs physico-chimiques du milieu. Les principaux groupes de micro-organismes des sédiments sont les actinomycètes, les champignons et les bactéries. Ces micro-organismes sont influencés par les apports telluriques, qu'ils soient naturels ou d'origine humaine.

Les micro-organismes sont capables de dégrader une très large variété de composés organiques, des plus simples aux plus complexes (pétroles, cires, gommes,...). Ils jouent un rôle déterminant dans le métabolisme des pesticides (GAUTHIER *et al.*, 1984).

Les principales voies métaboliques microbiennes sont : (1) la déhydrochlorination (au cours de laquelle un atome de chlore et un atome d'hydrogène du carbone adjacent sont enlevés), (2) la déchlorination réductrice (un atome d'hydrogène remplace le chlore enlevé), (3) l'oxydation (essentiellement époxydation d'une double liaison). Ces micro-organismes utiliseraient les micro-polluants comme source de carbone pour leur croissance.

II-2-5 Transfert dans les systèmes biologiques

L'accumulation dans les organismes marins constitue un aspect essentiel du comportement des contaminants organiques dans l'environnement. Les observations montrent que les concentrations mesurées dans les tissus de poissons et d'organismes benthiques peuvent être de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs aux concentrations relevées dans le milieu aquatique.

Les taux de bioaccumulation dans les écosystèmes aquatiques semblent être plus importants que dans les écosystèmes terrestres. Une des raisons majeures de cet état de fait serait liée aux caractéristiques lipophiles des principaux contaminants organiques. Dans les écosystèmes aquatiques, les composés, dont la solubilité dans l'eau est faible, vont être adsorbés sur des matériaux organiques ou inorganiques en suspension, ou adsorbés par les organismes riches en lipides. D'autre part, l'eau est un excellent milieu pour assurer la dispersion de ces contaminants sous forme de particules en suspension.

Les organismes aquatiques présentent trois voies principales d'assimilation des contaminants:

- L'eau, à travers les surfaces branchiales, les échanges cutanés, ou la filtration dans le cas d'organismes filtreurs,
- la nourriture, qui est une voie d'autant plus importante que l'échelon trophique est élevé,
- le sédiment, soit par ingestion directe (détritivores), soit par échanges cutanés (phénomène d'adsorption) pour les organismes benthiques.

L'assimilation à partir de l'eau, que ce soit par l'intermédiaire de la respiration, ou des échanges cutanés peut être décrite par les processus d'adsorption (Cf II-2-1).

Pour les organismes vivants on ne parle pas de coefficient de partage mais de facteur de bioconcentration. Ce facteur K_B est décrit par le rapport suivant :

$$K_B = \frac{C_B}{C_w}$$

C_B représente la concentration du contaminant dans une espèce biologique et C_w la concentration dans l'eau. Le facteur de bioconcentration est directement dépendant du pourcentage lipidique de l'espèce (Flip) et du coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) qui caractérise le contaminant. D'autres paramètres vont également influencer le transfert de contaminants à partir de l'eau. Ces paramètres sont de deux natures : ceux liés à la stéréochimie des contaminants et ceux liés aux espèces biologiques (structure des membranes). Les molécules planes sont en général plus facilement associées à la matière organique que les molécules globulaires, ceci pour un même poids moléculaire ; en effet, les molécules planes comme les PAH, les dioxines, et certains congénères de PCB (sans chlore en position ortho)

seraient plus solubles dans les lipides que les molécules globulaires (McFARLAND et CLARKE, 1989).

Par ailleurs, les "grosses" molécules peuvent ne pas passer les membranes biologiques et donc présenter une affinité plus grande pour la matière organique "morte" (OPPERHUIZEN *et al.*, 1985).

L'accumulation de contaminants à partir de la nourriture est un phénomène plus complexe. Elle dépend de plusieurs facteurs : (1) les niveaux de contamination de l'espèce proie, (2) l'assimilation efficace de contaminants dans l'organisme, (3) l'excrétion de contaminants par les fèces (4) la métabolisation de certains composés.

L'assimilation à partir du sédiment peut être considérée comme une redistribution de contaminants entre une source (carbone organique des sédiments) et un récepteur (lipides des organismes) ; on détermine ainsi le facteur de bioaccumulation qui dépendra de la concentration dans le carbone organique des sédiments et dans les lipides des organismes. Le coefficient de partage entre le sédiment et les organismes a été défini par LAKE *et al.*, (1987) :

$$K_f = \frac{C_{i_{sed}} \times (F_{oc})^{-1}}{C_{i_{sp}} \times (F_{lip})^{-1}}$$

$C_{i_{sed}}$: Concentration du contaminant dans le sédiment (ng.g⁻¹ de sédiment sec)

$C_{i_{sp}}$: Concentration du contaminant dans l'espèce (ng.g⁻¹ de poids sec)

(F_{oc}) : Fraction de carbone organique dans le sédiment

(F_{lip}) : Fraction lipidique dans l'espèce

De nombreux modèles ont été réalisés pour décrire les mécanismes de bioaccumulation de contaminants organiques (THOMANN, 1991 ; BARBER *et al.*, 1988 ; NEELY, 1979 ; HAMELINK, 1982 ; GOBAS *et al.*, 1987 ; BRUGGEMAN *et al.*, 1982 ; THOMANN et CONNOLLY, 1984 . CONNOLLY, 1991 ; LOIZEAU 1993). Dans les écosystèmes benthiques le transfert de contaminants organiques du sédiment vers les espèces vivantes est un phénomène très important. Les processus de remise en suspension des sédiments accentuent la biodisponibilité des contaminants et donc favorisent la bioaccumulation. A travers les mécanismes d'excrétion, les contaminants non-métabolisables sont toutefois, susceptibles de retourner dans le sédiment. Dans les zones de forte sédimentation, les contaminants peuvent être enfouis plus profondément et donc devenir inaccessibles aux organismes vivants.

III CONCLUSION

Les contaminants entrant dans un système aquatique ne sont pas suffisamment dilués dans la colonne d'eau, même dans les grands lacs ou dans les zones côtières, et ainsi sont susceptibles d'être accumulés dans les sédiments profonds. L'importance avec laquelle les contaminants organiques sont recyclés, et/ou remis en suspension dans la colonne d'eau ou encore soumis à la bioturbation déterminera la contribution du sédiment sur le temps de résidence des contaminants dans le milieu (GOLDEN *et al.*, 1993).

Le "devenir" des contaminants organiques dans le sédiment est gouverné par trois facteurs majeurs :

- la structure chimique et les propriétés du composé,
- les caractéristiques chimiques, biologiques et physiques du sédiment,
- les conditions environnementales du milieu.

Les trois processus majeurs qui affectent ces contaminants dans le sédiment sont :

- l'adsorption,
- la dégradation (physico-chimique ou biologique),
- l'absorption (assimilation par des organismes vivants).

Les caractéristiques des principaux groupes de contaminants organiques (hydrocarbures polycycliques PAH, pesticides chlorés, polychlorobiphényles PCB, et dibenzodioxines) sont présentés dans le tableau 7.

TABLEAU 7 : Les contaminants organiques dans le sédiment

Les composés aromatiques monocycliques

Le benzène, le toluène et la majorité de leurs dérivés sont relativement volatils et solubles dans l'eau : aussi, ils ne présentent pas de dispersion significative dans le sédiment. Les composés présentant un nombre important de substitutions chlorées ou azotées comme le dichlorobenzène, l'hexachlorobenzène et le dinitrotoluène ont connu de larges applications dans l'industrie et sont susceptibles d'être présents à des niveaux importants à proximité de rejets industriels. (DURHAM et OLIVER, 1983).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les aromatiques polycycliques comme le benzo[a]pyrène, le fluoranthène, le pyrène et l'anthracène sont généralement associés aux industries lourdes. Des niveaux très importants de PAH peuvent être trouvés dans le sédiment à proximité des plates-formes pétrolières ou des raffineries (DAVIES *et al.*, 1981).

Les pesticides chlorés

Des concentrations en DDT de l'ordre de 94000ng/g ont été mesurées dans le sud de la Californie à proximité de Los Angeles ; suite à cette contamination, les oiseaux, les mammifères et les poissons ont présenté des troubles importants de la reproduction (YOUNG et HEESSEN, 1978). Ces composés présentent une durée de vie relativement longue, le sédiment est ainsi une source potentielle de contamination pour les années à venir.

Les polychlorobiphényles

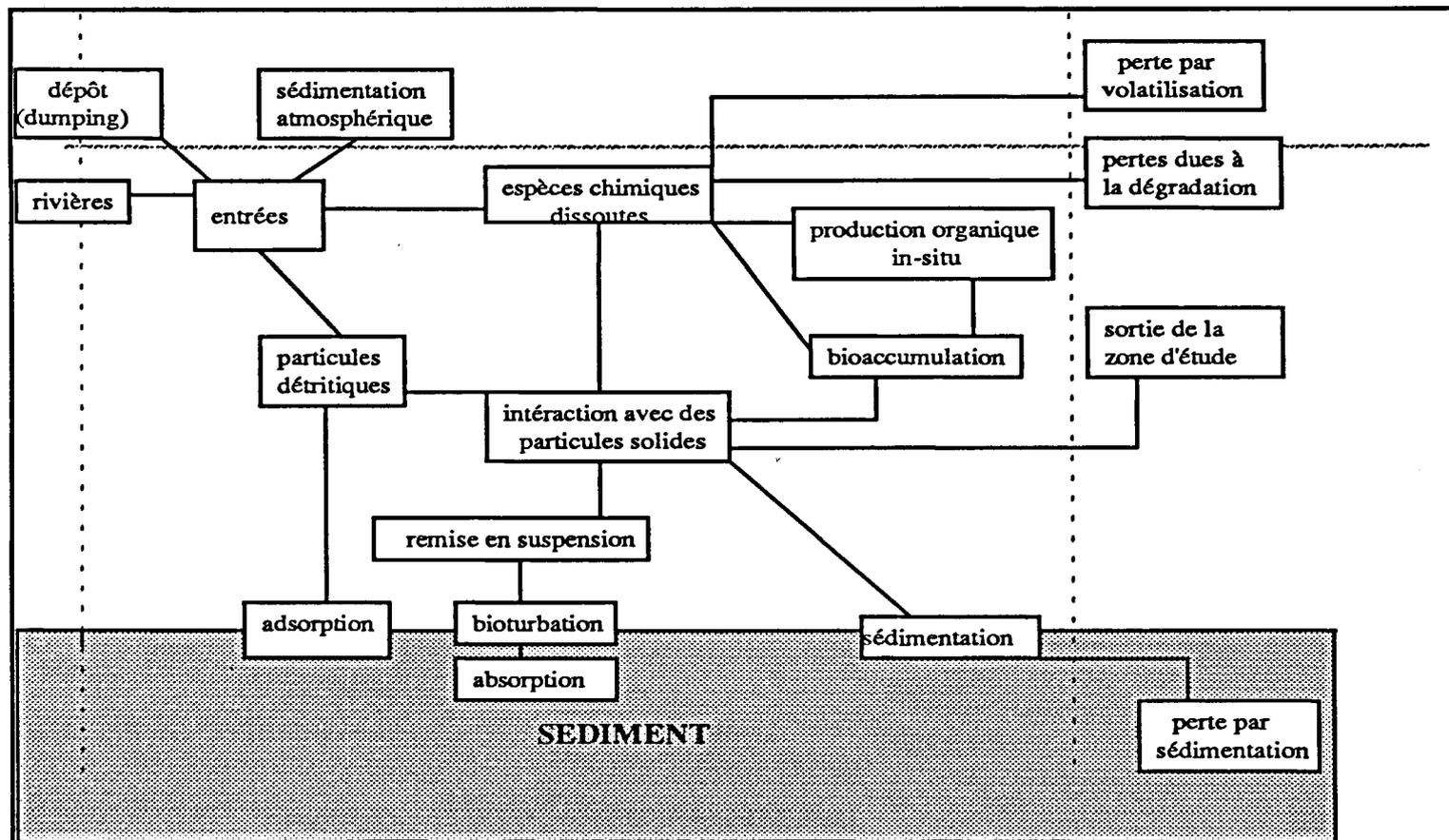
Les PCB ont été identifiés dans la plupart des compartiments de l'environnement tant terrestre que marin. Ce sont des composés bioaccumulables, et qui présentent également une grande affinité pour la matière organique ; ils sont considérés comme étant accumulables dans le sédiment (ELDER *et al.*, 1982). Les sédiments peuvent constituer un lieu de stockage de ces composés et devenir ainsi une source potentielle de contamination pour les organismes.

Les dibenzo-p-dioxines polychlorés

Ce type de composés se retrouve fréquemment dans les sédiments, les principales sources étant l'incinération de composés aromatiques chlorés. Ces composés peuvent être associés aux métaux et aux résidus pétroliers (SMITH *et al.*, 1986).

La figure 3 résume les principaux processus biogéochimiques affectant les contaminants organiques dans un écosystème marin.

FIGURE 3 : Devenir des contaminants organiques dans un écosystème marin



Dans les parties qui vont suivre, nous présenterons, à titre d'exemple, le comportement de trois contaminants organiques : Les PCB, le lindane et les PAH

IV EXEMPLE DES PCB EN MILIEU ESTUARIEN

IV-1 INTRODUCTION

Avec le développement rapide de l'industrie chimique après la seconde guerre mondiale, l'environnement s'est trouvé contaminé par des quantités croissantes de substances toxiques d'origine diverse, industrielle ou agricole. Parmi ces contaminants, les plus préoccupants sont les substances peu dégradables. Les PCB (polychlorobiphényles) représentent un exemple type de ces composés persistants, toxiques et omniprésents dans l'environnement.

Les PCB sont des composés chimiques obtenus par chloration du biphényle et possèdent de un à dix atomes de chlore par molécule. Il y a ainsi, dans la famille des PCB, 209 congénères distincts se différenciant par le nombre et la position des atomes de chlore (annexe 1). C'est cette structure chimique qui leur confère les propriétés physico-chimiques telles qu'une faible solubilité dans l'eau, une faible volatilité et une absence de réactivité chimique. Ces caractéristiques expliquent leur comportement dans l'environnement.

La contamination de l'environnement par les mélanges de PCB résulte des nombreuses applications industrielles auxquelles ils ont donné lieu de façon plus ou moins bien contrôlée. En particulier, ils ont été utilisés dans les transformateurs électriques sous forme de mélanges techniques comme le pyralène en raison de leur stabilité chimique et thermique associée à une capacité diélectrique élevée. Ces composés ont été utilisés depuis 1930, et la production mondiale cumulée se situerait aux environs de 1,5 millions de tonnes. L'identification, en 1964, de résidus de PCB dans l'environnement, et par la suite la prise de conscience des effets de cette contamination chimique, ont conduit dans les années 70, à des restrictions d'usages, au contrôle de leur utilisation et de leur destruction. Finalement la production des PCB a été arrêtée dans de nombreux pays, en 1987 pour ce qui concerne la France.

L'incinération des déchets domestiques et industriels représente une autre source de contamination par ces composés organochlorés.

En raison de leur caractère hydrophobe, les PCB sont facilement adsorbés sur les particules solides et peuvent être accumulés dans les tissus riches en lipide. Dans l'environnement aquatique, la majeure partie des PCB est transportée sous forme particulaire en association avec les matières en suspension.

En milieu estuarien les PCB sont principalement introduits par les apports fluviaux ; toutefois les apports atmosphériques peuvent constituer une part non négligeable des sources de contamination (NISBET et SAROFIM, 1982).

La solubilité dans l'eau, l'adsorption, la mobilité, la dégradation et l'assimilation par les organismes seront successivement traitées.

IV-2 SOLUBILITE AQUEUSE

La solubilité dans l'eau d'un contaminant organique comme les PCB est un bon indicateur de son comportement ; elle renseigne notamment sur sa tendance à être adsorbé par le matériel particulaire et à être bioaccumulé par les organismes. De nombreuses données ont été publiées sur la solubilité des PCB (TUCKER *et al.*, 1975 ; BEETON *et al.*, 1983). La solubilité dans l'eau des PCB est très faible, allant de 0,95 µg/l pour le 2,4,5,2',4',5' hexachlorobiphényle (CB 153) à 5900 µg/l pour le 2,2' dichlorobiphényle (CB 4).

Ce sont les congénères les moins chlorés qui sont le plus solubles dans l'eau. Ces composés pourront être relativement présents dans la phase aqueuse alors que les composés les plus

chlorés (à partir de quatre atomes de chlore) auront tendance à s'adsorber au matériel particulaire (BELTRAN, 1992).

IV-3 ADSORPTION DES PCB AU MATERIEL PARTICULAIRE

L'adsorption des PCB sur le matériel détritique est le principal processus qui régit le comportement de ces contaminants lors de leur introduction dans le milieu aquatique. Leur faible solubilité alliée à des coefficients de partage octanol/eau élevés, indiquent que les PCB ont une grande affinité pour le matériel en suspension et plus particulièrement pour la matière organique (HAMELINK *et al.*, 1981). Ce phénomène a été l'objet de plusieurs études tant expérimentales que de terrain (HAQUE *et al.*, 1974 ; PARIS *et al.*, 1981 . OLOFFS *et al.*, 1982 ; GRIFFIN et CHIOU, 1983).

Les quantités de PCB adsorbées aux matières en suspension peuvent être décrites par une simple relation linéaire :

$$\frac{x}{m} = K \times C \quad (1)$$

- x : quantité de contaminant adsorbé (μg)
- m : poids de l'adsorbant (g)
- C : concentration à l'équilibre des PCB dissous ($\mu\text{g/ml}$)
- K : coefficient de partage

Plusieurs paramètres sont susceptibles d'influencer l'adsorption des PCB :

(1) : La température. A de faibles températures l'adsorption des PCB est réduite (CHOU et GRIFFIN, 1986). Ce facteur laisse penser que les processus d'adsorption seront plus importants en été qu'en hiver, et qu'en estuaire, les gradients thermiques longitudinaux pourraient jouer un rôle.

(2) : La nature du substrat. L'adsorption est plus importante sur des vases fines que sur des sables (GRIFFIN et CHIAN, 1979)

(3) : Le contenu en carbone organique des matières en suspension (CO). LEE *et al.*, (1981) ont établi une relation linéaire entre K (coefficient de partage) et CO :

$$K = 255 + 18,5 \cdot \text{CO} \quad (2)$$

$$r^2 = 0,87$$

(4) : La surface adsorbante (SA). Plus cette surface est grande plus l'adsorption sera importante. Ainsi, les argiles, par leur structure en feuillet présente, présentent une grande surface adsorbante (CHOU et GRIFFIN, 1986). Ces auteurs ont établi une relation linéaire entre le coefficient de partage (K) et la surface adsorbante (SA) :

$$K = 230 + 6,64 \cdot \text{SA} \quad (3)$$

$$r^2 = 0,82$$

Les surfaces hydrophobes permettant l'adsorption des PCB sont principalement associées à la matière organique, mais elles peuvent aussi inclure des liaisons de type " $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ " à la surface des minéraux.

A partir du contenu en carbone organique et de la surface adsorbante le coefficient de partage peut être déterminé par l'équation suivante :

$$K = 12,43 + 4,06.SA + 73,45.CO \quad (4)$$

$$r^2=0,94$$

L'examen des coefficients partiels de corrélation indique que c'est le contenu en carbone organique qui est le facteur dominant dans les mécanismes de partage.

(5) : le nombre d'atomes de chlore sur la molécule de PCB. Ce sont les congénères les plus chlorés qui sont le plus adsorbés, en relation avec le Kow (LEE *et al.*, 1981).

A partir de l'équation (4), on peut estimer le coefficient de partage eau/particules (Koc) normalisé par rapport au contenu en carbone organique. Les valeurs de Koc sont directement dépendantes des propriétés du composé comme la solubilité ou le coefficient de partage octanol/eau (KARICKHOFF *et al.*, 1979 ; HASSETT *et al.*, 1983 ; CHIOU *et al.*, 1979). Ainsi le Koc peut être décrit par les équations suivantes :

$$\log Koc = 5,85 - 0,64 \log S \quad (5)$$

S : solubilité dans l'eau

En tenant compte de la relation liant la solubilité et le coefficient de partage octanol-eau :

$$\log Kow = 6,923 - 0,730 \log S \quad (6)$$

on obtient :

$$\log Koc = 0,007 + 0,0834 \log Kow \quad (7)$$

$$r^2=0,91$$

Ainsi l'adsorption des PCB sur les particules dépend essentiellement de deux facteurs, l'un relatif aux particules : la fraction de carbone organique (CO) et l'autre relatif aux PCB : le coefficient de partage octanol/eau (Kow) ou la solubilité.

IV-4 MOBILITE DES PCB ET COMPORTEMENT DANS LE SEDIMENT

La principale source de contamination des PCB dans le sédiment superficiel est la sédimentation de particules contaminées d'origine fluviale. A cela on peut rajouter les dépôts provenant de dragage de zones elles-mêmes contaminées par ce type de polluants.

Afin de mesurer l'enfouissement des PCB dans les différentes couches du sédiment MORZA *et al.*, (1982) ont contaminé un sédiment de type vaseux avec un congénère de PCB marqué au carbone radioactif (^{14}C). Ce PCB (2,2' dichlorobiphényle) a été déposé à la surface du sédiment à une concentration de 1 mg/kg. La première année, ce composé a été dispersé sur 30 cm de profondeur ; aucune radioactivité n'a été mesurée au-delà. C'est dans la couche 0-10 cm que les concentrations en PCB étaient les plus importantes (0,24 mg/kg) ; au-delà on avait 0,17 mg/kg dans la couche 10-20 cm et 0,03 mg/kg dans la couche 20-30 cm. Au bout de deux ans d'expérience les concentrations étaient de 0,15 mg/kg en surface (0-10 cm) 0,04 mg/kg dans la couche 10-20 cm, 0,02 dans la couche 20-30 cm, 0,008 mg/kg dans la couche 30-40 cm et 0,002 mg/kg au-delà de 40 cm.

Cette étude indique que seulement une petite partie de PCB (0,2%) atteint la profondeur de 40 cm et cela après deux ans d'exposition. Par ailleurs après un an d'expérience, 56 % de la contamination de départ a disparu du sédiment, et 78 % après deux ans. Les processus tels que la remise en suspension et la dispersion, la dégradation, la solubilisation et l'assimilation par les organismes vivants peuvent être responsables de cette disparition.

Deux remarques doivent être faites suite à cette expérience. La première concerne le choix du congénère. Le critère de choix a été dicté par des problèmes analytiques. Le congénère choisi est faiblement chloré, il présente une solubilité dans l'eau certaine (1500 µg/l), et du fait

de sa faible chlorination, risque d'être facilement dégradé. Par ailleurs ce congénère ne fait pas partie des profils types de contamination des sédiments. Le choix d'un composé type CB153 (2,2',4,4',5,5' hexachlorobiphényle) aurait été plus judicieux pour ce type d'étude ; en effet ce composé est très peu soluble dans l'eau (0,95 µg/l) et reconnu comme étant particulièrement accumulable (dans les organismes ou dans le sédiment) ; de plus c'est l'un des composés majoritaires dans la plupart des profils environnementaux. La seconde remarque concerne l'expérience en elle même ; en effet elle est basée sur une contamination initiale et aucun apport n'est rajouté pendant les deux années d'expérience. Or il est vraisemblable que les apports par les MES contaminés sont continus.

Les valeurs d'enfouissement données dans cette expérience sont donc à considérer avec réserve, et représentent sans doute des valeurs faibles.

TURKER *et al.*, (1980) ont également étudié la migration des PCB à travers le sédiment. Pour cela ils ont réalisé des expériences en laboratoire sur différents types de sédiments : sable, sable-vaseux, et vase. La contamination de chacun de ces trois sédiments a été réalisée à l'aide d'une concentration élevée de mélange technique (Arochlor 1016) ; ce type de contamination est plus représentatif d'un apport par dépôt de boues de dragage que d'un apport par sédimentation de particules contaminées (apport massif réalisé sur un court laps de temps). Chacun de ces sédiments était également soumis à un flux d'eau de 0,5 l/jour (le sédiment subit une percolation d'eau). Après quatre mois d'expérience, les auteurs ont mesuré les niveaux de concentrations dans le sédiment total et dans plusieurs couches de chacun des échantillons. D'un point de vue contamination totale c'est dans le sédiment le plus vaseux que les concentrations les plus importantes étaient observées. La nature du sédiment influence directement son pouvoir de rétention et les sédiments fins et riches en matière organique retiennent davantage les PCB. Dans cette expérience seulement 0,5 % de la contamination de départ avait disparu du sédiment vaseux, après 4 mois d'expérience au cours desquels 60 l d'eau ont percolé dans le sédiment. En ce qui concerne la répartition verticale, indépendamment de la nature du sédiment, ce sont les composés les moins chlorés qui présentent les vitesses de migration les plus importantes. Cependant ces composés sont également les plus dégradables et, dans le milieu naturel, il est fort probable que leur dégradation aura un rôle important. Les composés plus fortement chlorés (plus de quatre atomes de chlore sur la molécule) ont des vitesses de migration très faibles, principalement dans les sédiments vaseux, et sont préférentiellement stockés en surface.

La distribution verticale des PCB dans des carottes sédimentaires a également été étudiée en zone littorale, dans la rade de Brest (MARCHAND *et al.*, 1982). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 8 ; ils sont exprimés en équivalent de mélanges techniques et donc n'apportent pas d'indication sur la répartition spécifique des différents congénères. Néanmoins, d'après ces valeurs, il apparaît que ce sont les premiers centimètres qui présentent les niveaux de contamination les plus importants, ce qui confirme les observations précédentes.

TABLEAU 8 : CONCENTRATION DES PCB dans trois carottes de la rade de Brest.

Site	Profondeur (cm)	PCB (ng/g)
Port de Brest	0 - 3	112
	3 - 6	185
	9 - 12	35
	21 - 25	69
	45 - 49	0,3
	68 - 72	0,4
Elorn	0 - 2	187
	2 - 5	103
	5 - 8	37
	11 - 15	2,2
	23 - 27	0,9
Aulne	0 - 3	23,5
	3 - 6	26,6
	9 - 12	16,8
	11 - 121	0,3
	45 - 48	0,5
	83 - 87	0,2

IV-5 VOIES DE DEGRADATION DES PCB

Les PCB, très stables dans l'environnement, ne sont dégradés que très lentement. Ils peuvent être transformés sous l'influence de processus physiques ou chimiques, ou par les organismes vivants.

IV-5-1 Dégradation physico-chimique

Les PCB étant inertes vis à vis des agents oxydants et réducteurs, ils ne sont guère susceptibles d'être transformés par oxydation, réduction ou hydrolyse dans les conditions naturelles de l'environnement (DENISI *et al.*, 1979). Par contre, certains PCB sont assez facilement dégradables par voie photochimique.

Différentes études ont bien envisagé la photolyse des PCB dans des solvants "non-aqueux" polaires ou apolaires (SISSONS et WELTI, 1981 ; RUZO *et al.*, 1984), mais les conditions particulières dans lesquelles la décomposition photochimique des PCB se déroule sont très différentes de celles habituellement rencontrées dans l'environnement. Nous nous bornerons à signaler que, dans ce cas, la réaction de photolyse est la déchloration progressive des PCB par réduction, lorsque le chlore est remplacé par un atome d'hydrogène (THOME, 1983).

Par contre, les réactions photochimiques de dégradation des PCB en milieu aqueux sont susceptibles de se dérouler dans l'environnement aquatique. Sous l'effet des rayonnements ultraviolets, les PCB se transformeraient en polyhydroxy-polychloro-biphényles pouvant aboutir à la formation de polychlorodibenzofuranes (PCDF) représentant une classe de contaminants parmi les plus toxiques qui soient et dont la décomposition est très lente (HÜTZINGER *et al.*, 1972, 1974 ; CROSBY et MOILANEN, 1973). Ces composés sont faiblement solubles dans l'eau et ont tendance à s'accumuler dans les organismes et les sédiments (RAPPE et BUSER, 1989).

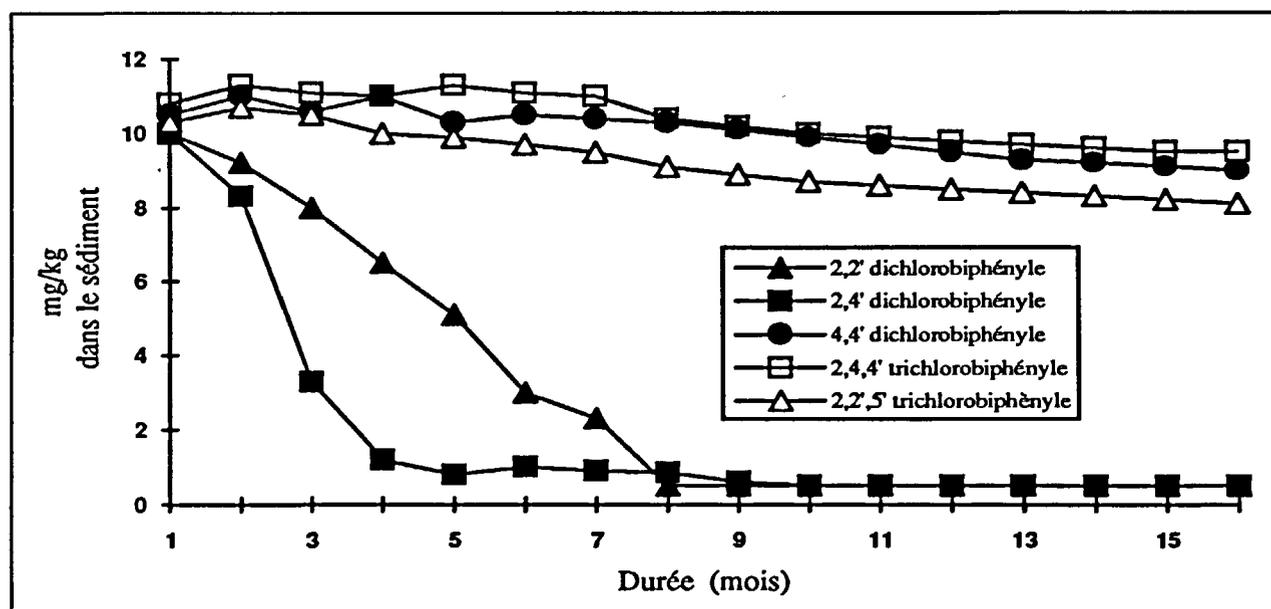
Ces processus de dégradation s'appliquent essentiellement aux PCB les moins chlorés. Les autres, par leur faible hydrosolubilité, et leur tendance à être adsorbés sur des particules tant organiques qu'inorganiques vont finalement se retrouver en grande partie dans le sédiment (EISENREICH *et al.*, 1989), et subiront peu de dégradation physico-chimique.

IV-5-2 Biodégradation

Certains PCB peuvent être partiellement dégradés par les micro-organismes. La voie métabolique la plus importante est l'hydroxylation, souvent suivie par la méthylation ou la conjugaison.

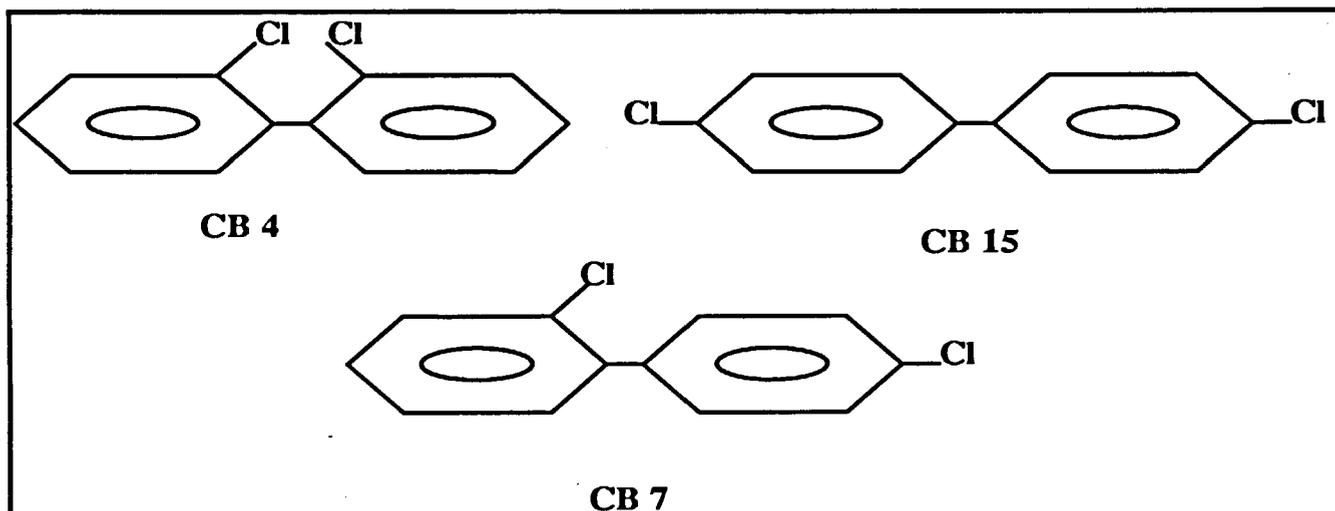
La capacité que possèdent certaines bactéries de dégrader les PCB dépend autant du degré de chloration et de la position du chlore substitué, que de la stéréochimie et de la structure électronique du biphenyle. Les biphenyles mono- et dichlorés sont en générale facilement dégradés. La dégradation des biphenyles comportant un plus grand nombre de chlore s'opère beaucoup plus lentement. En outre, l'encombrement stérique des molécules en relation avec la structure des PCB a une influence sur la vitesse de dégradation (figure 4).

FIGURE 4 : Dégradation de quelques congénères di- et trichlorés par les micro-organismes des sédiments (d'après THOME, 1988)



Il apparaît qu'au bout de huit mois, les congénères 2,2'dichlorobiphényle (CB4) et 2,4' dichlorobiphényle (CB7) sont totalement dégradés, alors que les congénères trichlorés ne présenteront qu'une faible vitesse de dégradation [20% seulement de dégradation du congénère 2,2',5' (trichlorobiphényle, CB73) après 16 mois d'expérience]. Par ailleurs, l'encombrement stérique de la molécule influence également les vitesses de dégradation. Ainsi les congénères dichlorés présentant leurs substitutions chlorées en position para (position 4), comme le 4,4' dichlorobiphényle (CB15), sont difficilement dégradés. La figure 5 représente la configuration des trois congénères dichlorés.

FIGURE 5 : Configuration des CB4, CB7, et CB15.



Les produits de dégradation des PCB peuvent varier suivant les espèces de bactéries. Ainsi *Pseudomonas putida*, *Achromobacter pCB* et des bactéries spécifiques de la dégradation des micro-polluants organiques connues depuis quelques années (les *Alkyligènes Y 42*) ont converti des PCB en acide chlorobenzoïque. D'autres souches peuvent produire du phénylpyruvate comme principal métabolite. Toutefois, les performances de cette dégradation microbienne diminuent avec l'encombrement stérique des molécules (tableau 9).

TABLEAU 9 : Dégradation de différents congénères de PCB par des bactéries du type *Alkyligène Y 42* (THOME, 1988)

Isomères de PCB (200 mg)	% restant après 7 h	g d'acide benzoïque formé
2-	0	167
3-	0	0
4-	0	147
2,2'-	2	41
4,4'-	16	46
2,6-	0	0
2,5,2'-	28	9
2,4,4'-	0	74
2,3,2',3'-	45	29
2,4,2',4'-	88	1
2,4,2',5'-	85	2
2,4,5,2',5'-	95	0

IV-6 ASSIMILATION PAR LES ORGANISMES VIVANTS

De part leur nature lipophile et leur caractère persistant, les PCB sont des composés bioaccumulables par les organismes vivants. La bioaccumulation des PCB en milieu marin a donné lieu à de nombreux travaux tant d'un point de vue analytique pour la détermination des niveaux de contamination (BRUGGEMAN *et al.*, 1982 ; BOON *et al.*, 1985 ; ABARNOU et SIMON, 1986 ; BUTHER, 1987 ; LOIZEAU et ABARNOU, 1994), que du point de vue de la

modélisation, pour la détermination des facteurs de bioaccumulation et des principales sources de contamination (THOMANN et CONNOLLY, 1984 ; CONNOLLY, 1991 . GOBAS *et al.*, 1988 ; RASMUSSEN *et al.*, 1990 ; LOIZEAU, 1993).

En zone littorale et a fortiori à proximité de régions urbaines et industrialisées, le sédiment constitue un réservoir de contaminants hydrophobes, disponibles pour les organismes benthiques (FOWLER, 1982). Pour les espèces endogées, comme les polychètes (*Nereis diversicolor*), FOWLER *et al.*, (1978) considèrent que plus de 85 % des PCB bioaccumulés proviennent du sédiment.

BOON *et al.*, (1985) ont mesuré la contamination par les PCB dans les invertébrés comparables (*Nephtys sp.*) prélevés en mer du Nord. Les concentrations varient entre 0,4 et 13 ng/mg de lipides (somme des PCB) ; les teneurs les plus élevées étaient mesurées chez les spécimens provenant de zones soumises aux apports fluviaux, tels ceux du Rhin.

Ces organismes benthiques deviennent une source de contamination pour les organismes supérieurs qui s'en nourrissent. RUBINSTEIN *et al.*, (1983, 1984) ont étudié le transfert de contaminants dans la matière vivante à partir du sédiment. Leurs expérimentations sur une chaîne alimentaire simplifiée, constituée de sédiment contaminé par les PCB, de vers (*Nereis virens*) et de poissons démersaux (*Leistomus xanthurus*), ont montré en premier lieu une accumulation des contaminants dans les vers par exposition directe au sédiment contaminé et, ensuite, une accumulation par les poissons tout aussi importante par ingestion des vers précédemment contaminés. Dans ces conditions les auteurs concluent à l'importance de la voie alimentaire dans le processus de contamination.

A titre d'exemple, les figures 6 et 7 (LOIZEAU et MENESGUEN, 1993) présentent les principales sources de contamination et les facteurs de bioaccumulation pour trois congénères de PCB dans le réseau trophique de la limande. La contamination à partir de l'eau est quasiment négligeable pour les composés les plus chlorés tandis qu'elle reste significative pour les composés tels que le congénère 28 (trichloro-). A l'inverse, la part de contamination due au sédiment augmente avec le nombre d'atomes de chlore sur la molécule. La figure 7 montre des facteurs de bioaccumulation plus importants pour le congénère 180 (heptachlorobiphényle) que pour le congénère 28 (Trichloro) ; par ailleurs c'est pour la limande qu'ils sont le plus important, ce qui justifie la bioaccumulation le long de la chaîne trophique.

En ce qui concerne l'assimilation des contaminants contenus dans la colonne sédimentaire, on peut observer que la majorité des organismes benthiques vit en surface du sédiment, ou enfouie dans les premiers centimètres ; c'est à ce niveau que les contaminants seront le plus biodisponibles. Selon TURKER *et al.*, (1980) les PCB stockés au-delà de 60 cm de profondeur ne sont plus biodisponibles dans des conditions naturelles de milieu.

Le problème de la mobilisation des contaminants à partir du sédiment constitue une préoccupation en matière de gestion de la qualité de l'environnement marin littoral. On peut y joindre également celle concernant l'importance des remises en suspension en zone estuarienne, et l'impact des rejets de dragage.

FIGURE 6 : Contribution de l'eau et de la nourriture sur les profils de contamination de trois congénères dans des mollusques, des annélides et des limandes.

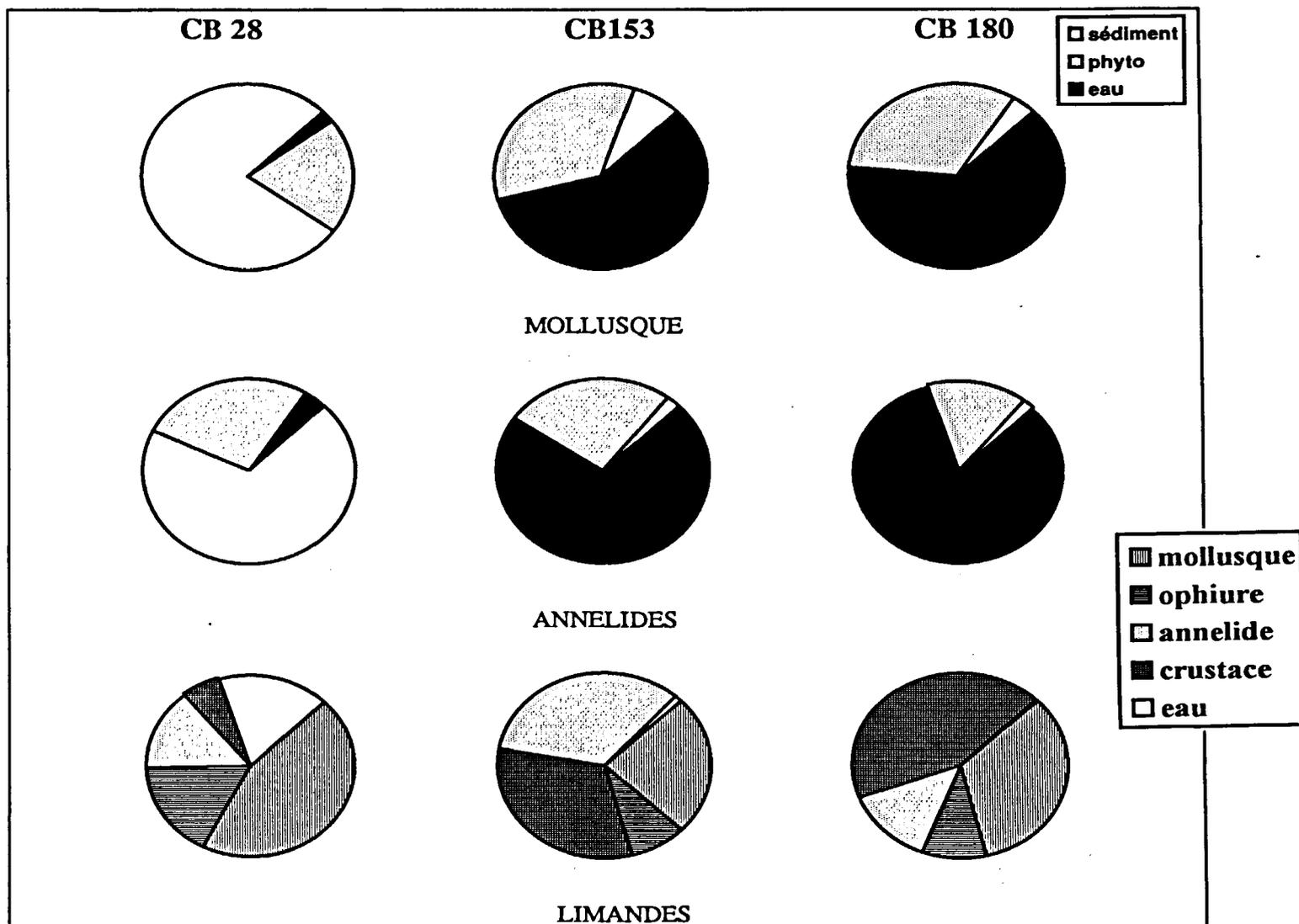
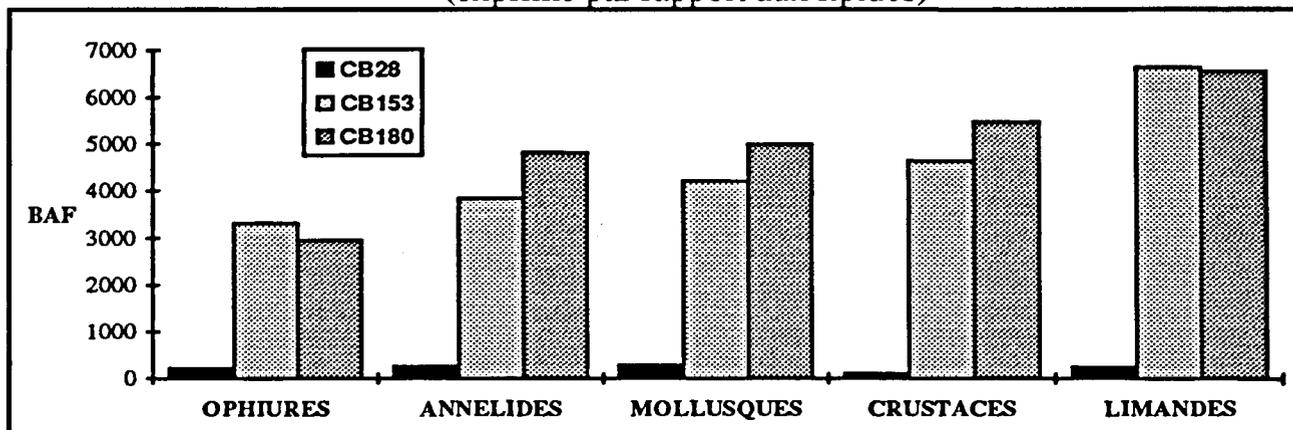


FIGURE 7 : Facteurs de bioaccumulation de trois congénères de PCB (exprimé par rapport aux lipides)



V EXEMPLE DU LINDANE EN MILIEU ESTUARIEN

V-I INTRODUCTION

L'apport en milieu marin des pesticides tels que le lindane s'effectue de deux manières :

(1) : Par application directe des pesticides dans le milieu. Cette voie de contamination inclut :

- la pulvérisation des pesticides sur les cultures pour le contrôle d'organismes nuisibles,
- le rejet d'eaux usées domestiques ou industrielles contaminées,
- le nettoyage et la décontamination de certaines installations industrielles,
- la prévention du "fouling" dans les circuits de refroidissement,

(2) : Par l'introduction indirecte de quantités inconnues de pesticides dans l'environnement ; ceci inclut :

- le lessivage par les eaux de pluie,
- l'eau d'irrigation de certaines zones agricoles,
- les retombées atmosphériques,

Les pesticides organochlorés sont en général peu solubles dans l'eau. De ce fait, les apports à la mer par le lessivage des sols sont faibles et souvent transitoires. Le lindane est cependant parmi les plus solubles, ce qui lui confère une importance plus grande par rapport aux autres pesticides organochlorés au niveau des apports indirects.

Le lindane (γ -hexachlorocyclohexane) est un des pesticides organochlorés qui a été le plus largement utilisé en tant qu'insecticide pour lutter contre de nombreux animaux "nuisibles", principalement dans le domaine agricole.

C'est une molécule organochlorée de synthèse, dérivée d'un hydrocarbure cyclique naphénique, le cyclohexane, par substitution de six atomes de chlore à six atomes d'hydrogène. Sa solubilité dans l'eau est comprise entre 5 et 7 mg/l (GAUTHIER *et al.*, 1984).

V-2 COMPORTEMENT DANS LE MILIEU ESTUARIEN

Comme pour les autres pesticides, les facteurs qui influencent le devenir du lindane dans l'environnement marin incluent :

- la dilution,
- la dispersion et le transport par les courants
- la dégradation chimique et biologique,
- l'adsorption sur le matériel particulaire
- l'assimilation par les organismes.

Certains de ces facteurs ont une influence plus importante sur la distribution du lindane que d'autres. Ainsi, dans cette partie, nous aborderons éventuellement la dilution dans l'eau puis l'adsorption par le matériel particulaire, le comportement dans le sédiment, la dégradation et enfin le transfert dans les systèmes biologiques.

V-2-1 Comportement dans la phase dissoute

A l'inverse des PCB, le lindane est relativement soluble dans l'eau. Son comportement en milieu marin va donc être largement influencé par la dynamique des masses d'eau, et par le mélange des eaux douces contaminées et des eaux marines plus pauvres en lindane.

V-2-2 Adsorption sur le matériel particulaire

Les mécanismes d'adsorption sont les mêmes que ceux décrits pour les PCB ; toutefois, le lindane étant un composé plus soluble dans l'eau, ce phénomène aura moins d'importance que dans le cas des PCB.

L'adsorption est réalisée sur les particules minérales ou organiques (CROSBY, 1983). De nombreux travaux montrent clairement que cette adsorption, suivie d'une sédimentation plus ou moins rapide des matériaux particuliers, conduit à une accumulation du lindane au niveau des dépôts sédimentaires (GERAKIS et SFICAS, 1984 ; EDWARDS, 1984) ; cette accumulation est donc un facteur de leur disparition dans l'eau contaminée. Par contre, selon HUANG (1981), de petites quantités de certains pesticides pourraient être continuellement désorbées et émises dans l'eau environnante, maintenant ainsi un certain équilibre dynamique à l'interface eau-sédiment.

Le lindane peut également être adsorbé sur des particules vivantes telles que le phytoplancton ou les bactéries. Dans ce domaine la nature lipophile du lindane et son affinité pour les membranes biologiques, peuvent expliquer les capacités d'adsorption élevées des micro-organismes qui présentent par ailleurs des rapports surface/volume élevés (WARE et ROAN, 1980 ; VALENTINE et BINGHAM, 1984).

V-2-3 Absorption et accumulation par les organismes vivants

Cette absorption est facilitée par l'adsorption préalable des pesticides à la surface des cellules. Par rapport aux végétaux ou aux animaux supérieurs, ce processus est prépondérant chez les microorganismes (FRANK, 1980). De nombreuses études ont été consacrées au problème de l'absorption et de l'accumulation des pesticides par ces organismes microscopiques : algues, levures, champignons inférieurs, bactéries, protozoaires. Leur petite taille et leur position à la base des chaînes alimentaires leur confèrent une importance accrue en écotoxicologie du milieu marin. La plupart de ces travaux traitent des relations entre les algues unicellulaires et certains pesticides chlorés comme le DDT et ses dérivés.

En ce qui concerne les bactéries, leur rôle dans l'accumulation des organo-chlorés n'est pas encore entièrement élucidé. Pour le lindane on a décrit l'activité d'accumulation de quelques espèces pour lesquelles le facteur de concentration était compris entre 10 et 300. Ce facteur semble être beaucoup plus élevé chez les algues unicellulaires (plusieurs milliers), (GAUTHIER *et al.*, 1984).

Par l'intermédiaire des bactéries ou des algues unicellulaires, ce type de composé pourrait être accumulé dans les organismes supérieurs et, pour finir, dans le sédiment. Toutefois, plusieurs études ont montré que le lindane est un composé qui peut aussi être dégradé par de nombreux micro-organismes et métabolisé par des organismes supérieurs.

V-2-4 Le lindane dans les sédiments

En dehors de dépôts occasionnels, la principale source de lindane dans les sédiments est représentée par la sédimentation naturelle de particules détritiques ou organiques contaminées.

Dans le sédiment, le lindane est absorbé par les micro-organismes. Il peut ainsi être intégré dans un réseau trophique ou subir des transformations métaboliques. Dans ces deux cas on assiste à une diminution de sa concentration dans le sédiment ; de plus, certains micro-organismes sont capables de transformer le lindane (γ HCH) en un autre isomère beaucoup plus persistant (α HCH). La dégradation microbienne, processus majeur déterminant le devenir du lindane dans les sédiments, sera abordée plus en détail.

** Facteurs affectant la transformation du lindane dans les sédiments.*

Le devenir des pesticides organo-chlorés dans les sédiments marins est contrôlé par la conjonction de nombreux facteurs physico-chimiques et biologiques dont il est difficile d'évaluer l'importance relative d'une manière expérimentale : température, lumière solaire, potentiel d'oxydo-réduction, pH, contenu en matières organiques, nature des éléments minéraux, flore, faune, micro-organismes. Ces facteurs agissent à la fois directement sur les pesticides mais surtout indirectement, en modifiant la nature et la quantité des micro-organismes capables de les métaboliser.

Pour le lindane, l'anaérobiose paraît être la condition la plus favorable à sa dégradation (GAUTHIER *et al.*, 1984). Aussi la dégradation microbienne est vraisemblablement faible à la surface des sédiments. Par ailleurs, l'oxygénation du sédiment étant directement dépendante de la circulation d'eau interstitielle, les sédiments contenant une forte fraction silto-argileuse imperméable présenteront des conditions privilégiées pour la dégradation bactérienne.

Les températures relativement élevées et les fortes teneurs en matière organique sont également des éléments influents puisqu'ils stimulent l'activité microbienne et provoquent une diminution du potentiel d'oxydo-réduction du milieu.

** Modalités de la transformation bactérienne des pesticides*

En général le lindane est moins persistant que d'autres organo-chlorés comme le DDT, l'edrine, le dieldrine ou l'heptachlore. Sa rapide disparition de l'environnement tellurique a été attribuée à sa sensibilité à la dégradation microbienne (YULE *et al.*, 1984).

Les micro-organismes dégradent le lindane et ses isomères ; l'extension de la dégradation dépend directement de l'arrangement spatial des atomes de chlore dans le cycle "benzénique". Ainsi, dans les sédiments marins, MAC RAE *et al.*, (1980) ont montré que les quatre isomères du lindane étaient dégradés à des taux très différents, dans l'ordre : $\gamma > \alpha > \beta = \delta$.

Les micro-organismes transforment et dégradent le lindane par quatre voies distinctes :

- la déchloration (réductrice),
- la déhydro-déchloration,
- la β oxydation,
- l'isomérisation.

- La déchloration (réductrice)

Il s'agit du remplacement d'un atome de chlore sur un carbone non aromatique, par un atome d'hydrogène. La réaction de ce type la plus caractéristique est la conversion du DDT en DDD. Dans le cas du lindane (γ -HCH), cette réaction le transforme en tétrachlorocyclohexane (γ -TCCH).

- La déhydro-déchloration

Elle implique l'élimination simultanée d'hydrogène et de chlore sur la molécule. C'est le cas dans les réactions suivantes :

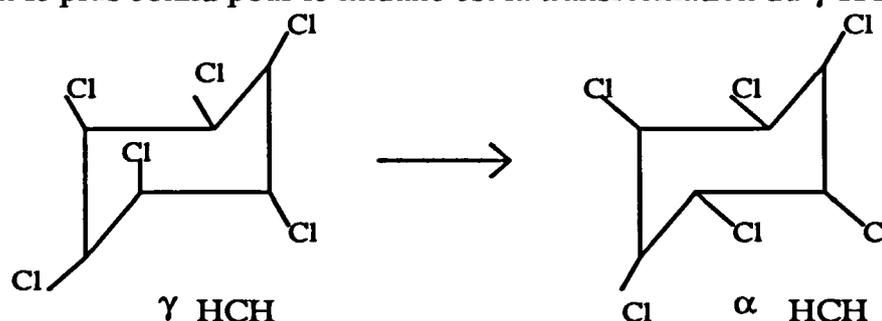


- La β oxydation

Ces réactions, communes chez les organismes supérieurs, sont moins fréquentes chez les bactéries, probablement par le manque d'oxydase à fonctions multiples chez ces micro-organismes (MATSUMARA, 1985).

- L'isomérisation

C'est la réaction la plus commune dans les sédiments marins (GAUTHIER *et al.*, 1984). Le cas d'isomérisation le plus connu pour le lindane est la transformation du γ -HCH en α -HCH :



Malgré un taux de dégradation raisonnable, l' α -HCH est l'un des contaminants de l'environnement le plus fréquemment décelé. Ceci pourrait être dû à l'application industrielle de lindane en préparation technique, qui contient de larges quantités de cet isomère, ainsi qu'à la conversion microbienne du γ -HCH en α -HCH.

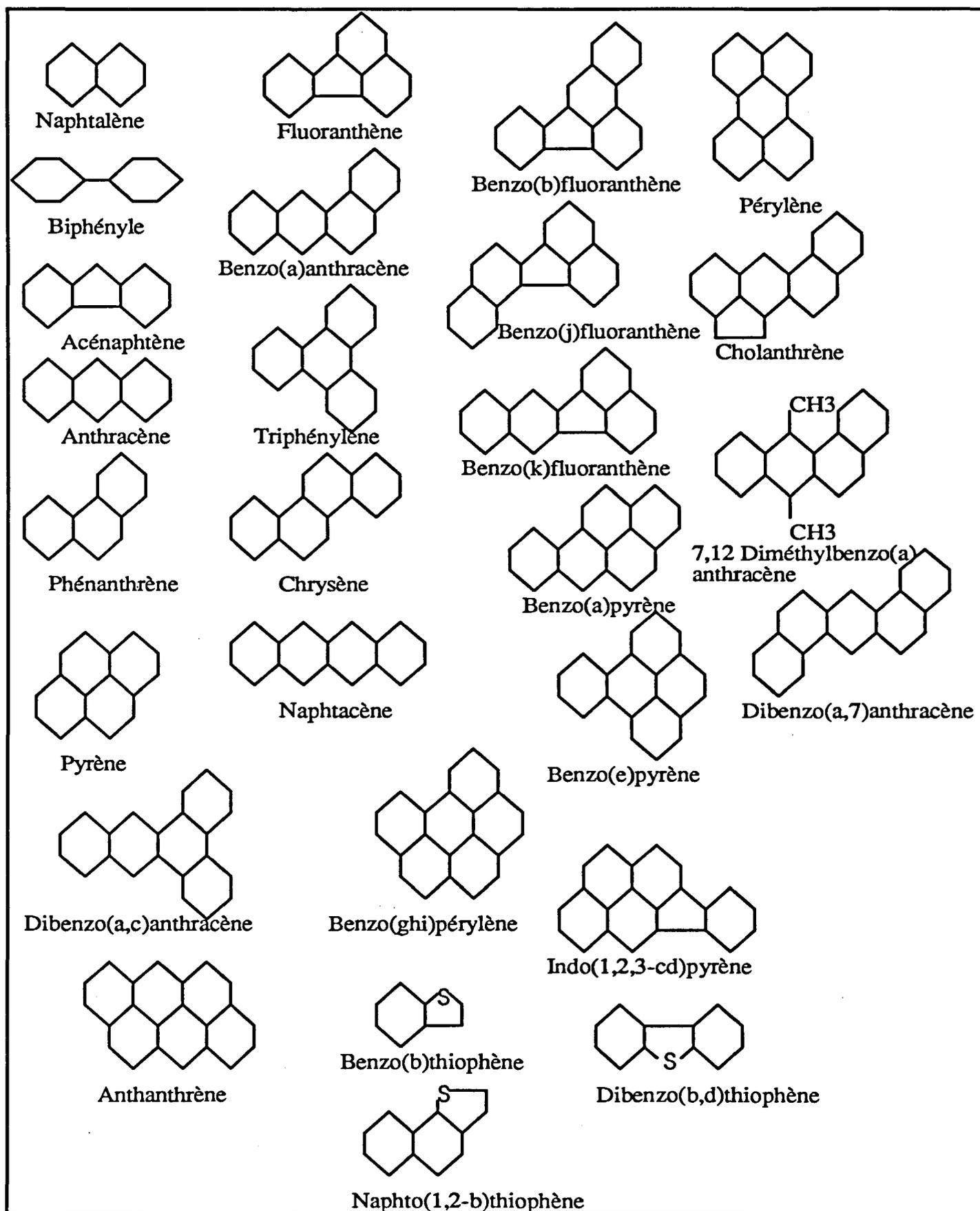
Le devenir du lindane dans les sédiments dépend donc principalement de la flore bactérienne présente.

VI EXEMPLE DES HYDROCARBURES POLYAROMATIQUES

VI-I INTRODUCTION

Les hydrocarbures aromatiques représentent en moyenne 15 à 30 % de la composition des pétroles bruts. Les molécules de base sont constituées d'un noyau aromatique (benzène), deux noyaux (naphtalène), trois noyaux (phénanthrène, anthracène), quatre noyaux (chrysène, pyrène) ou plus de quatre noyaux aromatiques (figure 8), auxquels s'ajoutent de nombreux composés similaires, par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupements du type alkyles (C_nH_{2n+1}).

FIGURE 8 : Structure de quelques hydrocarbures aromatiques (BERTHOU, 1983)



Certains composés contenant du soufre, comme les dérivés du thiophène et du dibenzothiophène, font également partie de la famille des hydrocarbures aromatiques. Le benzène et ses dérivés alkylés (toluène, xylène, ethylbenzène,...) représentent les hydrocarbures aromatiques volatils. Les composés à au moins trois noyaux condensés sont définis sous le terme d'hydrocarbures polyaromatiques (PAH). Ces derniers sont connus pour leurs propriétés de rémanence dans le milieu environnant et leur toxicité (MARCHAND, 1985). D'une manière générale, les hydrocarbures aromatiques sont la cause essentielle de l'impact des hydrocarbures sur les écosystèmes marins.

Les hydrocarbures aromatiques proviennent pour la plupart de produits de pyrolyse formés pendant la combustion ou le réchauffement de fuels fossiles. Ils sont aussi probablement relargués par le suintement de fuel fossile et de façon spectaculaire ils sont répandus en mer après le naufrage d'un pétrolier.

Les hydrocarbures aromatiques détectés dans l'environnement vont du naphthalène (2 noyaux) au coronène (7 noyaux) ; les PAH tels que le rétène et le pérylène, composés issus du processus naturel de diagenèse ou de la réduction de pigments quinoniques précurseurs, sont absents ou identifiés à de faibles concentrations dans les effluents urbains (BARRICK, 1982).

Les hydrocarbures étant peu solubles dans l'eau, leur mode de transport sera donc principalement particulaire et sous forme de film de surface.

Avant de disparaître, les hydrocarbures vont subir de nombreuses altérations : évaporation, dissolution, adsorption sur des particules, biodégradation, photooxydation etc... Ces réactions vont contribuer au déplacement des hydrocarbures dans l'environnement (phases aérienne, aqueuse, sédimentaire) et à leur transformation par assimilation, dégradation ou oxydation en produits dérivés plus ou moins toxiques pour la faune et la flore.

VI-2 ADSORPTION DES PAH SUR LE MATERIEL PARTICULAIRE

L'adsorption des hydrocarbures sur les matières en suspension et l'influence de la dynamique sédimentaire sur le transport et la distribution de ces composés en milieu estuarien sont à présent largement démontrées. BURNS et VILLENEUVE (1982) estiment ainsi 66 à 90 % des hydrocarbures totaux sont associés aux suspensions dans l'estuaire du Var. Les travaux de MARCHAND *et al.*, (1986) ainsi que ceux de TRONCYNISKI (1985), sur l'estuaire de la Loire, montrent que la distribution des hydrocarbures le long de l'estuaire est étroitement corrélée à celle des matières en suspension. Les concentrations maximales sont observées dans la zone de turbidité maximum (bouchon vaseux). Le tableau 10 (MARCHAND, 1985) permet de se rendre compte du pourcentage de PAH associé aux particules solides, ceci sur les trois zones typiques d'un environnement estuarien : fleuve, bouchon vaseux et zone marine.

TABLEAU 10 : Pourcentage de PAH associés aux matières en suspension dans l'estuaire de la Loire (d'après MARCHAND, 1985).

	Zone fluviale	Bouchon vaseux	Zone marine
MES (mg/l)	~ 40	~ 300	~ 4
PAH (%)	92	98	53

En zone littorale, la dispersion géographique des hydrocarbures est liée à celle du matériel particulaire. L'étude réalisée en Méditerranée par MARCHAND *et al.*, (1985) montre que les

sédiments du golfe du Lion, situés dans la zone de dilution des eaux fluviales rhodaniennes, accumulent les d'hydrocarbures pétroliers d'origine tellurique.

L'adsorption des hydrocarbures polyaromatiques sur le matériel détritique (en suspension ou dans le sédiment) dépend de deux types de facteurs : ceux liés aux hydrocarbures (solubilité, poids moléculaires, nombre de carbones aromatiques, surface des molécules, influence de la substitution, influence de la structure) et ceux liés au milieu (influence de la salinité, nature du substrat).

VI-2-1 Influence de paramètres caractéristiques des composés

** Influence de la masse moléculaire.*

Une étude menée par DUSSAUZE (1982), montre que l'adsorption des PAH sur le matériel particulaire est d'autant plus importante que le poids moléculaire est élevé. Ainsi le taux d'adsorption de plusieurs hydrocarbures polyaromatiques caractérisés par leur masse moléculaire suit l'ordre croissant suivant :

Naphtalène (128,2) < Phénanthrène (178,2) < Fluoranthrène (202,3) < Benzanthrène (228,3) < Benzo(a)pyrène (252,3) < Dibenzo-1,2,5,6 anthracène (278,3).

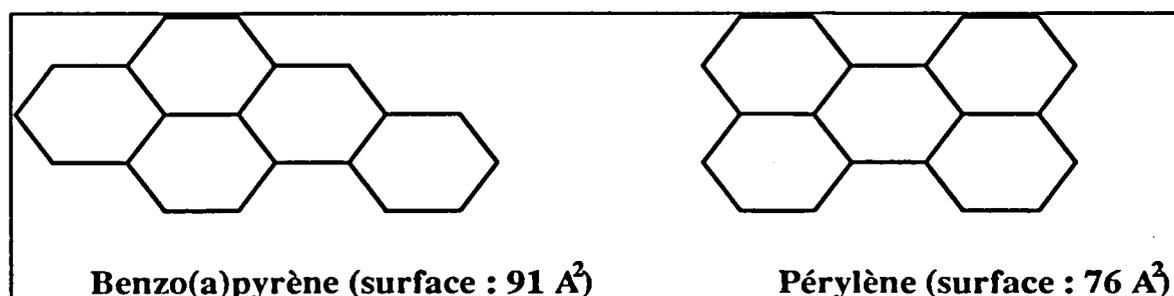
** Influence du nombre de carbones aromatiques*

Dans les PAH, la présence possible de carbones non aromatiques et de cycles aromatiques non condensés semblent, à poids moléculaire égal, influencer leur adsorption. Ainsi, le benzo(a)pyrène, le pérylène, et le diphényl-9,10 anthracène qui possèdent tous les trois cinq cycles aromatiques et la même masse moléculaire ont une adsorption légèrement différente. C'est le benzo(a)pyrène qui présente l'adsorption la plus élevée (DUSSAUZE, 1982) ; pour ces trois composés, le nombre de carbones aromatiques est respectivement de 19, 20 et 26. L'adsorption est donc meilleure pour les composés ayant un nombre moins important de carbones aromatiques.

** Influence de la surface des molécules*

L'adsorption est d'autant plus importante que la surface des molécules est grande. La surface est calculée en assimilant les molécules à des parallélépipèdes de longueur L et de largeur l. La figure 9 représente un exemple de deux molécules ayant le même nombre de cycles aromatiques mais une surface différente. L'adsorption du benzo (a) pyrène sera ainsi plus importante que celle du pérylène.

FIGURE 9 : Représentation schématique de deux hydrocarbures aromatiques



** Influence de la substitution*

La tendance des PAH à s'adsorber augmente quand il y a substitution d'un hydrogène par un méthyle (BELFORT, 1979). Ainsi l'adsorption du méthyl-9 fluorène est plus importante que celle du fluorène, et celle du méthyl-9 anthracène est supérieure à celle de l'anthracène.

Bien qu'il soit difficile de prévoir le comportement précis d'un hydrocarbure polyaromatique vis à vis de l'adsorption sur un substrat, on peut dire, en général, que, plus le produit est lourd, plus il a tendance à s'adsorber. En effet la solubilité varie au sens inverse de la masse moléculaire, alors que la surface de la molécule, favorable à l'adsorption, varie dans le même sens.

VI-2-2 Influence de paramètres liés au milieu

** Influence de la salinité*

Plusieurs études ont montré l'influence de la salinité sur l'adsorption des hydrocarbures aromatiques (MEYER et QUINN, 1983 ; DELMAS, 1981 ; DUSSAUGE, 1982). Ces auteurs mettent en évidence une diminution de l'adsorption quand les salinités augmentent. La floculation des substrats, qui croît avec la salinité, semble expliquer ces variations d'adsorption.

SETSCHENOW (1889) a proposé une relation empirique qui donne les variations de solubilité en fonction de la salinité :

$$\log(S_0/S_s) = K_s \cdot C_s$$

avec S_0 : Solubilité dans l'eau
 S_s : Solubilité à S ‰
 K_s : Constante de Setschenow
 C_s : Concentration en mole de NaCl par litre

Ces constantes ont été déterminées par MAY (1978) pour quelques hydrocarbures. A partir de ces constantes DUSSAUGE (1982) a calculé la solubilité de plusieurs hydrocarbures à 0 ; 2 ; 4 ; 10 ; 20 ; 34,8 ‰ (tableau 11).

TABLEAU 11 : Variation de la solubilité en fonction de la salinité
(D'après DUSSAUZE, 1982)

	K_s (1/mole)	0 ‰	2 ‰	4 ‰	10 ‰	20 ‰	34,8 ‰
Naphtalène	0,213	31,69	31,66	30,645	20,14	26,79	23,66
Fluorène	0,267	1,685	1,650	1,616	1,517	1,365	1,168
Anthracène	0,238	0,0446	0,0438	0,0430	0,0406	0,037	0,0322
Phénanthrène	0,275	1,002	0,981	0,9595	0,899	0,807	0,687
Pyrène	0,286	0,132	0,129	0,126	0,118	0,105	0,089
Fluoranthène	0,339	0,206	0,201	0,195	0,180	0,158	0,129
1-2benzo(a)anthracène	0,354	0,0094	0,0091	0,0089	0,0082	0,0071	0,0058

Cet auteur met en évidence une diminution quasi linéaire de la quantité adsorbée quand la solubilité croît et une brusque réduction de cette quantité entre 0 et 2 ‰. La solubilité serait donc un facteur important dans les variations de l'adsorption de 2 à 35 ‰.

** Influence de la composition du substrat*

La nature propre du substrat est un facteur important pour déterminer l'adsorption des hydrocarbures aromatiques.

Les hydrocarbures aromatiques présentent une affinité particulière pour les substrats de types argileux. BRINDLEY (1983) a mis en évidence des capacités d'adsorption des hydrocarbures aromatiques, variables en fonction du pourcentage de la fraction silto-argileuse du sédiment ; cette adsorption est d'autant plus importante que cette fraction est bien représentée dans le sédiment. L'adsorption des hydrocarbures sur les sédiments est aussi fonction de la nature de ces composés. Ainsi, selon HIRAZUMI (1983) l'adsorption des PAH suit l'ordre suivant :

kaolinite > montmorillonite > gibbsite > bentonite.

VI-3 ASSIMILATION PAR LES ORGANISMES

La plupart des organismes marins accumulent les hydrocarbures, soit par le biais de leur alimentation, soit directement à partir de l'eau et des sédiments pollués. Les études réalisées sur les invertébrés marins montrent que le processus d'accumulation des hydrocarbures n'est pas sélectif. Il en résulte, d'une part, un taux d'accumulation lié au degré de pollution du milieu environnant, et d'autre part, une étroite relation entre la nature des hydrocarbures accumulés dans l'organisme et l'état de vieillissement du pétrole (MARCHAND, 1985).

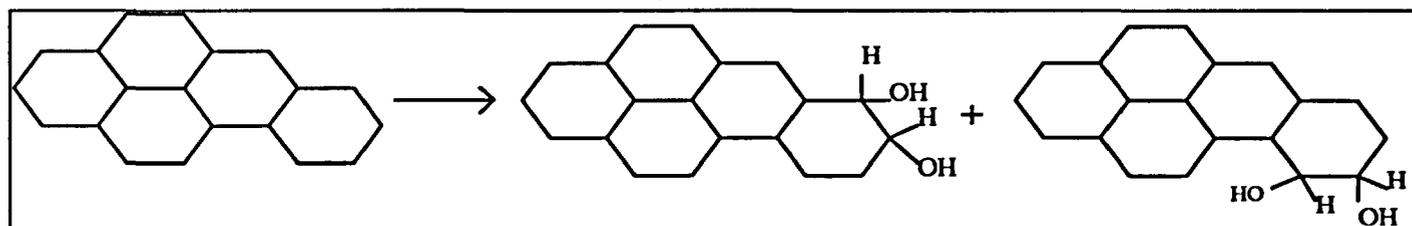
Certains hydrocarbures peuvent être biodégradés. Par contre pour certains PAH comme les dérivés du phénanthrène et du dibenzothiophène, cette biodégradation est plus difficile, et on les retrouve fréquemment dans les organismes supérieurs.

Les organismes marins présentent des organes et tissus d'accumulation préférentiels pour les hydrocarbures ; ces sites varient selon les espèces : tissus riches en lipides pour certains invertébrés, comme les mollusques, branchies et ovaires pour les poissons, hépatopancréas pour les crustacés. L'absence de ces composés dans le foie des poissons reflète la conséquence d'une métabolisation importante dans cet organe.

La dégradation bactérienne

Certains micro-organismes des sédiments sont capables d'oxyder une vaste gamme d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, du benzène au benzo(a)pyrène. Toutefois, il semblerait que cette oxydation soit d'autant moins facile que le composé est condensé.

Le benzo(a)pyrène est oxydé par les bactéries (*Beijerinckia sp.*, par exemple) en 7,8-dihydroxy-7,8-dihydro-benzo(a)pyrène et en 9,10-dihydroxy-9,10-dihydrobenzo(a)pyrène (ZANDER, 1980) qui sont des composés plus solubles, donc plus biodisponibles (GAUTHIER, et al., 1984) :



Les vitesses de croissance de ces bactéries sont directement dépendantes de la solubilité de ces composés. Les composés les plus solubles seront donc les plus facilement oxydés (ZANDER, 1980).

3^{ème} Partie : EVALUATION DE L'IMPACT DES CONTAMINANTS LORS DES OPERATIONS DE DRAGAGES

INTRODUCTION

Le développement des activités maritimes sur la zone littorale nécessite souvent la réalisation d'aménagements ou de travaux qui peuvent modifier la qualité du milieu marin. C'est le cas des dragages des bassins portuaires, des chenaux d'accès aux ports ou des estuaires, qui sont régulièrement réalisés sur différents sites du littoral. Face aux problèmes écologiques qu'occasionnent ces travaux, de nombreuses études ont été financées, tant en France qu'à l'étranger, pour tenter d'évaluer leur impact sur l'environnement.

Dans le domaine des contaminants, ces études traitent souvent de sujets tels que l'examen des propriétés physico-chimiques des sédiments, l'estimation de la bioaccumulation dans les organismes, la mise en place de tests pour caractériser les matériaux dragués, ou l'évaluation plus globale de l'impact des opérations de dragage.

Dans cette partie nous aborderons successivement ces quatre thèmes ; toutefois en ce qui concerne les propriétés spécifiques du sédiment nous ne présenterons que les caractéristiques liées à la biodisponibilité des contaminants dans le sédiment, les processus de transfert et le comportement des contaminants en milieu estuarien ayant été présentés dans les deux parties précédentes.

I LA BIODISPONIBILITE DES CONTAMINANTS DANS LE SEDIMENT

La présence de niveaux élevés de contaminants organiques et inorganiques dans le sédiment peut avoir des conséquences sur les organismes vivants et cet impact est fonction de la biodisponibilité des contaminants dans le sédiment.

On peut estimer que deux facteurs principaux influencent cette biodisponibilité :

- Le premier facteur concerne les relations entre les contaminants et différents constituants du sédiment comme les argiles, les acides humiques et fulviques, et les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. L'adsorption des contaminants sur ce type de composé diminue leur biodisponibilité qui est donc directement dépendante de la composition du sédiment.

- Le second facteur concerne les propriétés des contaminants eux-mêmes qui, selon les conditions du milieu, (pH, potentiel d'oxydo-réduction), présentent des formes chimiques différentes ; certaines d'entre elles peuvent favoriser leur solubilité dans l'eau et donc augmenter leur biodisponibilité.

I-1 PROPRIETES DU SEDIMENT CONTROLANT LA BIODISPONIBILITE DES CONTAMINANTS

Les principaux constituants des sédiments qui réduisent les concentrations et donc la biodisponibilité des contaminants, dans l'eau interstitielle, sont :

- certains minéraux comme les argiles,
- la matière organique,
- les oxydes et hydroxydes de fer,
- les sulfures.

La matière organique, présente dans le sédiment, constitue un élément important pour le stockage des contaminants. Elle est composée d'un mélange hétérogène (humus) qui résulte de la dégradation chimique et microbienne de débris organiques. L'humus constitue la principale source en carbone organique des sédiments et peut représenter 1 à 4 % de la composition des sédiments estuariens (PEQUEGNIAT, 1989). La matière organique est surtout responsable de l'adsorption de contaminants organiques hydrophobes comme les PCB et les PAH ; elle agit comme un solvant organique et ainsi entre en compétition avec les lipides des organismes vivants pour stocker les contaminants hydrophobes. Ainsi, les fortes teneurs en matière organique des sédiments réduisent la biodisponibilité des contaminants organiques hydrophobes et donc leur bioconcentration potentielle.

En ce qui concerne les métaux, on peut observer que les ions libres présentent une plus grande biodisponibilité. Ces ions sont surtout présents lorsque le pH est faible et que le potentiel redox est élevé. Dans des conditions réductrices, les métaux sont combinés avec les sulfures et donnent des composés insolubles, donc moins biodisponibles

I-2 PROPRIETES DES CONTAMINANTS AFFECTANT LA BIODISPONIBILITE ET LA BIOACCUMULATION

La biodisponibilité des contaminants est souvent définie à partir de leur coefficient de partage. Ces coefficients représentent la différence de distribution des concentrations d'un contaminant dans deux phases à l'équilibre.

Quand un contaminant est accumulé à des concentrations élevées dans les tissus des animaux, souvent dans les réserves lipidiques, on parle alors de potentiel de bioaccumulation et de facteur de bioconcentration (BCF) pour un composé donné. Par exemple, le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) est une constante qui décrit la différence entre la solubilité d'un contaminant dans l'eau et sa solubilité dans l'octanol (solvant organique). Les composés organiques neutres, comme les PCB, qui sont solubles dans les lipides le sont également dans l'octanol selon un même ordre de grandeur. Le K_{ow} détermine le caractère hydrophobe d'un contaminant, il permet d'estimer son facteur de bioconcentration.

D'après l'EPA (Environmental Protection Agency, USA) les contaminants ayant un $\log K_{ow}$ supérieur à 3,5 sont considérés comme potentiellement dangereux pour l'environnement. Les familles de composés ayant les plus grands potentiels d'accumulation sont les PCB, les PAH et certains pesticides (ex : DDT).

L'accumulation ne concerne pas uniquement les contaminants organiques et certains métaux toxiques peuvent également être bioaccumulés. PEQUEGNAT (1989) présente les facteurs moyens de bioconcentration de plusieurs métaux (tableau 12).

TABLEAU 12 : Facteurs de bioconcentration des métaux (d'après PEQUEGNAT, 1989)

METAUX	logBCF
Méthyl-mercure	4,6
Cuivre	3,0
Zinc	2,8
Arsenic	2,5
Cadmium	2,5
Plomb	2,2
Chrome IV	2,2
Chrome III	2,1
Mercure inorganique	2,0

Ainsi, d'une manière générale, l'augmentation de la solubilité d'un contaminant entraîne une augmentation de sa biodisponibilité et de son assimilation par les organismes aquatiques, mais diminue son potentiel de bioaccumulation. Cependant, cette généralisation ne peut être appliquée aux métaux, qui présentent des facteurs de bioaccumulation indépendants de leur solubilité aqueuse. En fait, les métaux absorbés par les organismes ne sont pas dissous dans leur matériel lipidique mais plutôt associés aux tissus et aux enzymes. Leur facteur de bioconcentration ne peut donc pas être décrit par une relation de partage à l'équilibre entre l'eau et la fraction lipidique.

L'hydrolyse et la métabolisation de certains contaminants sont également des processus qui influencent directement les facteurs de bioaccumulation. Ainsi, les composés organiques ayant une structure qui empêche l'hydrolyse seront plus facilement bioaccumulés (ex : PCB), en contre partie, les composés facilement hydrolysables (ex : malathion) seront peu bioaccumulés. Il en est de même pour la métabolisation. Toutefois, celle-ci est dépendante de systèmes enzymatiques particuliers (principalement les monooxygénases), or tous les organismes ne possèdent pas ces systèmes. Ainsi, les PAH sont accumulés dans la majorité des mollusques et dans certains crustacés (ex : amphipodes) mais pas dans les poissons où ils sont métabolisés.

II CARACTERISTIQUES DES ORGANISMES QUI AFFECTENT LA BIODISPONIBILITE ET LA BIOACCUMULATION

Lorsqu'un contaminant est biodisponible, le degré d'accumulation par les organismes sera largement défini par les caractéristiques physiologiques et biologiques de l'espèce considérée.

Les organismes aquatiques peuvent assimiler les contaminants directement à partir de l'eau par un processus appelé bioconcentration ou par l'absorption de nourriture elle-même contaminée ; l'ensemble de ces deux voies de contamination constituant la bioaccumulation. La biodisponibilité des contaminants contrôle donc en partie les facteurs de bioaccumulation.

Nous avons mentionné, dans le paragraphe précédent, que certains organismes possèdent des systèmes enzymatiques particuliers qui permettent de métaboliser plusieurs contaminants organiques. La majorité des processus de métabolisation rend le contaminant plus soluble dans l'eau et donc favorise son élimination par les fonctions rénales.

En ce qui concerne les métaux, les processus sont différents. La majorité des organismes aquatiques produisent des protéines à faibles poids moléculaire contenant des sulfures. Ces protéines, métallothioprotéines, sont générées dans le foie, les reins, les branchies, et les organes de la digestion. Ces protéines régulent le métabolisme des métaux essentiels et protègent

contre leurs effets toxiques à trop fortes concentrations (ex de métaux essentiels : Cu et Zn ; exemple de métaux non-essentiels : Hg, Cd, et Pb).

Toutefois, ces systèmes (monoxygénases et métalloprotéines) présentent un seuil d'efficacité, et, dans le cas d'une contamination importante, ne suffisent plus.

III PRINCIPAUX TESTS UTILISES POUR CARACTERISER LES SEDIMENTS DRAGUES

Les sédiments contaminés présentent des caractéristiques qui vont intervenir dans l'évaluation de l'impact sur le milieu lors des opérations de dragage et de dépôts.

La première caractéristique à prendre en compte est la granulométrie (tableau 13).

TABLEAU 13 : Classification des sédiments en fonction de la granulométrie

Type de sédiment	Taille des grains (mm)
Argile	< 0,004
Vase	0,004 - 0,062
sable fin	0,062 - 0,25
sable grossier	0,25 - 2,0
granule	2,0 - 4,0
caillou	4,0 - 64
galet	64 - 256
roche	> 256

La taille de grains est un paramètre important puisqu'elle intervient :

- dans les conditions de dépôt et de remise en suspension des sédiments,
- dans la capacité d'adsorption des contaminants,
- dans la répartition des espèces benthiques sur les sites de dépôts.

Par ailleurs, ENGLER (1981), a présenté les autres principales caractéristiques d'un sédiment dragué, qu'il est nécessaire de considérer lors du dépôt. Ce sont :

- la nature minéralogique
- la capacité d'échange de cations,
- le contenu en matière organique,
- les concentrations en composés azotés, phosphorés et soufrés,
- les concentrations en métaux et en composés organiques.

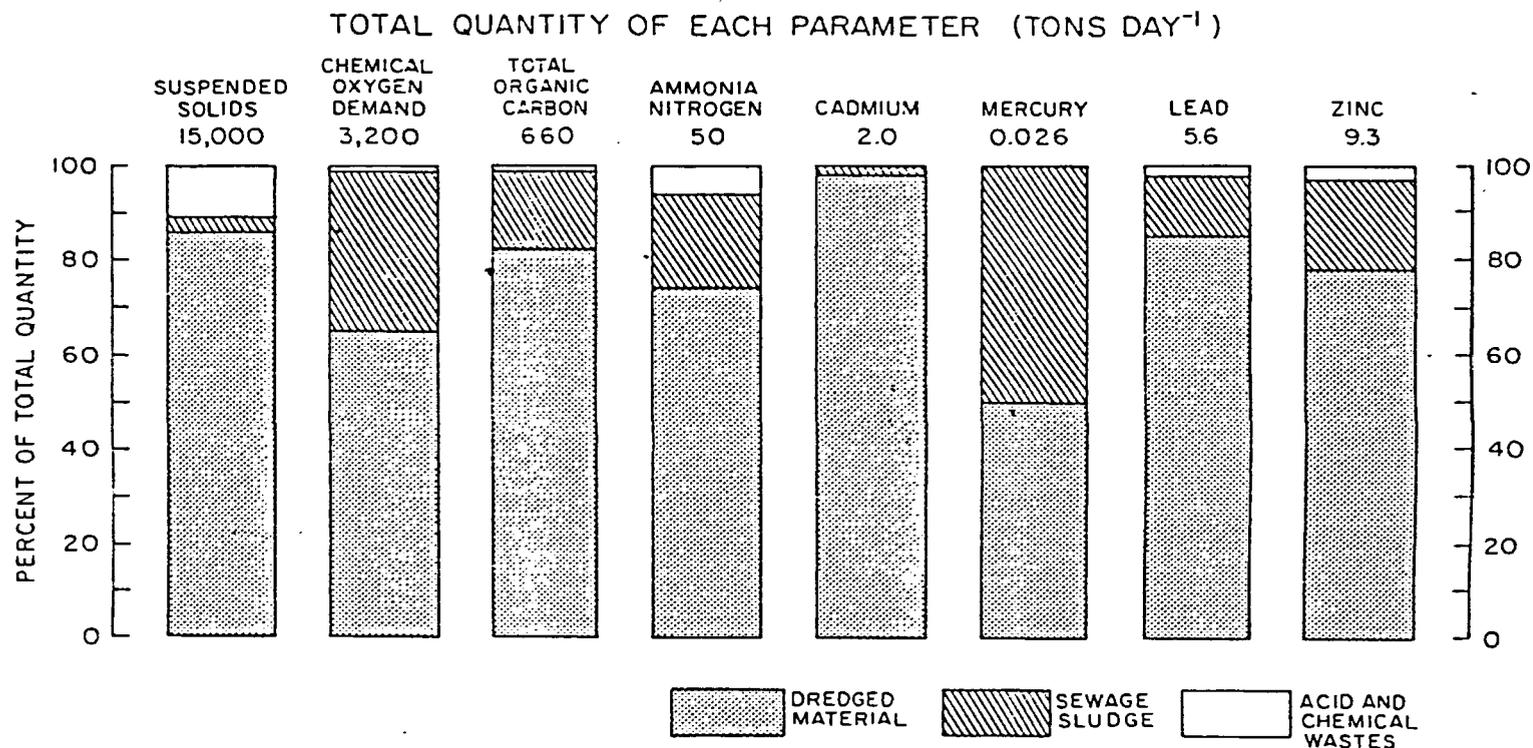
En s'attachant plus particulièrement au dernier point, on peut rappeler que plusieurs techniques ont été proposées pour déterminer les caractéristiques chimiques des matériaux dragués :

- (1) Analyses chimiques globales
- (2) Tests d'éluion
- (3) Analyses chimiques sélectives
- (4) Bio - essais.

III-1 ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES

Les analyses chimiques globales sont en général réalisées sur la phase solide du sédiment. Elles sont utilisées pour estimer la masse de contaminants associés aux sédiments. Les travaux réalisés en Baie de New-York (STANFORD *et al.*, 1981) donnent un exemple de l'intérêt de ce type d'évaluation (figure 10)

FIGURE 10 : Contribution relative des matériaux dragués, des effluents d'égout et des rejets chimiques industriels aux apports de contaminants (d'après STANFORD *et al.*, 1981)



On peut ici remarquer le fort pourcentage que représentent les sédiments dragués dans les apports en matériel en suspension, et en plusieurs métaux. Il est surprenant de constater que le sédiment dragué représente également les plus forts pourcentages de demande chimique en oxygène, de carbone organique et d'azote ammoniacal qui sont souvent des paramètres associés avec les rejets d'eaux usées domestiques ou agricoles. Dans ce cas précis, il semble que des rejets domestiques sont accumulés dans les sédiments du port et qu'ils sont ensuite transférés vers l'océan par l'intermédiaire du dragage.

III-2 LES TESTS D'ELUTION

Les analyses chimiques globales ne permettent pas une estimation de l'impact biologique que peut avoir le dépôt de boue de dragage. Les tests d'éluion représentent une meilleure approche car ils permettent de déterminer les échanges entre le sédiment et la phase aqueuse pendant l'opération de dragage.

Les tests d'éluion sont réalisés de la manière suivante :

- agitation importante d'un volume de sédiment avec trois volumes d'eau (~ 30 min),
- décantation pendant 1 heure,

- séparation des phases aqueuse et solide par centrifugation et filtration,
- analyses des contaminants dans l'eau.

Lors de ces tests le sédiment est considéré comme étant particulièrement contaminé quand les concentrations dans l'eau d'élution augmentent de plus de 50 %. Par ailleurs un débat entre plusieurs auteurs a été mené pour savoir si l'on devait travailler avec l'eau du site de dragage ou l'eau du site de dépôt. En fait, selon LEE *et al.*, (1976) le choix dépend de la technique de dragage :

- Dans le cas d'un dragage hydraulique le test doit être fait sur l'eau provenant des deux sites.
- Dans le cas d'un dragage mécanique, seul l'eau du site de dépôt peut être considérée.

Les tests d'élution semblent être adaptés à la détermination de la quantité de contaminants remobilisés pendant les opérations de dragages et de dépôt. Toutefois plusieurs réactions chimiques complexes peuvent altérer ces résultats. Comme nous l'avons souligné dans les parties précédentes, la libération des métaux par le sédiment, est largement dépendante du pH et des conditions redox de la phase aqueuse. A titre d'exemple, O'CONNOR (1986), a mené une série d'expériences sur les tests d'élution en faisant varier la composition de l'eau de mer (pH, carbone organique, nutriments) ; il a ainsi mis en évidence une augmentation très importante de la concentration en zinc dans l'eau de mer (facteur 40) quand le pH passe de 7,9 à 6,0.

Les variations de pH et de potentiel d'oxydo-réduction peuvent donc largement influencer les résultats de ces tests. Or, lors des prélèvements pour les test d'élution, elles sont susceptibles d'être modifiées, aussi, ce type de test peut sur- ou sous-estimer les partages entre l'eau et le sédiment en ce qui concerne les métaux.

III-3 ANALYSES CHIMIQUES SELECTIVES

Ces analyses ont pour but, d'une part de quantifier et d'identifier les contaminants présents dans le sédiment et, d'autre part de déterminer leur mobilité potentielle en fonction de leur association avec le sédiment. On aura selon le traitement chimique, une information sur la nature et la solidité de cette association. Ainsi, selon la répartition des métaux dans ces fractions, on peut définir si ils sont "piégés" dans le sédiment ou, si au contraire, une perturbation mécanique ou chimique peut les remobiliser.

A titre d'exemple, on peut voir sur le tableau 14, les différentes fractions étudiées dans trois types de sédiments :

TABLEAU 14 : Résumé de trois schémas pour l'analyse chimique sélective dans la phase solide (d'après KESTER *et al.*, 1989)

Phases	Traitements
<i>Application sur des suspensions de rivière</i> Solution Fraction adsorbée Enduits métalliques Fraction organique Minéraux	Passage à travers un filtre de 0,45 µm Extraction avec MgCl ₂ à pH 7 Extraction avec du dithionite de sodium Extraction avec de l'hypochlorite de sodium Mélange avec du métaborate de lithium à 1000°C
<i>Application aux sédiments dragués</i> Fraction échangeable Fraction facilement réductible Fraction organique + sulfures Résidus modérément réductibles	Séparation par centrifugation Extraction avec de l'acétate d'ammonium Digestion au peroxyde d'hydrogène à 95°C et pH 2,5 Extraction avec du dithionate de sodium Digestion par HNO ₃ à 95 °C
<i>Application aux sédiments marins</i> Fraction facilement extractible Carbonates Fraction facilement échangeable Fraction soluble dans HCl Résidus	BaCl ₂ -triethanolamine à pH 8,1 Echange acide de cations à pH 5 Hydrochlorure d'hydroxylamine et HNO ₃ HCl Digestion par HClO ₄

L'étude réalisée par BRANNON *et al.*, (1976) constitue un bon exemple de la manière dont cette approche peut être appliquée au matériel dragué. Ils ont déterminés six fractions dans un sédiment susceptible d'être dragué :

→ Fraction résiduelle (RS), qui ne peut être mobilisée ni pendant le dragage ni par le biotope.

→ Fraction organique + sulfure (OS), dont la mobilisation peut varier en fonction des conditions redox.

→ Fraction modérément réductible (MR), qui peut être mobilisée si le potentiel redox diminue et si la fraction (OS) est mobilisée par des conditions oxydantes.

→ L'eau interstitielle (IW), directement mobilisable.

→ La fraction échangeable (EX) qui dépend des changements de pH et de salinité.

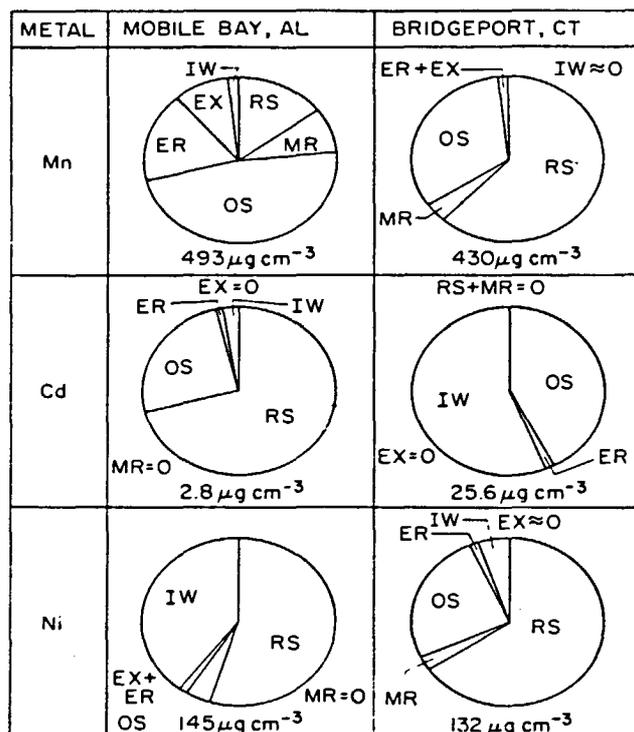
→ La fraction facilement réductible (ER) qui dépend des variations du potentiel redox.

Les trois dernières fractions sont les plus mobiles.

Ces auteurs ont étudié la distribution du manganèse, du cadmium et du nickel dans des sédiments provenant de deux zones : "Mobile bay" (Alabama) et "Bridgeport" (Connecticut). Pour ces analyses, les concentrations dans l'eau interstitielle (qui sont généralement exprimées en mg/l) et les concentrations dans la phase solide (généralement exprimées en µg/g) ont été converties en µg de métal par cm³ de sédiment en supposant que le sédiment contenait 50 % d'eau (en poids). Ils ont supposé une densité respective de l'eau de mer et de la phase solide de 1,02 g/cm³ et 2,6 g/cm³ ce qui donne une densité globale du sédiment de 1,45 g/cm³. Leurs résultats sont présentés sur la figure 11.

FIGURE 11 : Spéciation du manganèse, du cadmium, et du nickel dans les différentes phases d'un sédiment dragué provenant de deux sites différents.

RS : phase résiduelle ; MR : phase modérément réductible ; OS : phase organique + sulfures
EX : phase échangeable ; IW : eau interstitielle ; ER : phase facilement réductible.



Pour chacun de ces trois métaux, on observe une grande variation de distribution entre les deux sites. Le cadmium, est particulièrement présent dans le sédiment de Bridgeport (25,6 $\mu\text{g/cm}^3$) et est surtout représenté dans les phases mobiles ou potentiellement mobiles (eau interstitielle et phase organique + sulfure) ; lors d'un dragage le cadmium est donc susceptible d'être mobilisé dans la colonne d'eau. Au contraire, dans le cas du sédiment provenant de Mobile Bay, moins contaminé, près des trois quart du cadmium se trouve sous forme non mobile.

III-4 EVALUATION DE LA TOXICITE DES MATERIAUX DRAGUES : UTILISATION DES BIO-ESSAIS ET DES TESTS DE BIOACCUMULATION

Les effets engendrés par le dragage ou le dépôt de boues de dragage diffèrent en fonction des caractéristiques de chaque site, et l'étude des effets toxiques, d'un sédiment dragué, doit être réalisée cas par cas.

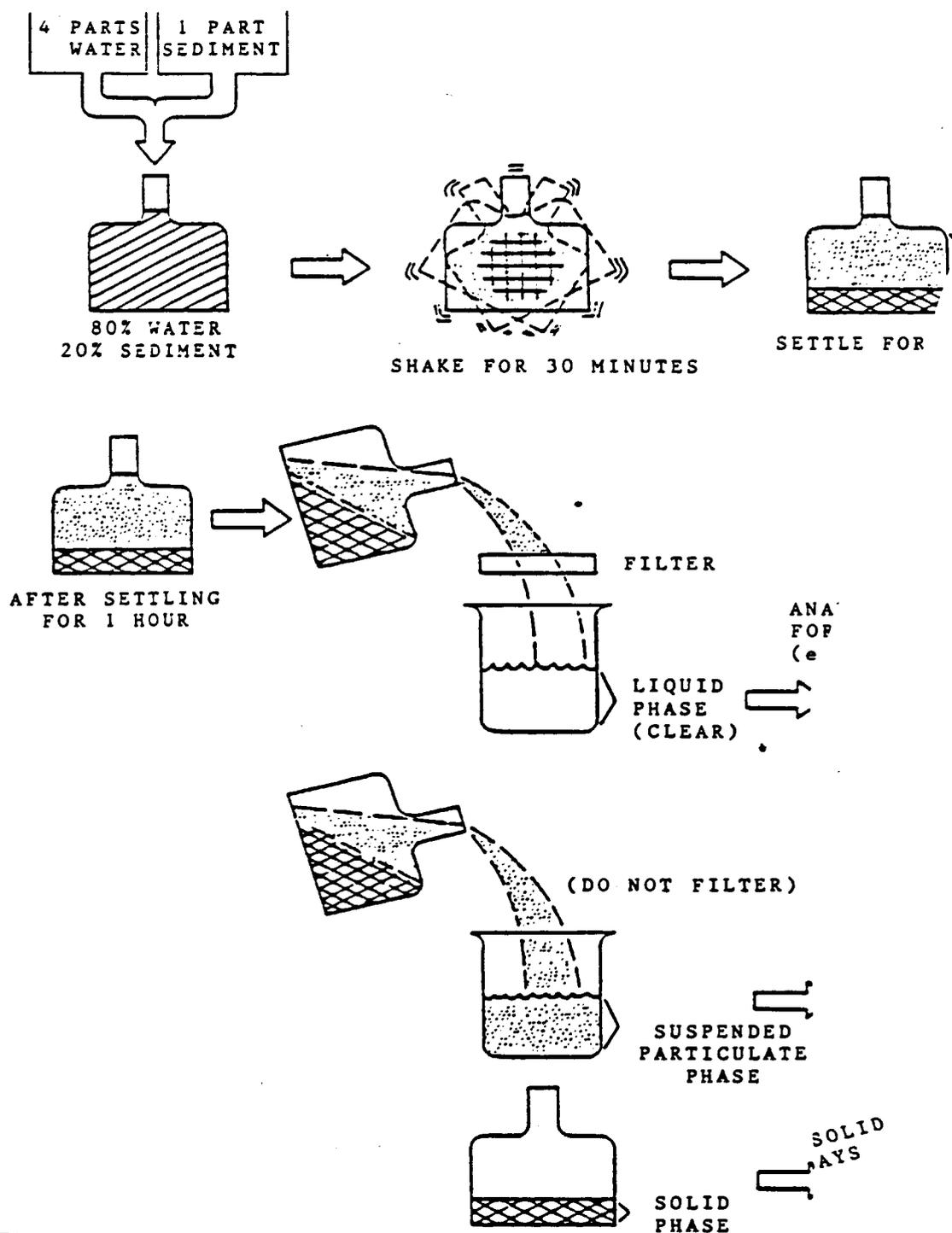
Aux Etats Unis, l'EPA a publié une réglementation sur le dragage et les dépôts de dragage basée sur la toxicité des sédiments ; pour déterminer cette toxicité, ils utilisent des bio-essais et des tests de bioaccumulation.

III-4-1 Les bio-essais sur la phase liquide et les matières en suspension.

Lors des opérations de dragages certains contaminants peuvent être transférés dans la colonne d'eau, ou au contraire, adsorbés sur des particules remises en suspension. Des tests, réalisés en laboratoire, sont effectués afin d'identifier et de quantifier les effets des

contaminants contenus dans ces deux phases. La figure 12 décrit le protocole utilisé (FONG *et al.*, 1982).

FIGURE 12 : Description du protocole des bio-essais sur les phases liquides et particulaires (d'après FONG *et al.*, 1982)



L'objectif des bio-essais portant sur les phases aqueuses et particulières (MES) est de déterminer statistiquement s'il y a une diminution significative de la survie des organismes exposés aux matériel dragué. Par rapport à l'approche analytique, les bio-essais permettent d'intégrer l'action d'une synergie éventuelle entre différents contaminants dans l'évaluation des effets.

Les espèces utilisées pour ces bio-essais sont présentées dans le tableau 15.

TABLEAU 15 : Organismes marins recommandés pour les bio-essais
(d'après MELZIAN, 1989)

ZOOPLANCTON	MOLLUSQUES	CRUSTACES	POISSONS
Copépodes <i>Acartia sp.</i>	Bivalves <i>Macoma spp.</i> <i>Nucula spp.</i> <i>Yoldia spp.</i> <i>Spisulasolidissima</i> <i>Mercenaria spp.</i> <i>Mytilus edulis</i> <i>Artica islandica</i> <i>Gemma gemma</i> <i>Argopectin spp.</i> <i>Aequipectin spp.</i>	Crevettes <i>Mysidopsis spp.</i> <i>Neomysis spp.</i> <i>Palaemonetes spp.</i> <i>Palaemon spp.</i> <i>Panaeus spp.</i> <i>Crangon spp.</i> Homard <i>Homarus americanus</i> Crabes <i>Callinectes sapidus</i> <i>Cancer spp</i> Amphipodes <i>Ampelisca spp.</i> <i>Paraphoxux spp.</i> Cumacé <i>Diastylopsis spp</i>	<i>Menidia spp.</i> <i>Lagodon rhombiodes</i> <i>Leiostomus xanthurus</i> <i>Cymatogaster aggregata</i> <i>Parophrys vetulus</i> <i>platicthys spp.</i> <i>Paralichthys spp.</i> <i>Limanda spp.</i> <i>Cyprinidon variegatus</i> <i>Fundulus heteroclinus</i> <i>Fundulus spp.</i>

La durée des bio-essais concernant ces deux phases est de 48 heures pour le zooplancton et les mollusques et de 96 heures pour les crustacés et les poissons.

III-4-2 Bio-essais sur les sédiments

Contrairement à l'eau et aux MES, la phase solide des matériaux dragués n'est pas rapidement dispersée dans l'environnement marin lors du dépôt de dragage. De plus, la faune benthique vit dans ou sur le sédiment et peut s'en nourrir ; les processus toxiques interviennent alors sur une période de temps beaucoup plus importante. A cause de ces facteurs, il est souvent admis que c'est la phase solide des sédiments dragués qui présente l'impact le plus important sur le milieu.

L'objectif principal des bio-essais dans la phase solide est, comme précédemment, d'évaluer la survie des espèces exposées à un matériel dragué et de comparer ces taux de survie à ceux obtenus avec un sédiment de référence (non contaminé). La majorité des bio-essais sont réalisés sur dix jours.

III-4-3 Avantages et inconvénients des bio-essais

* AVANTAGES :

- Ils déterminent l'impact direct sur la faune.

- Ils reflètent les effets cumulés de plusieurs contaminants.
- Ils peuvent être appliqués à tous les types de contamination.
- Ils requièrent un équipement limité

*** INCONVENIENT :**

- Le prélèvement et le stockage des sédiments peuvent altérer la biodisponibilité de certains contaminants (ex : métaux).
- Les résultats peuvent refléter des effets toxiques induits par d'autres processus que la contamination chimique (ex : contamination bactérienne).
- Ils ne sont pas spécifiques à un polluant.

III-4-4 Les tests de bioaccumulation

Ces tests sont utilisés afin d'évaluer, d'une part la biodisponibilité des contaminants chimiques dans les sédiments dragués et, d'autre part l'accumulation, à plus ou moins long terme, des contaminants dans les chaînes trophiques.

La majorité des tests sont réalisés sur la phase solide car l'exposition des organismes à l'eau ou aux particules contaminées (MES) a lieu pendant un laps de temps relativement court, durant lequel la bioaccumulation n'aura qu'un rôle secondaire (MELZIAN, 1989).

Dans ce type de tests, on s'intéresse aux concentrations de contaminants dans les organismes de différents échelons trophiques. L'accumulation de contaminants dans les organismes est fonction du temps, et dans la majorité des cas, on observe une augmentation des niveaux de contamination jusqu'à un "état d'équilibre". Les tests de bioaccumulation doivent être réalisés jusqu'à l'obtention de cet état d'équilibre et selon l'EPA (1989) le temps d'exposition doit être de 28 jours (durée déterminée à partir de tests en laboratoire).

Le choix des espèces tests est fait à partir de trois critères principaux :

(1) : Les espèces doivent ingérer du sédiment. Des expériences récentes ont montré que l'ingestion de sédiment constituait la principale source de contamination pour les composés organiques ayant des coefficients de partage octanol/eau élevés (U.S. EPA, 1989a).

(2) : Ces espèces doivent être suffisamment résistantes pour avoir un taux de survie significatif pendant toute la durée de l'expérience ; ce taux de survie peut être défini à partir des bio-essais

(3) : Les espèces choisies doivent avoir une taille et un poids suffisants pour permettre les analyses.

D'autres caractéristiques des espèces sont considérées comme des critères souhaitables :

- importance économique et écologique,
- présence toute l'année,
- tolérance aux conditions de laboratoire (facilité d'élevage),
- espèces communes dans les sédiments,
- espèces représentatives du milieu.
- sensibilité aux contaminants

A partir de ces critères, l'EPA (1989a) recommande cinq espèces principales : deux annélides polychètes (*Nereis diversicolor*, *Nereis virens*), et trois mollusques bivalves (*Macoma nasuta*, *Macoma balthica* et *Yoldia limatula*). Dans une liste secondaire, l'EPA recommande trois autres espèces ; celles-ci ne répondent pas à toutes les caractéristiques présentées auparavant mais ont d'autres avantages :

- taille plus importante (les arénicoles),
- bonne adaptabilité de culture (*Neanthes arenaceodentata*)
- forte tolérance à la pollution (*Capitella spp.*).

Les résultats de ces tests de bioaccumulation peuvent être comparés aux concentrations considérées comme acceptables par le FDA (Food and Drug Administration, USA) pour les produits de la mer consommés par l'homme ; ces concentrations sont exprimées en niveau de tolérance (tableau 16)

TABLEAU 16 : Niveau de tolérance de plusieurs contaminants dans les poissons, les mollusques et les crustacés. (FDA, 1985)

Contaminants	Niveaux de tolérance ($\mu\text{g/g PF}$)	Espèces
Aldrine	0,3	Poissons, mollusques, crustacés
Dieldrine	0,3	Poissons, mollusques, crustacés
Chlordane	0,3	Poissons
DDT, DDD, DDE	0,5	Poissons
Endrine	0,3	Poissons, mollusques, crustacés
Heptachlore	0,3	Poissons, mollusques, crustacés
Heptachlore époxyde	0,3	Poissons, mollusques, crustacés
Mirex	0,1	Poissons
PCB	2,0	Poissons, mollusques, crustacés
Toxaphène	5,0	Poissons
Méthyl-mercure	1,0	Poissons, mollusques, crustacés

Divers pays possèdent des normes pour la contamination des poissons, des crustacés et des mollusques destinés à la consommation ; ces valeurs sont présentées en annexe 2.

IV- EVALUATION DE L'IMPACT ECOLOGIQUE,

Les matériaux dragués annuellement représentent plusieurs centaines de millions de m^3 aux Etats-Unis, et environ 10 millions de m^3 en Mer du Nord (VALE *et al.*, 1989). La quantité de sédiment qui est draguée sur un site est souvent supérieure aux apports naturels de particules en suspension apportées par les fleuves et les rivières. A titre d'exemple, les quantités de matériaux dragués aux Pays Bas, en Belgique et en ex-Allemagne de l'Ouest sont 12 fois supérieures aux apports du Rhin. (FORSTNER *et al.*, 1986).

Ces boues de dragage proviennent essentiellement des ports et des chenaux de navigation des estuaires ; elles présentent en général des niveaux de contamination relativement élevés. L'impact écologique d'un dépôt de boues de dragage peut être divisé en trois aspects :

- l'impact physique,
- l'impact chimique,
- l'impact biologique.

IV-1 IMPACT PHYSIQUE

Les trois principaux effets physiques du dépôt des boues de dragage sont :

- l'augmentation de la turbidité dans la colonne d'eau,
- l'enfouissement des organismes benthiques,
- le changement possible de type de sédiment.

L'augmentation de la turbidité de l'eau a un effet limité à court terme sur les organismes pélagiques. Par contre les organismes benthiques ne peuvent survivre à l'enfouissement ; cependant, si les dépôts cessent le sédiment est en général rapidement recolonisé . Ce sont les changements dans le type de sédiment qui peuvent avoir des effets à plus long terme. En effet, la communauté benthique est souvent déterminée par la granulométrie du sédiment. Si des argiles et des vases sont déposées sur un sédiment qui était au préalable essentiellement constitué de sable, la composition faunistique sera entièrement modifiée. Enfin, les courants pourront avoir une action érosive sur des sédiments déposés, de granulométrie plus fine que le sédiment initial.

IV-2 IMPACT CHIMIQUE

Le devenir des contaminants, et en particulier des métaux, dépend grandement des conditions de pH et d'oxydo-réduction régnant lors des opérations de dragage, ou dans les dépôts de boues de dragage. GAMBRELL *et al.*, (1976) ont ainsi mesuré les concentrations de zinc, de cuivre et de mercure sur le site de Mobile Bay (Alabama) en faisant varier le pH et le Eh. Dans les conditions sédimentaires normales (Eh < 150 mV et pH ~ 8) ces métaux sont liés à la fraction particulaire ; en cas de remobilisation par dragage, les métaux seront relargués dans la phase dissoute :

⇒ Le cuivre passe en phase dissoute lorsque le sédiment est oxydé (Eh > 300 mV), quel que soit le pH.

⇒ Le mercure sera relargué si le pH décroît (pH < 6) et si le potentiel d'oxydo-réduction augmente (Eh > 200 mV).

⇒ Le zinc ne passe pas en phase dissoute lorsque le Eh augmente, si le pH reste supérieur à 6 ; par contre le zinc devient très mobile quand le pH tombe à 5.

Les valeurs de pH et de Eh sont donc à prendre en compte pour mieux évaluer la mobilité des métaux contenus dans les sédiments déposés. Il faut ici rappeler que dans le milieu marin, contenant de l'oxygène dissous, les valeurs du potentiel redox sont généralement supérieures à 400 mV, tandis qu'en environnement anoxique, contenant des sulfures, les valeurs de Eh sont inférieures à -100 mV. Les valeurs de pH dans ces systèmes sont généralement comprises entre 7,9 et 8,4 (KERSTER *et al.*, 1983)

IV-3 LES EFFETS BIOLOGIQUES

Les effets biologiques occasionnés par les sédiments contaminés peuvent être considérés sous deux aspects :

- la toxicité,
- la bioaccumulation.

La toxicité d'un contaminant présente plusieurs niveaux en fonction des niveaux de concentration, de la durée d'exposition et des effets engendrés. Ainsi, on distingue :

- **La toxicité aiguë** : Elle représente la toxicité d'un composé après absorption (orale, respiratoire ou cutanée) de doses suffisantes (en une ou plusieurs fois) pour entraîner la mort après un court délai.

- **La toxicité subaiguë** : Elle diffère de la précédente par le fait qu'une proportion significative de la population peut survivre à l'intoxication, bien que tous les individus aient présenté des troubles métaboliques résultant de l'absorption de toxique.

- **La toxicité chronique (ou à long terme)** : Il s'agit là du champ d'action privilégié de l'écotoxicologie qui vise justement à étudier l'effet à long terme de l'exposition à de faibles concentrations de contaminants dont la répétition d'effets cumulatifs finit par provoquer des troubles plus insidieux que ceux généralement observés dans le cas d'intoxication aiguë.

En plus des effets relatifs à la durée d'exposition, il est généralement nécessaire de prendre en compte les phénomènes de bioaccumulation de contaminants par les organismes. Les processus de bioaccumulation résultent d'une assimilation (par l'eau et/ou la nourriture) plus importante que l'excrétion ou la métabolisation. Ce phénomène a été identifié pour plusieurs contaminants comme les PCB, le DDT et le méthyl-mercure.

La bioaccumulation conditionne les niveaux de contamination des micropolluants dans les organismes. Lorsqu'il s'agit de substances toxiques on peut, à partir de certains seuils, craindre des effets sur la physiologie de ces organismes, notamment dans leurs stades de développement les plus fragiles. Par ailleurs, une part de la charge de contaminants accumulés chez les adultes peut, lors de la reproduction, être transférée dans les oeufs avec un effet sur leur chance de viabilité.

Les effets toxiques occasionnés par un contaminant ainsi que les facteurs de bioaccumulation sont spécifiques au contaminant. Aussi, nous présenterons les résultats de plusieurs études relatives à trois contaminants : le cadmium, le mercure, et les PCB.

IV-3-1 Les effets biologiques du cadmium

Le cadmium se range, selon PHILIPPS (1980) parmi les métaux les plus toxiques. Les données toxicologiques existantes sont surtout des données létales. Le tableau 17 présente les valeurs de toxicité aiguë du cadmium chez plusieurs espèces de poissons (COSSA et LASSUS, 1989).

**TABLEAU 17 : Toxicité aiguë pour différentes espèces de poissons
(d'après COSSA et LASSUS, 1989)**

Espèces	CL50 (mg/l)	Durée (heure)	Référence
<i>Fundulus majalis</i>	21	96	EISLER (1971)
<i>Cyprinodon variegatus</i>	50	96	EISLER (1971)
<i>Agonus cataphractus</i>	33	96	PORTMAN et WILSON (1971)
<i>Menidia menidia</i>	12	48	MIDDAUGH et DEAN (1977)
<i>Harengus harengus</i>	14	48	CARDWELL (1976)
<i>Seriola quinqueradiata</i>	0,82	24	PARK (1979)
<i>Salmo salar</i>	0,30	24	ROMBOUGH (1982)
<i>Salmo salar</i> (oeuf)	0,80	24	ROMBOUGH (1982)

Selon COSSA et LASSUS (1989), la toxicité est plus importante à 20 °C qu'à 5°C tandis qu'elle serait plus élevée à basse salinité. Pour les poissons ce sont les stades larvaires qui sont les plus sensibles à la contamination du cadmium.

Le tableau 18 présente les valeurs de toxicité aiguë pour des mollusques, des crustacés et des annélides.

**TABLEAU 18 : Toxicité aiguë pour différentes espèces d'invertébrés benthiques
(d'après COSSA et LASSUS, 1989)**

Espèces	CL 50 (mg/l)	Durée (heures)	Références
Mollusques			
<i>Mytilus edulis</i>	25	96	EISLER (1971)
<i>Cardium edule</i>	3,3	96	PORTMANN et WILSON (1971)
<i>Tellina carpax</i> (larves)	1	96	CARDWELL (1976)
<i>Crassostrea gigas</i>	19,5	96	PARK (1978)
<i>Argopecten irradians</i>	0,53	96	PESCH (1980)
Crustacés			
<i>Carcinus maenas</i>	4,1	96	BROWN et AHSANULLAH (1971)
<i>Crangon septemspinosa</i>	0,32	96	EISLER (1971)
<i>Palaemonetes vulgaris</i>	0,42	96	EISLER (1971)
<i>Crangon crangon</i>	0,6-1,0	96	EISLER (1971)
<i>Homarus americanus</i> (larves)	0,03	144	McLEESE (1980)
Annélides			
<i>Nereis virens</i>	25	410	EISLER (1971)
<i>Neanthes waadi</i>	6,4	168	AHSANULLAH (1976)
<i>Nereis diversicolor</i>	100	193	BRYAN (1976)

Les crustacés sont les plus sensibles au cadmium (EISLER, 1971). Comme pour les poissons, l'augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation de la toxicité alors que la salinité la diminue (SULLIVAN, 1977). Les annélides présentent des seuils de toxicité aiguë équivalents à ceux des mollusques, à part *Nereis diversicolor* qui est une espèce plus résistante.

Le cadmium n'est pas très toxique pour des temps d'exposition courts (96 heures). Pour un très grand nombre d'espèces, la CL50 n'excède généralement pas quelques dizaines de mg/l. Les effets chroniques ne sont guère décelables à moins de 50 µg/l (COSSA et LASSUS, 1989).

IV-3-2 Les effets biologiques du mercure

La plupart des résultats de CL50 obtenus concerne le mercure introduit dans le milieu sous forme de chlorure mercurique. Peu de références traitent de la toxicité du mercure organique tel que le méthyl-mercure.

Le tableau 19 présente les valeurs de toxicité aiguë du mercure pour différentes espèces.

TABLEAU 19 : Toxicité aiguë du mercure introduit sous forme inorganique et sous forme de méthyl-mercure (*). (d'après COSSA *et al.*, 1989)

Espèces	Stades	CL50 (µg/l)	Durée (heures)	Références
Mollusques				
<i>Crassostrea virginica</i>	larves	12	12 (J)	CALABRESE <i>et al.</i> , (1977)
<i>Mercenaria mercenaria</i>	larves	14,7	8-10 (j)	CALABRESE <i>et al.</i> , (1977)
<i>Mya arenaria</i>	Adultes	400	96	EISLER ET HENNEKEY (1977)
<i>Mytilus edulis</i>	Adultes	25	24	STROMGREN (1982)
<i>Crepidula fornicata</i>	larves	60	96	THAIN (1984)
<i>Crepidula fornicata</i>	Adultes	330	96	THAIN (1984)
Crustacés				
	larves			
<i>Artemia salina</i>	Adultes	5-10 *	120	CUNNINGHAM et GROSCH (1978)
<i>Artemia salina</i>	Adultes	20	96	BARELLI (1975)
<i>Acartia tonsa</i>	Adultes	10-15	96	SONOWSKI et GENTILE (1978)
<i>Gammarus duebeni</i>	Adultes	150 *	96	EPA (1975)
<i>Palaemonetes vulgaris</i>	Larves	10-16	48	SHEALY et SANDIFER (1975)
<i>Palaemonetes pugio</i>	Adultes	200	120	BARTHALMUS (1977)
<i>Homarus americanus</i>	Larves	20	96	JOHNSON et GENTILE (1979)
<i>Scylla serrata</i>	Adultes	680	96	KRISHNAJA <i>et al.</i> , 1987
<i>Scylla serrata</i>	Adultes	340 *	96	KRISHNAJA <i>et al.</i> , 1987
Poissons				
<i>Apeltes quadracus</i>	Adultes	315	96	EPA (1985)
<i>Fundulus heteroclitus</i>	Adultes	300	96	EPA (1985)
<i>Fundulus heteroclitus</i>	Embryons	67,4	96	SHARP et NEFF (1980)
<i>Fundulus heteroclitus</i>	Embryons	51,1 *	96	SHARP et NEFF (1982)
<i>Menidiana menidiana</i>	Embryons	125	96	EPA 1985
<i>Menidiana menidiana</i>	Juvéniles	86	96	EPA 1985

La sensibilité au mercure est difficile à déterminer chez les mollusques car, en présence d'une concentration élevée, ils peuvent s'isoler au moins partiellement du milieu ambiant en fermant les valves de leur coquille. Les larves sont plus sensibles que les juvéniles. Les crustacés sont en général moins résistants au mercure que les mollusques. Comme chez les mollusques, les larves et les juvéniles sont moins tolérants au mercure. Par ailleurs, selon GENTILE (1981), les mâles seraient moins résistants que les femelles. En ce qui concerne les poissons, les embryons et les juvéniles sont également les plus sensibles. Les résultats sont très variables d'une espèce à l'autre.

Le mercure est un métal extrêmement toxique, comparativement aux autres métaux, puisque les CL50 sont presque toujours inférieures à quelques dixièmes de mg/l. La toxicité aiguë varie en fonction des conditions du milieu. Elle augmente généralement avec la température et diminue avec la salinité (COSSA *et al.*, 1989). D'autres métaux peuvent avoir une influence synergique ou antagoniste vis-à-vis du mercure. La toxicité augmente en présence de cadmium (MOHAN *et al.*, 1986) ; par contre, le cuivre aurait l'effet inverse (MOULDER, 1980). Par ailleurs, l'antagonisme selenium-mercure, connu chez les

mammifères, s'observe également chez les poissons mais pas chez les mollusques (MICALLEFF et TILER, 1987).

Les principaux effets sublétaux du mercure sont :

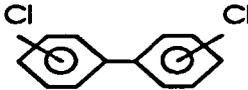
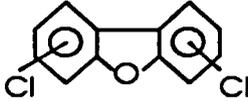
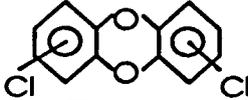
- la perturbation de la respiration,
- le retardement dans la croissance du phytoplancton et des larves de bivalves,
- l'altération de la reproduction.

IV-3-3 Les effets biologiques des PCB

La connaissance des risques liés à la présence des PCB dans l'environnement marin est actuellement insuffisante. Aux concentrations mesurées dans les eaux marines, les PCB ne présentent pas de toxicité aiguë. Les craintes créées par ces composés, renforcées par leur caractère bioaccumulable, concernent leurs effets chroniques tels que leurs caractères mutagènes, cancérigènes et les interactions avec le cycle de la reproduction (ABARNOU, 1989).

Les effets biologiques des PCB sont communs à d'autres hydrocarbures aromatiques halogénés de structures chimiques voisines connues pour leur grande toxicité (tableau 20).

TABLEAU 20 : Structures chimiques et toxicité des PCB et d'autres composés organochlorés voisins (d'après Mc CONNELL et Mc KINNEY cités par ABARNOU, 1989)

Classe des composés	Structures chimiques	Toxicité		
		Composés le plus actif	CL 50-30 * (cobaye)	Toxicité relative **
PCN Polychloronaphtalènes		2367 TCN	> 11,3 (> 3200 µg/kg)	0,00053
PCB Polychlorobiphényles		3,3',4,4' (CB77)	1-3 (300-100 µg/kg)	0,006-0,002
		3,3',4,4',5,5' (CB169)	1,39 (# 500 µg/kg)	0,0043
		2,3,3',4,4',5,5' (CB189)	> 7,65	0,0008
		2,2',4,4',5,5' (CB153)	> 27,9	0,0002
PCDF Polychlorodibenzofuranes		2,3,7,8 TCDF	0,023 (# 7 µg/kg)	0,26
PCDD Polychlorodibenzodioxines		2,3,7,8 TCDD	0,006 (# 2 µg/kg)	1

* : CL 50 doses létale en µmol/kg de poids corporel pour le cobaye exposé durant 30 jours

** : Toxicité relative par rapport au composé le plus toxique : 2,3,7,8 TCDD

Les polychlorodibenzofuranes et les polychlorodibenzodioxines sont parmi les composés les plus dangereux ; ils peuvent être présents à l'état de trace dans certaines formulations techniques des PCB.

Les différents effets sublétaux observés pour ces composés sont corrélés avec leur faculté d'induire des systèmes enzymatiques qui peuvent participer à la dégradation partielle de ces composés (monoxygénases à cytochrome P450). Les mesures d'activité enzymatique de ces systèmes spécifiques permettent une évaluation du potentiel toxique de ces composés (SAFE *et al.*, 1985). Ces systèmes enzymatiques ont été mis en évidence chez la majorité des poissons et crustacés décapodes (MARCAILLOU-LEBAUT, 1989).

Ainsi, de toute évidence, un apport massif de PCB ne provoquera pas de mortalité en grand nombre, mais la conjonction de trois facteurs : toxicité intrinsèque (sublétale), persistance et bioaccumulation posent des problèmes critiques.

En conclusion de ces effets biologiques le tableau 21 présente les critères de qualité des espèces pour la consommation, dans les poissons, les mollusques et les crustacés, pour plusieurs métaux et composés organochlorés, ainsi que les critères de qualité dans l'eau.

TABLEAU 21 : Critère de qualité pour les espèces consommées (mg/kg de poids frais) et critère de qualité de l'eau (ng/l)
(d'après la FDA et STEVENS (1988) cités par MELZIAN 1989)

Eléments	Eau	Poissons	Mollusques-Crustacés
PCB	1,0		
DDT, DDD, DDE	1,0		
Cadmium	5000	0,3	1,0
Chrome		1,0	1,0
Cuivre		20	20
Plomb		2	2
Mercure	100	0,5	0,5
Zinc		45	70

V EXEMPLE D'UN DRAGAGE DANS LE PORT DE PEARL HARBOUR (Hawaï) (CHAVE et MILLER (1983)).

En 1977, 637000 m³ de sédiment ont été dragués dans les chenaux du port de Pearl Harbour et ont été déposés à environ 4,6 km de l'entrée du port à une profondeur de 410 m. Les effets de ce dépôt ont été suivis par une équipe de l'université de Hawaï, avant, pendant et après le dépôt.

V-1 ETUDE DU SITE AVANT LE DEPOT

Les études réalisées avant le dépôt ont montré que les conditions dans la colonne d'eau étaient typiquement océaniques avec une thermocline marquée et une circulation des eaux due essentiellement aux courants de marée. La salinité et la concentration en oxygène dissous étaient quasiment constantes sur toute la colonne d'eau (34,5 ‰ et 5,5 ml/l). Parmi les métaux lourds analysés, seuls le cuivre et le zinc étaient détectés de manière significative.

Le sédiment était essentiellement composé de sables calcaires et de graviers (~ 90 %). Il abritait un peuplement de crevettes (*Heterocarpus ensifer*), exploité par pêche.

V-2 LES EFFETS IMMEDIATS DU DEPOT

Les dragages de Pearl Harbour, ont été réalisés durant un mois et demi, avec un volume de 2000 m³ déposé par jour. Les sédiments du port étaient composés à 80 % d'argiles et de vase ; ils contenaient environ 33 % d'eau.

Les concentrations en métaux et en organochlorés, dans les sédiments dragués, sont présentées dans le tableau (22). Les métaux prédominants sont le chrome, le nickel et le zinc. Le lindane est le seul pesticide dont les concentrations étaient supérieures à 10 ng/kg.

TABLEAU 22 : Concentrations en métaux et en pesticides dans les sédiments dragués

Date	METAUX (mg/kg)							Total
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
03/05	4	3	165	69	77	44	160	522
16/05	4	4	187	66	113	51	104	529
31/05	2	2	258	66	127	25	93	573
	PESTICIDES (ng/kg)					DDD	DDT	
	Dieldrine	Lindane	Chlordane	DDD	DDT			
03/05	0,208	41,870	2,603	2,493	ND			
06/05	0,575	6,847	0,381	1,195	ND			
09/05	0,284	35,430	0,670	1,118	ND			

Les concentrations en pesticides organochlorés (lindane, dieldrine, chlordane, DDD) mentionnées par ces auteurs sont particulièrement basses et peuvent être sujette à caution. En effet, la concentration du lindane mesurée dans le sédiment dragué (46 - 42 ng/kg) sont inférieures aux niveaux de références dans les sédiments de Mer du Nord (500 - 2000 ng/kg, JMG-1993. Ad Hoc working group on monitoring, Baseline study of contaminants in sediment).

Pendant les opérations de dépôts, la salinité, la température et l'oxygène dissous présentaient des valeurs normales. Les concentrations maximales de MES étaient observées en surface et au niveau de la thermocline ; les turbidités mesurées aux autres profondeurs étaient très proches de celles rencontrées avant dépôt. Tous les paramètres sont redevenues normales un jour seulement après la cessation des dépôts.

Le zooplancton n'est pas affecté par l'opération de dépôt.

Sur les fonds, de petites quantités de matériaux fins ont été détectées sur une aire assez large mais il n'existe pas d'accumulation massive de sédiments.

Les concentrations en métaux dans les crevettes restent similaires à celles mesurées sur un site de contrôle, non affecté par le dépôt.

V-3 LES EFFETS A LONG TERME

Après l'arrêt des dépôts, plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été menées dans les mois qui ont suivis. Les caractéristiques chimiques de la colonne d'eau (salinité, température, oxygène dissous,...) ont retrouvé leurs valeurs initiales 24 heures seulement après l'arrêt des dépôts.

L'abondance du zooplancton diminue à partir du mois de septembre mais reste toujours supérieure aux valeurs initiales.

La nature granulométrique du sédiment a peu changé par rapport aux conditions initiales. Les particules fines apportées lors du dépôt ont été transportées et redistribuées par les courants à une échelle beaucoup plus importante.

La faune benthique est similaire à celle observée avant le dépôt des boues, et, aux variations saisonnières près, le peuplement de crevettes n'apparaît pas affecté.

V-4 CONCLUSION

A partir des analyses chimiques, biologiques et physiques réalisées sur la colonne d'eau et sur le sédiment, avant, pendant et après le dépôt de boue de dragage, on peut conclure que, dans ce cas précis ces travaux n'ont pas eu d'impact important sur le milieu.

Ces dépôts ont été réalisés à des profondeurs relativement importantes (plus de 400 m). A ces profondeurs, le temps de résidence des particules dans la colonne d'eau, la stratification, les courants et la pauvreté des peuplements benthiques jouent un grand rôle dans la minimisation de l'impact. Il en serait tout autrement pour un tel dépôt sur un site où la profondeur ne serait que de quelques dizaines de mètres.

VI ETUDE GEOCHIMIQUE DES DEPOTS DE BOUES DE DRAGAGE DANS LA BAIE DE NEW YORK (DAYAL *et al.*, 1986).

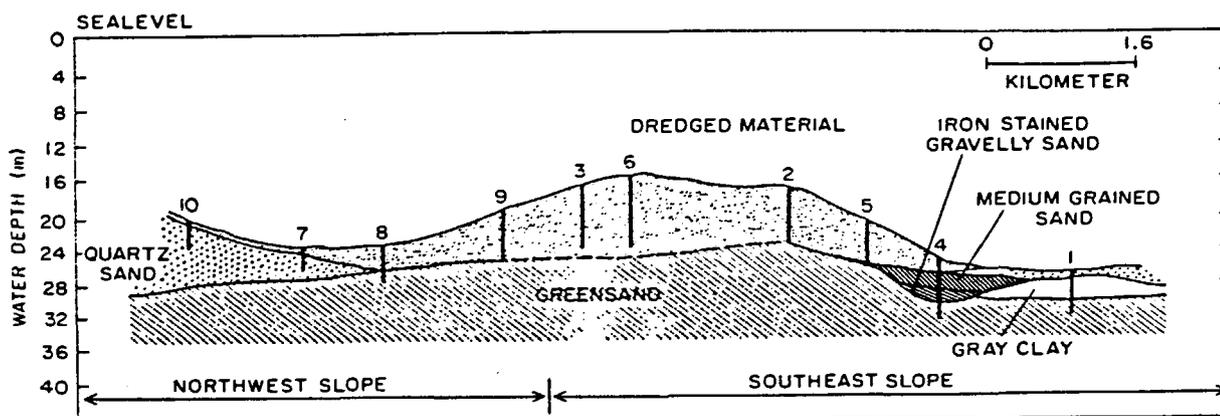
La baie de New York est soumise à des dépôts de boue de dragage depuis 1900 au rythme annuel de 4,5 millions de m³. Ces dépôts proviennent essentiellement du dragage du port de New York ; ils ont une hauteur de 14 mètres et ils couvrent une surface de 36 km².

Les sédiments provenant du port de New York sont contaminés par des métaux et des contaminants organiques de synthèse, et le dépôt de ces dragages constitue une source de contaminants pour la Baie.

L'objectif de cette étude était, d'une part d'identifier (en terme de quantité et de qualité) la distribution des métaux dans les dépôts de dragage et, d'autre part d'estimer les facteurs d'enrichissement en métaux dans ces dépôts et de les comparer à ceux rencontrés dans d'autres zones côtières.

Les mesures des métaux (Fe, Mn, Pb, Cu, Cd, Hg et Ag) ont été réalisées sur 10 carottes prélevées dans la zone de dépôt (figure 13) ; la longueur des carottes varie de 3 à 10 m.

FIGURE 13 : Différents types de sédiments rencontrés dans la zone de dépôt et position des prélèvements de carottes. (d'après DAYAL *et al.*, 1986)



VI-1 VARIATIONS VERTICALES DES METAUX ET DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES SEDIMENTS DEPOSES

L'observations des profils verticaux montrent que :

(1) il existe une variabilité importante entre les prélèvements, et de fortes concentrations en métaux et en matière organique sont observées dans les sédiments dragués, par rapport à celles observées dans des sédiments naturels provenant de la même région ou dans les sédiments qui se trouvent sous le dépôt.

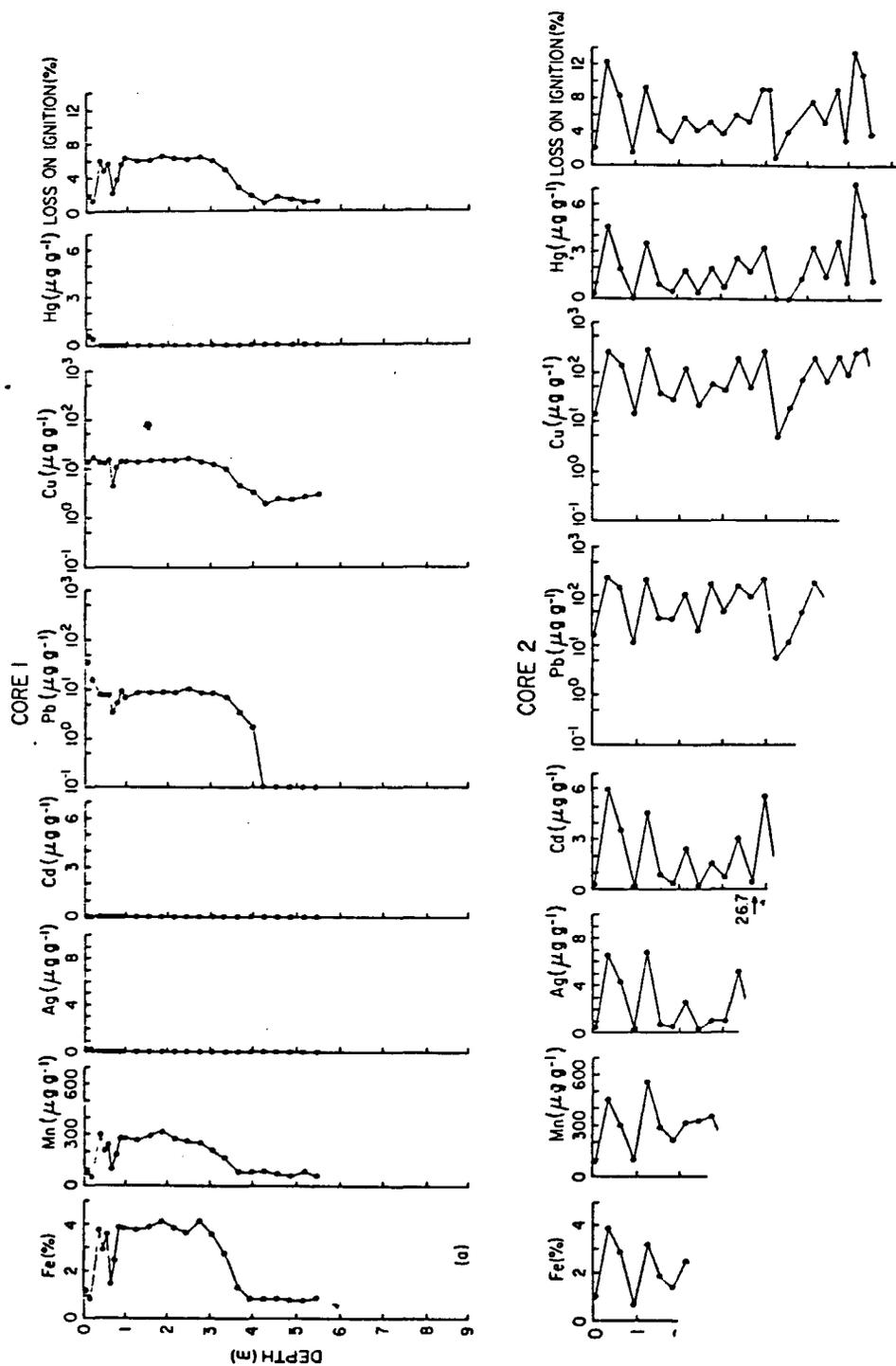
(2) Dans les carottes de sédiment dragué les profils de contamination en métaux sont "en dents de scie", tandis que, dans les sédiments naturels, les profils sont plus réguliers (exemple, figure 14).

(3) Les profils de concentration en métaux provenant des carottes situées en périphérie de la zone de dépôt (4, 5, 7, 8, 10), présentent une diminution nette des concentrations jusqu'à ce que le sédiment rencontré corresponde au sédiment naturel. Les concentrations deviennent alors très faibles.

(4) Les carottes 2, 3, 6, et 9 ne sont constitués que des sédiments provenant des boues de dragage. Les profils en "dent de scie" observés dans ces prélèvements sont caractéristiques d'un dépôt de dragage.

(5) Les carottes 1, 7 et 10, prélevées en dehors du périmètre de dépôt, présentent quand même une part non négligeable de sédiment dragué en surface. Leurs profils reflètent une dispersion latérale des matériaux dragués.

FIGURE 14 : Distribution des métaux et de la matière organique en fonction de la profondeur (d'après DAYAL *et al.*, 1986)



DAYAL *et al.*, (1986), ont aussi défini une relation permettant de calculer le facteur d'enrichissement en métaux et en matière organique dans la zone de dépôt par rapport au sédiment naturel :

$$EF = \frac{C_d}{C_n}$$

EF : Facteur d'enrichissement

C_d : Moyenne des concentrations en métaux ou en matière organique, dans le sédiment dragué.

C_n : Moyenne des concentrations en métaux ou en matière organique, dans le sédiment naturel.

Les facteurs d'enrichissement et leurs écarts types sont présentés dans le tableau 23. Ainsi, on peut se rendre compte que, pour certains métaux l'écart type est très grand. Pour le cadmium par exemple, on a 100 % de variation ; cet écart peut être attribué à la diversité des sources contaminant le matériel dragué par rapport au sédiment naturel.

TABLEAU 23 : Facteurs d'enrichissement des métaux et de la matière organique sans les sédiments dragués (d'après DAYAL *et al.*, 1986).

Composés	Facteurs d'enrichissement
Fe	1,7 ± 0,2
Mn	4,7 ± 0,5
Cu	22 ± 13
Pb	16 ± 8
Cd	14 ± 14
Ag	13 ± 6
Hg	9 ± 4
Matière organique	3,2 ± 0,9

De plus les moyennes et écarts types des concentrations en métaux et en matière organique de chacune des carottes ont été comparées. Pour un métal donné, les concentrations varient en fonction de la profondeur et en fonction de la zone de prélèvement. Toutefois, certaines concentrations de métaux semblent présenter les mêmes évolutions. Ainsi, les plus fortes concentrations en fer, cuivre et plomb sont observées à une profondeur comprise entre 6 et 6,5 m correspondant à un niveau riche en matière organique.

VI-2 CORRELATIONS ENTRE LES CONCENTRATIONS EN METAUX

L'étude des corrélations entre les concentrations en métaux et en matière organique montre que les deux facteurs les plus importants déterminant la distribution des métaux traces dans les sédiments sont :

- (1) L'adsorption ou la coprécipitation avec les oxydes et hydroxydes de fer et, dans une moindre mesure, de manganèse,
- (2) La formation de complexes organiques ou l'adsorption sur la matière organique,

Afin de déterminer l'importance relative de ces processus, pour chacun des métaux, ces auteurs ont calculé les facteurs de corrélations entre les concentrations, le tableau 24 présente ces coefficients de corrélation.

TABLEAU 24 : Coefficients de corrélation calculés à partir des concentrations en métaux, du contenu en matière organique et du contenu en vase (DAYAL *et al.*, 1986).

	OM	MC	Fe	Mn
OM	1,00			
MC	0,65	1,00		
Fe	0,84	0,66	1,00	
Mn	0,72	0,61	0,76	1,00
Cu	0,80	0,49	0,68	0,53
Pb	0,86	0,49	0,70	0,53
Cd	0,65	0,31	0,56	0,27
Hg	0,78	0,41	0,68	0,38
Ag	0,72	0,32	0,62	0,33

OM : Fraction de matière organique

MC : Contenu en vase

Les fortes corrélations entre certaines concentrations en métaux, comme le cuivre et le plomb, indiquent que ces éléments présentent un comportement géochimique semblable et qu'ils sont vraisemblablement associés aux mêmes phases dans le sédiment.

Les corrélations entre les métaux et la matière organique sont importantes pour le fer, le cuivre, le plomb et le mercure.

Enfin le contenu en vase ne semble pas présenter de corrélations très fortes avec les concentrations en métaux, à l'exception du fer et du manganèse.

VI-3 COMPARAISON DES TAUX D'ENRICHISSEMENT EN METAUX

Ces auteurs ont ensuite comparé les taux d'enrichissement en métaux de la baie de New York à ceux de zones ne présentant pas de dépôts de dragage (tableau 25).

TABLEAU 25 : Enrichissements en métaux dans les dépôts sédimentaires côtiers (d'après DAYAL *et al.*, 1986)

Eléments	Cotes de Californie (a)	Mer baltique (Kieler Bucht) (b)	Baie de Narragansett (c)	Baie de New-York
Pb	4,2	4,1	4,0	16 ± 8
Cd	1,5	6,9	-	14 ± 14
Cu	1,8	1,9	6,7	22 ± 13
Mn	1,0	1,0	1,0	4,7 ± 0,5
Fe	1,0	1,0	1,0	1,7 ± 0,2
Zn	1,4	2,9	3,3	-
Ag	3,0	-	1,0	13 ± 6
Hg	-	-	-	9 ± 4

(a) : BRULAND *et al.*, 1984 ; (b) :ERLENKEUSER *et al.*, 1984 ; (c) : GOLDBERG *et al.*, 1977

L'enrichissement en plomb dans la baie de New-York est 4 fois supérieur à celui d'autres zones. Le cadmium présente un facteur d'enrichissement neuf fois supérieur à celui de la côte de Californie et 2 fois supérieur à ceux de la mer baltique et de la baie de Narragansett. La Baie de New-York présente même des facteurs d'enrichissement significatif pour le fer et le manganèse, contrairement aux autres sites côtiers.

VI-4 CONCLUSION

Dans la Baie de New-York, les dépôts effectués par 60 mètres de fond ont un impact géochimique très important.. La distribution spatiale des métaux comme le plomb, le cuivre, l'argent, le mercure, le cadmium, le fer et le manganèse, dans les sédiments dragués, présentent des niveaux de concentrations élevés et très variables en fonction de la profondeur et de la zone de prélèvements.

La zone de dépôts présente des taux d'enrichissement en métaux bien supérieurs à ceux observés sur d'autres zones côtières.

La matière organique, le fer, et d'une manière moins importante, le manganèse, semblent contrôler en partie les concentrations en métaux dans les sédiments.

VII ACCUMULATION DE CONTAMINANTS DANS LES ORGANISMES A PARTIR DES DEPOTS DE BOUES DE DRAGAGE

Plusieurs auteurs ont mis en évidence d'étroites corrélations entre les niveaux de contamination rencontrés dans les organismes vivants et ceux présents dans les sédiments (BRYAN et UYSAL, 1978 ; GOLBERG *et al.*, 1982) ; les zones de dépôts de dragage peuvent donc être considérées comme une source potentielle de contamination pour les organismes vivants au voisinage des sédiments.

Dans cette partie nous traiterons, dans un premier temps, les facteurs affectant l'assimilation des métaux par des organismes benthiques invertébrés, à partir d'un sédiment contaminé. Dans un second temps, nous décrirons l'évolution de la contamination des PCB dans des moules situées à proximité d'une zone de dépôt de dragage.

VII-1 ASSIMILATION DES METAUX PAR DES INVERTEBRES BENTHIQUES

Une étude a été réalisée par RAY et McLEESE (1987) sur trois espèces différentes : des annélides (*Nereis virens*), des mollusques bivalves (*Macoma balthica*) et des crustacés (*Crangon septemspinosa*). Ces espèces ont été prélevées dans une zone supposée non contaminée (baie de New Brunswick, au Canada).

Ces auteurs ont ensuite mené plusieurs expériences en laboratoire afin d'étudier l'assimilation des métaux par ces espèces. Pour cela, les organismes ont été mis dans des aquariums contenant des sédiments contaminés. L'exposition a duré 30 jours et, à la fin de cette période les individus ont été placés pendant 24 heures dans un aquarium contenant un sédiment propre de manière à ce qu'ils éliminent les sédiments contaminés contenus dans l'appareil digestif. Les teneurs en cuivre, zinc, plomb et cadmium ont ensuite été mesurées dans chaque individu.

Les caractéristiques de bioaccumulation des individus exposés aux sédiments contaminés sont présentées dans le tableau 26.

TABLEAU 26 : Bioaccumulation des métaux par les organismes
(+ : bioaccumulation ; - : pas bioaccumulation)

	Cuivre	Zinc	Plomb	Cadmium
<i>Crangon</i>	-	-	+	-
<i>Macoma</i>	+	+	+	+
<i>Nereis</i>	-	-	+	+

Macoma semble accumuler les quatre métaux, tandis que *Crangon* ne présente un taux d'accumulation que pour le plomb. *Nereis* et *Crangon* montrent par contre une régulation du cuivre et du zinc

RAY et McLEESE ont aussi étudié les vitesses d'accumulation du cadmium par *Nereis virens* à l'aide de sédiments enrichis en cadmium. Pendant la durée de l'expérience (24 jours) les concentrations en cadmium dans les tissus des animaux ont augmenté de façon linéaire, les annélides les plus petites ayant un taux d'accumulation supérieur ; durant la phase ultérieure de maintien des animaux dans un environnement non contaminé, il n'y a pas eu d'excrétion de cadmium.

Les auteurs concluent que la bioaccumulation du cadmium par *Nereis virens* dépend largement de la quantité de métal relarguée par le sédiment et donc de la concentration en cadmium dans l'eau ; cette quantité est fonction des processus d'adsorption - désorption qui sont, eux - mêmes liés à la capacité d'échange cationique et à la teneur en carbone organique du sédiment.

VII-2 EVOLUTION DE LA CONTAMINATION DES PCB DANS DES MOULES EXPOSEES A DES DEPÔTS DE BOUES DE DRAGAGE (ARIMOTO et FENG, 1983)

Dans cette étude, sur le site de New London (Connecticut), ARIMOTO et FENG ont examiné les effets d'un dépôt de dragage sur les niveaux de contamination en PCB d'une population de moules (*Mytilus edulis*). Les résultats des mesures dans les moules provenant de zones proches du site de dépôt ont été comparés à ceux obtenus dans des moules provenant de sites plus éloignés (soumis aux mêmes apports à l'exception du dépôt des boues de dragage, (figure 15). Cette comparaison a été réalisée pendant et après le dépôt (tableau 27).

FIGURE 15 : Localisation des stations de prélèvements

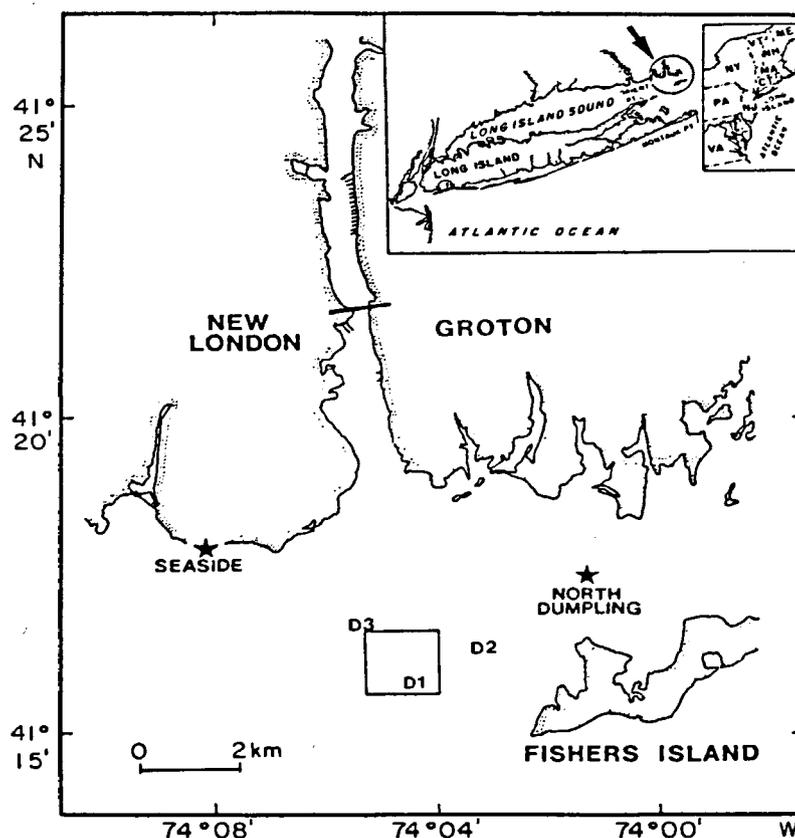


TABLEAU 27 : Concentration en PCB dans les moules (ng/g PS)

Station	n	Aroclor 1242	Aroclor 1254	Aroclor 1260
D1				
pendant	5	360 ± 130	410 ± 180	30 ± 30
après 1 mois	3	220 ± 190	360 ± 170	10 ± 10
D2				
pendant	8	230 ± 90	430 ± 90	40 ± 20
après 1 mois	2	200 ± 120	300 ± 80	20 ± 10
D3				
pendant	6	210 ± 220	290 ± 100	10 ± 10
après 1 mois	3	300 ± 140	260 ± 90	40 ± 40
Seaside				
pendant	5	280 ± 150	400 ± 140	30 ± 10
après 1 mois	3	180 ± 100	320 ± 140	10 ± 10
North Dumpling				
pendant	5	250 ± 60	410 ± 100	30 ± 10
après 1 mois	4	140 ± 50	320 ± 160	30 ± 20

Ces résultats montrent que les concentrations en PCB dans les moules provenant du site de dépôt ou des sites de référence ne présentent pas de différences significatives. Ces données indiquent que le dépôt des boues de dragage ne représente pas une source majeure de contamination, par les PCB, pour les moules. Ces auteurs ont montré que la principale source était représentée par les apports particuliers de la rivière.

Des résultats similaires ont été trouvés sur les sites de dépôt de la Baie de San Francisco et du Puget Sound. Par contre sur le site de la Baie de San Francisco, le dépôt de dragage semble être une source de DDE (produit de dégradation du DDT) pour les moules.

VIII CONCLUSION

Les gradients de contaminants dans les sédiments reflètent, en partie, la qualité de l'eau pour de nombreux métaux et composés organiques (les hydrocarbures, les PCB, DDT et lindane) qui sont accumulés dans le sédiment ; celui-ci constitue donc un vaste réservoir pour la majorité des contaminants. Le dragage permet la remobilisation de ces constituants, ce qui peut avoir un impact plus ou moins direct sur l'environnement.

Les principaux facteurs influençant la remobilisation des contaminants sont les suivants :

- (1) : Les changements de pH et de potentiel redox,
- (2) : les variations de salinité,
- (3) : la complexation avec la matière organique,
- (4) : la dégradation microbienne et la métabolisation.

Le devenir et le comportement des contaminants sur la zone de dépôt peut être décrit à partir des coefficients de partage et des conditions du milieu.

La granulométrie des sédiments ainsi que les phénomènes hydrodynamiques (vagues et courants) sont des paramètres importants dans la remobilisation des contaminants présent dans le sédiment. La fraction silto-argileuse, ainsi que la fraction organique, jouent un rôle essentiel dans la distribution de ces polluants.

L'impact biologique des dépôts de dragage est fonction de la charge contaminante du sédiment dragué et de la nature de cette contamination. Les conditions du milieu influencent la toxicité de la majeure partie des contaminants. Ainsi, la diminution de la température et l'augmentation de la salinité diminue la toxicité des métaux. Par ailleurs, certains micropolluants présentent une synergie ou au contraire un antagonisme dans leurs propriétés toxiques ; il est donc nécessaire de bien connaître la composition des sédiments dragués pour pouvoir évaluer leur toxicité. Enfin, d'une manière générale, ce sont les individus les plus jeunes qui sont les plus sensibles aux contaminants.

Les différentes études d'impact exposées précédemment montrent que les dépôts de dragage auront des effets différents, et plus ou moins importants, selon la profondeur du dépôt, les conditions hydrodynamiques de la zone et les ressources biologiques. Les effets occasionnés sur le site de dépôt dépendent directement des caractéristiques de ce site, et il est difficile d'en tirer des généralités sur les conséquences des dépôts d'une manière globale. Toutefois, on peut définir les paramètres qu'il semble indispensable de connaître pour évaluer l'impact de ce type d'opération :

- (1) Nature du sédiment dragué et du sédiment de la zone de dépôt :
 - granulométrie,
 - nature minéralogique,
 - teneur en matière organique,
 - pH et potentiel d'oxydo-réduction
- (2) Identification quantitative et qualitative des contaminants dans le sédiment
- (3) Conditions hydrodynamiques de la zone de dépôt
- (4) Identification du biotope (densité et diversité).