

**DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT
ET DES RECHERCHES OCEANIQUES**

LES POLYCHLOROBIPHENYLES

EN BAIE DE SEINE

Alain ABARNOU

IFREMER
Centre de BREST
S.D.P.
B.P. 70
29263 PLOUZANE
Tél. : 98.22.40.40
Télex 940 627

DIRECTION ENVIRONNEMENT
ET RECHERCHES OCEANIQUES

DEPARTEMENT ENVIRONNEMENT LITTORAL

| | |
|---|--|
| AUTEUR(S) : A. ABARNOU | CODE : N° <u>DERO-88.06-EL</u> |
| TITRE : LES POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB) EN BAIE DE SEINE | Date : Février 1988 Nb tirages : 24 Nb pages : 119 Nb figures : 20 Nb photos : |
| CONTRAT (intitulé) : N° _____ | DIFFUSION : Libre [x] Restreinte [] Confidentielle [] |

RESUME :

La contamination par les PCB et sa relation avec les matières en suspension (MES) a été étudiée dans l'estuaire et la baie de Seine en juillet 1985 et février 1986. Les profils de contaminants sont identiques et caractéristiques d'une contamination chronique. Les concentrations en PCB varient entre 2 ng/l dans la zone marine et 210 ng/l à l'embouchure du fleuve. Les concentrations en PCB et MES sont bien corrélées. Les concentrations en PCB les plus fortes sont mesurées en février en raison d'apports en MES plus importants, constitués principalement de particules fines.

ABSTRACT :

PCB contamination and its relationship with suspended particulate matter (SPM) have been studied in water from the Seine estuary and the baie de Seine, in July 1985 and February 1986. PCB chromatograms are very similar and characterize a chronic contamination. PCB concentrations vary from 2 ng/l in the marine zone up to 210 ng/l in the estuary. SPM and PCB concentrations are well correlated. Highest PCB concentrations are measured in February due to higher SPM inputs mainly made of finer particles.

Mots-clés : PCB, Seine, fleuve, estuaire, baie, matières en suspension.

Key words : PCB, Seine, river, estuary, bay, suspended particulate matter.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| I. <u>INTRODUCTION</u> | 5 |
| II. <u>METHODOLOGIE</u> | 9 |
| II.1. Stratégie d'échantillonnage..... | 9 |
| II.2. Analyse des PCB..... | 12 |
| II.3. Quantification des PCB..... | 13 |
| II.4. Analyse des autres paramètres du milieu..... | 14 |
| III. <u>ETUDE QUALITATIVE DE LA CONTAMINATION</u> | 15 |
| III.1. L'empreinte de PCB dans les différents prélèvements..... | 15 |
| III.2. Comparaison des empreintes de PCB : l'indice de similitude..... | 15 |
| III.3. La nature des contaminants..... | 20 |
| III.4. Conclusions : l'intérêt de l'analyse des PCB par congénères..... | 25 |
| IV. <u>LES NIVEAUX DE PRESENCE DES PCB</u> | 28 |
| IV.1. La distribution géographique de la contamination dans l'eau..... | 28 |
| IV.1.1. La baie de Seine | |
| IV.1.2. L'estuaire de la Seine | |
| IV.1.3. La partie fluviale de la Seine | |
| IV.1.4. Discussion | |
| IV.2. La distribution géographique de la contamination dans les sédiments..... | 36 |
| IV.3. Les variations temporelles de la contamination dans l'eau.. | 38 |
| V. <u>ROLE DES MATIERES EN SUSPENSION DANS LE TRANSPORT DES PCB</u> | 42 |
| V.1. La relation PCB-MES..... | 42 |
| V.2. Variation de la taille des particules..... | 50 |
| V.3. Relations contamination-surface des particules..... | 53 |
| V.4. Conclusion..... | 56 |

| | |
|--|------------|
| VI. <u>EVALUATION DES APPORTS EN PCB PAR LA SEINE</u>..... | 62 |
| VI.1. Evaluation des apports à partir du débit solide de la Seine..... | 62 |
| VI.2. Comportement des PCB en milieu marin..... | 63 |
| VI.3. Evaluation des apports contaminants : part du dissous et du particulaire..... | 67 |
| VII. <u>LES NIVEAUX DE CONTAMINATION PAR LES PCB DANS LES POISSONS</u>..... | 70 |
| VIII. <u>CONCLUSIONS</u>..... | 75 |
| IX. <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>..... | 78 |
| <u>ANNEXE I</u> : LA QUANTIFICATION DES PCB..... | 82 |
| <u>ANNEXE II</u> : RESULTATS BRUTS DANS L'EAU ET LES SEDIMENTS..... | 98 |
| <u>ANNEXE III</u> : DISTRIBUTION DISSOUS-PARTICULAIRE..... | 108 |
| <u>ANNEXE IV</u> : CONTAMINATION DES POISSONS PLATS..... | 118 |

DEFINITIONS

Le rappel de quelques définitions a pour objet d'éviter des confusions entre les sigles qui seront fréquemment rencontrés tout au long de ce rapport.

PCB : Ce sigle désigne les contaminants étudiés : les polychlorobiphényles, qui sont constitués d'un grand nombre de composés ou congénères. Utilisé en termes de concentrations, il désigne une concentration en PCB exprimée en équivalent de mélanges techniques.

CB : Cette abréviation désigne un congénère particulier ou chlorobiphényl. Il est suivi d'un numéro correspondant à sa structure chimique, conformément à la nomenclature systématique. En termes de concentration, il s'agit de concentrations de composé individuel.

Le problème de la quantification des PCB fait l'objet de l'annexe I.

Expression des concentrations : Sauf mention particulière, les concentrations dans la matière vivante sont exprimées par rapport au poids frais.

I. INTRODUCTION

Sur la base de critères comme l'importance des usages, la persistance, la bioaccumulation et les effets biologiques, les polychlorobiphényles (PCB) sont considérés comme des polluants prioritaires. A ce titre, ils sont systématiquement mesurés dans les programmes de surveillance de la pollution et notamment dans le cadre du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin (RNO).

L'ensemble des mesures de PCB réalisées sur le secteur de l'estuaire et la baie de Seine, tant dans le cadre du RNO que dans celui d'autres programmes de surveillance (Inventaire National de la Pollution des Eaux Superficielles, Surveillance Hydrologique de la Seine de Poses à Honfleur) ont mis en évidence un foyer de contamination élevée dans cette zone. Une présentation synthétique de ces mesures a été réalisée (ABARNOU et SIMON, 1986). Les points marquants obtenus dans le cadre de la surveillance "RNO - Matière vivante" (fig. 1) sont :

- Une **contamination moyenne**, sur l'ensemble du littoral, des **bivalves par les PCB variant** dans la gamme **200 - 500 µg/kg** (poids sec).

- Une contamination relativement élevée (500 - 1 500 µg/kg) des organismes provenant de sites estuariens, de zones abritées ou de régions industrialisées et urbanisées (rade de Brest, baie de Loire, côte du Pays Basque, Côte d'Azur).

- Une **contamination très importante** dans la zone de la **baie de Seine**. Avec une concentration en PCB de l'ordre de **5 mg/kg**, les moules de la baie de Seine sont les plus contaminées du littoral. On observe (fig. 1) les concentrations maximales au voisinage immédiat de l'embouchure de la Seine : jusqu'à 10 mg/kg à Villerville, au cap de la Hève, à la digue du Ratier. Mais la contamination reste encore sensible dans la région de Fécamp (1 mg/kg) ou de Port en Bessin (0,9 mg/kg).

Un des tous premiers objectifs des programmes de surveillance de la pollution est de révéler les foyers de contamination élevée. En ce sens, on peut affirmer que dans le cas des PCB, le programme "RNO - Matière vivante" a atteint son but (BOUTIER, 1981 ; MICHEL et ABARNOU, 1983 ; MARCHAND, 1985).

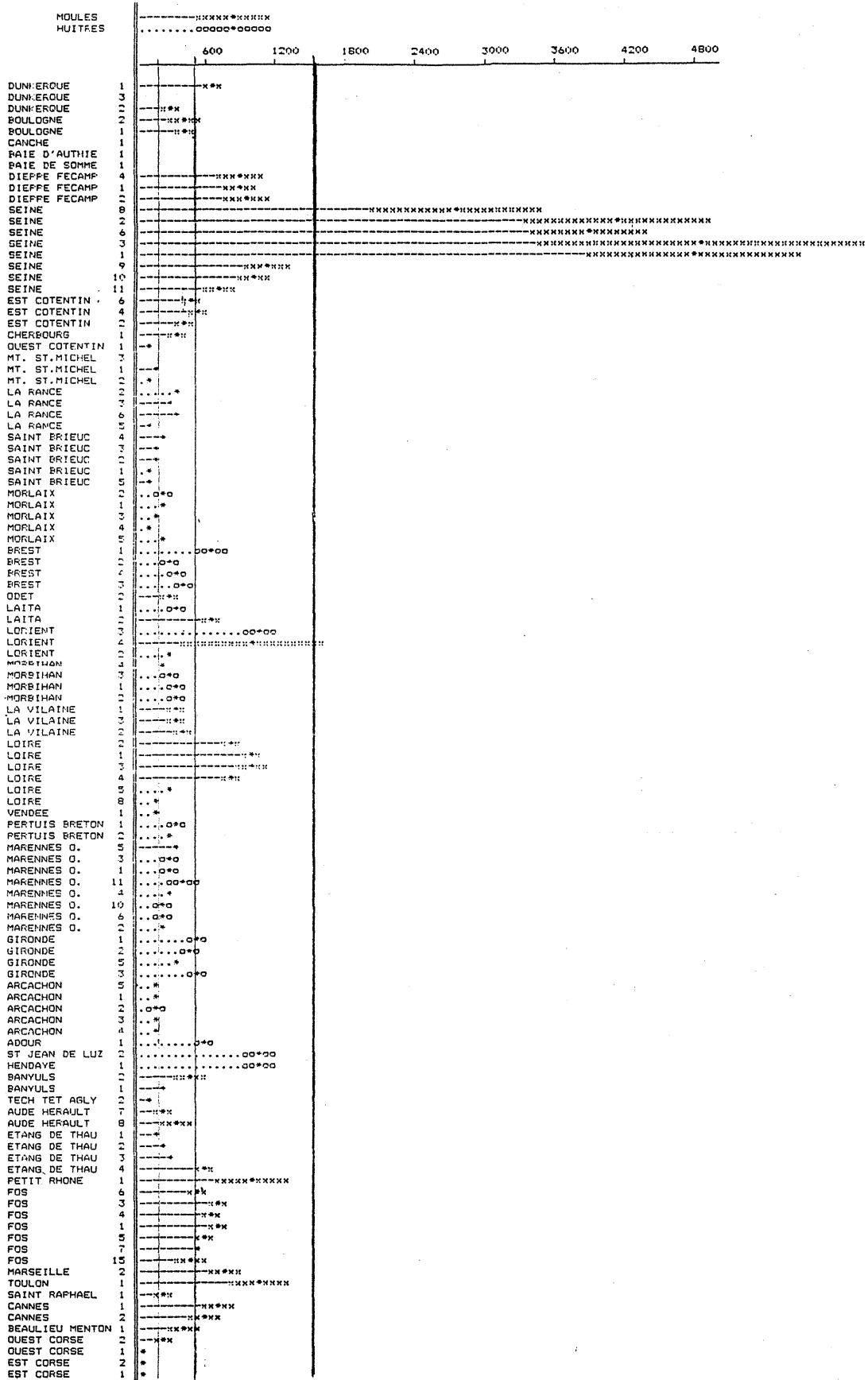


Figure 1 :

Concentration moyenne en µg/kg (poids sec) dans les moules et les huîtres du littoral français (RNO, 1979-1986).

Intuitivement, les apports fluviaux peuvent apparaître comme responsables de la contamination élevée des moules prélevées dans la partie orientale de la baie de Seine. Pourtant les concentrations dans l'eau, mesurées dans le cadre de programmes de surveillance, sont le plus souvent inférieures à 20 ng/l (RNO, Etudes des Pollutions en Seine). Des concentrations plus importantes, de l'ordre de 100 ng/l, ont pu être mesurées en nombre restreint, en période hivernale dans la partie aval de l'estuaire. La description spatiale des niveaux de contamination, réalisée lors d'études régionales, a permis de mettre en évidence un gradient de concentration, de 2 ng/l en zone marine à 40 ng/l à l'embouchure de la Seine (campagnes THALIA 1978, RNO-INTERSITE I 1983 ; MARCHAND et CAPRAIS, 1985). Ces mesures dans l'eau ne permettent pas d'expliquer la contamination exceptionnellement élevée observée dans les moules.

Le caractère préoccupant de cette contamination, dû aux propriétés toxiques de ces composés, a été souvent signalé tant par les organismes chargés de veiller à la qualité du milieu (Commission chargée de contrôler l'évolution de la pollution dans l'estuaire et la baie de Seine) que par les Associations de Défense et de Protection de la Nature. La contamination, qui atteint 5 mg/kg dans les moules, approche la limite proposée par l'administration américaine comme critère de qualité pour les produits alimentaires (2 mg/kg de chair humide, soit environ 10 mg/kg en poids sec ; FDA, 1982). Cette norme américaine est souvent citée en référence en matière de teneurs maximales de résidus de PCB admissibles dans la chair de poissons.

Devant un tel constat de contamination et compte tenu du caractère préoccupant de ces polluants, l'IFREMER a décidé d'entreprendre une étude sur le problème de la contamination de l'estuaire et la baie de Seine par les PCB. Ce programme se situe dans le prolongement du RNO et constitue une étude de surveillance approfondie sur un secteur géographique et un type de contaminants précisément identifiés. On peut noter que les PCB sont un exemple typique de micropolluants organiques d'origine anthropique, persistants et chroniques, aux propriétés physico-chimiques bien connues, susceptibles de constituer un cas d'école pour l'étude et éventuellement la modélisation des transports de contaminants en milieu estuarien. Ces préoccupations ne doivent pas pour autant faire oublier les besoins en matière de lutte contre la pollution. Il s'agit d'améliorer notre

connaissance du "devenir et des effets de ces polluants" pour être en mesure de proposer des moyens de réduire la contamination et(ou) d'aider à la formulation d'avis concernant les teneurs maximales en résidus admissibles dans les produits alimentaires d'origine marine. En ce sens, cette étude "PCB - Baie de Seine" contribue au projet "Soutien à la Définition de Normes" conduit par l'IFREMER depuis octobre 1985.

De façon plus précise, les objectifs de ce travail étaient les suivants :

- **établir la cartographie** de la contamination par les PCB dans l'estuaire et la baie de Seine,
- **étudier les variations temporelles** de cette contamination,
- **préciser le cheminement** des PCB dans l'estuaire,
- **évaluer le rôle des matières en suspension et des sédiments** dans ces mécanismes,
- **quantifier les apports** de PCB par le fleuve en précisant les difficultés propres à cette évaluation.

II. METHODOLOGIE

II.1. Stratégie d'échantillonnage

Les prélèvements devaient permettre d'atteindre ces objectifs. Plus particulièrement, il s'agissait de décrire les variations géographiques et temporelles de la contamination par les PCB. A proximité d'un estuaire macrotidal, ces variations sont tributaires du régime fluvial et des courants de marées.

Pour cela, deux campagnes de trois jours sur zone ont été réalisées à bord du N/O THALIA en été et en hiver. La campagne de juillet 1985 (30/07-01/08/85) s'est déroulée en début de la période d'étiage, débit instantané de la Seine de 300 m³/s à Poses. Cet étiage peu marqué va se prolonger jusqu'aux premières crues hivernales de fin janvier (fig. 2). Lors de la campagne de février 1986 (11-13/02/86), le débit du fleuve est à peine plus important (325 m³/s) mais nous nous trouvons dans la phase descendante de la première crue, relativement faible (# 800 m³/s).

Au cours de ces deux campagnes, les prélèvements d'eau de surface et de sédiments ont été réalisés pour couvrir au mieux la zone d'étude (fig. 3) :

- stations dans la baie de Seine,
- stations dans l'estuaire de la Seine le long d'une radiale de la zone marine jusqu'à la limite amont de l'intrusion saline,
- observations au point fixe situé à l'embouchure de la Seine pendant un cycle de marée. Durant cette période, la turbidité, mesurée systématiquement à bord, est considérée comme un paramètre opératoire, permettant d'orienter au mieux la réalisation des prélèvements.

Ces deux campagnes ont été complétées par deux séries de prélèvements. La première série réalisée en novembre 1985 lors de la remontée de la Seine entre Honfleur et Poses avait pour but d'obtenir quelques informations sur la contamination en amont de la zone d'étude. La

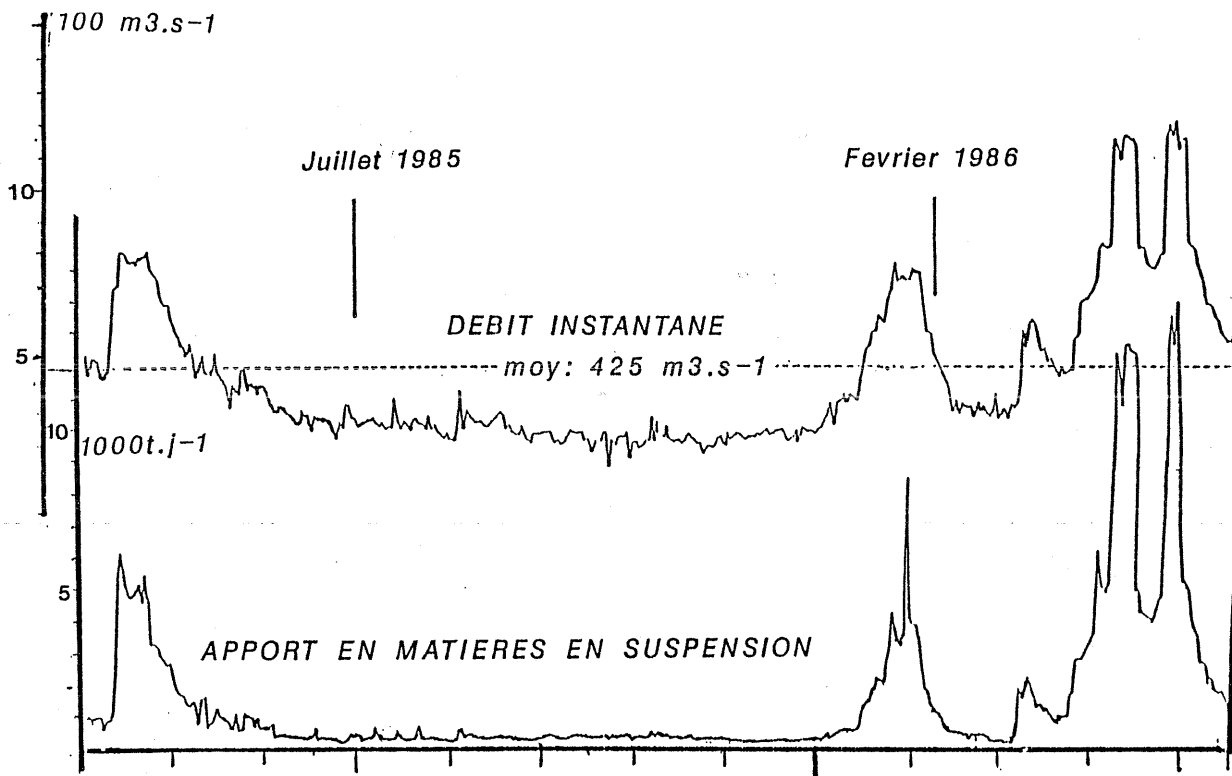


Figure 2 :

Diagramme des débits de la Seine.

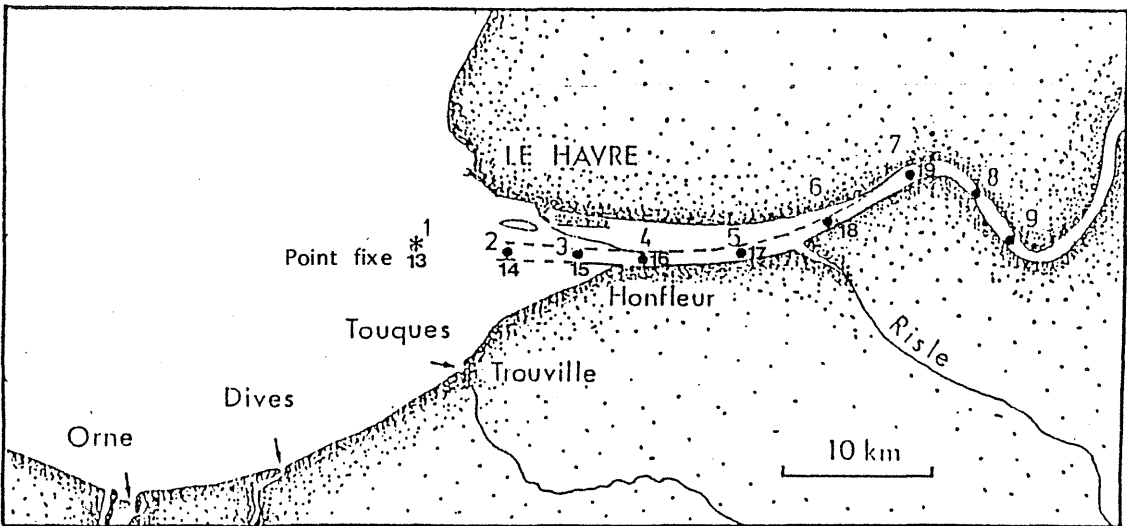
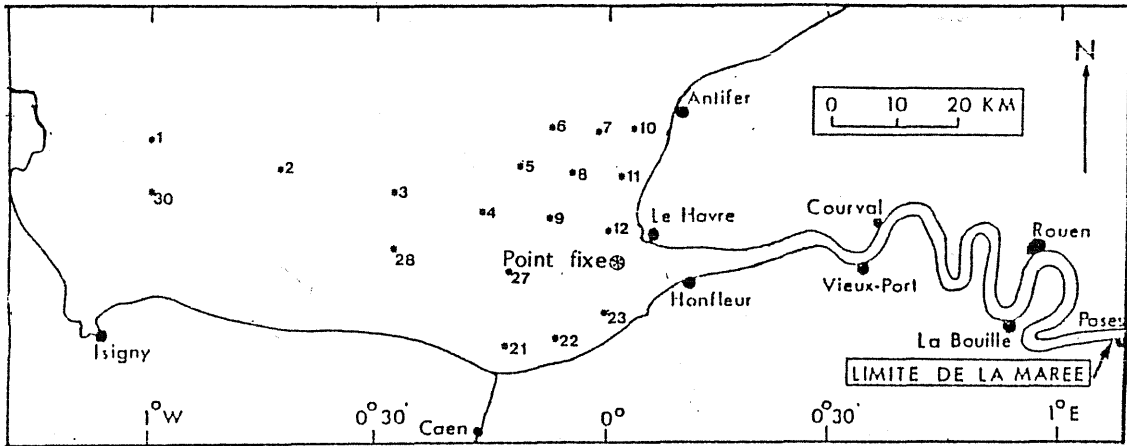


Figure 3 :

Cartographie des stations.

seconde série de prélèvements complémentaires a été faite dans le cadre du RNO dans la première semaine de février 1986 pour pallier d'éventuelles mauvaises conditions météorologiques lors de la campagne prévue. Cette précaution s'est par la suite avérée inutile ; les analyses ainsi réalisées ont servi à confirmer les résultats.

II.2. Analyse des PCB

Les PCB ont été analysés dans l'eau brute et les sédiments suivant les protocoles analytiques habituels décrits par MARCHAND (1983).

L'analyse est réalisée par chromatographie sur colonne capillaire et détection par capture d'électrons, technique alliant grande résolution et grande sensibilité. Les conditions opératoires sont :

Appareil : CARLO ERBA 5160

Colonne capillaire en silice fondue de 50 m de longueur et de 0,32 mm de diamètre intérieur

Phase greffée SE-54 de 0,2 μm d'épaisseur

Gaz vecteur : Hydrogène à 70 kPa

Vitesse linéaire $u = 37 \text{ cm/s}$ mesurée à 220 °C

Injection : "On column" froid

1-2 μl iso-octane

refroidissement secondaire de l'injecteur pendant

1 min

Programmation de température du four :

120 °C pendant 2 min

120 °C à 170 °C à 20 °C/min

170 °C à 290 °C à 3 °C/min

Détecteur - Capture d'Electrons 63 Ni à 320 °C

Gaz d'appoint Ar-CH_4 à 100 kPa

Dans ces conditions, le nombre de séparation de la colonne, calculé entre les chlorobiphényles n° 153 et n° 138, est de 12. La linéarité du détecteur a été vérifiée systématiquement dans la gamme

40 - 200 pg/ μ l pour les différents chlorobiphényles. Le seuil de détection est pour chaque congénère de l'ordre de 5 pg par microlitre injecté, ce qui permet d'abaisser le niveau de sensibilité à 0,2 ng/l par composé, soit moins de 2 ng/l de PCB (équivalent de mélange technique).

II.3. Quantification des PCB

La quantification des PCB a été réalisée de deux manières. La première méthode consiste à sommer des hauteurs de pics et établir une correspondance avec des solutions étalons de mélanges techniques. Les concentrations sont alors exprimées en équivalent mélange technique : nous avons utilisé l'Aroclor 1254. Cette formulation, de degré de chloration intermédiaire, analogue aux produits Phénochlor DP5, Clophen A50 est la plus utilisée pour la quantification en termes de mélanges techniques. Elle contient en effet la plupart des constituants présents dans les matériaux provenant de l'environnement.

La seconde méthode de quantification s'est développée plus récemment en liaison avec l'utilisation de plus en plus répandue des colonnes capillaires. Elle consiste à mesurer les concentrations par congénères en ayant recours à des solutions étalons contenant les composés recherchés. Nous avons utilisé des solutions étalons préparées à partir de huit congénères disponibles à l'état pur. Il s'agit des chlorobiphényles CB n° 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 et 194 suivant la désignation proposée par BALLSCHMITER et ZELL (1980). Cette méthode de quantification, considérée comme plus exacte, a l'avantage de conserver l'information qualitative de la contamination. En outre, ce mode de calcul et d'expression de la concentration en PCB est celui préconisé par diverses instances nationales* ou internationales**. Le point détaillé sur cette délicate question de la quantification des PCB et de ses contraintes est présenté en annexe I.

* Ministère de l'Environnement, note 549/DPP/SE-QE/JMM-JC du 13/02/86.

** Groupe de Travail de Chimie Marine du Conseil International pour l'Exploration de la Mer.
Groupe de Travail Analyse des PCB du Bureau Communautaire de Référence (BCR) de la Commission des Communautés Européennes.
Groupe conjoint de Contrôle et de Surveillance Continue des Conventions d'Oslo et de Londres.

II.4. Analyse des autres paramètres du milieu

Outre la température et la salinité, le matériel particulaire a fait l'objet d'analyses détaillées en complément à la turbidité mesurée par néphélométrie (AMINOT, 1983).

Les matières en suspension (MES) ont été mesurées par la méthode classique : filtration et gravimétrie. La répartition granulométrique des particules a été obtenue par utilisation du compteur de particules de type Coulter Counter équipé de deux sondes à orifices distincts (1,25 - 180 μm , 4 - 160 μm). L'information obtenue est la répartition des particules (concentration en volumes) par classes de taille, permettant d'en déduire leur taille moyenne et leur mode de répartition. Dans quelques cas, ces déterminations ont été complétées par des observations au microscope électronique à balayage donnant une information sur la nature des particules et par des mesures des pigments chlorophylliens.

Ces mesures ont été réalisées par les laboratoires participant à l'étude :

- Laboratoire de Géologie Marine, Université de Caen : analyse des MES.
- Laboratoire de Géologie, Université de Rouen : granulométrie, microscopie électronique à balayage.
- Laboratoire de Chimie des Cycles Naturels, IFREMER, DERO/EL, Brest : pigments chlorophylliens.

III. ETUDE QUALITATIVE DE LA CONTAMINATION

III.1. L'empreinte de PCB dans les différents prélèvements

Les chromatogrammes d'extraits obtenus à partir d'échantillons d'eaux représentatifs de stations contaminées (st. 17), de stations faiblement contaminées (st. 23) ou de sédiments sont comparables (fig. 4).

Les profils de PCB sont caractérisés :

- par l'absence de composés faiblement chlorés (moins de quatre atomes de chlore par molécule, $N.Cl > 4$),

- par l'importance relative des composés fortement chlorés (plus de quatre atomes de chlore par molécule, $N.Cl < 4$).

D'un point de vue strictement analytique, il convient préalablement à la quantification des PCB par comparaison des profils à ceux des mélanges techniques, de vérifier la similitude des empreintes de contaminants dans les différents prélèvements. Pour cela, il faudrait pouvoir mesurer les concentrations de tous les composés constituant les PCB. Ce qui est actuellement impossible en l'absence de tous les congénères en solutions étalons. De manière évidente, l'incertitude sur l'expression globale des PCB augmente avec des écarts de composition des extraits étudiés par rapport à ceux de mélanges techniques. D'une autre façon, le comportement des PCB entraîne une évolution de leur composition ayant pour effet de favoriser la prédominance de composés persistants ($N.Cl > 4$). Un écart notable par rapport à la composition généralement observée constituerait une information sur l'origine des contaminants.

III.2. Comparaison des empreintes de PCB : l'indice de similitude

La multiplicité du nombre de congénères ne facilite pas la comparaison des profils de PCB dans les différents extraits. L'interprétation qualitative de la contamination a été faite par le calcul de l'indice de similitude, et par la comparaison des profils simplifiés.

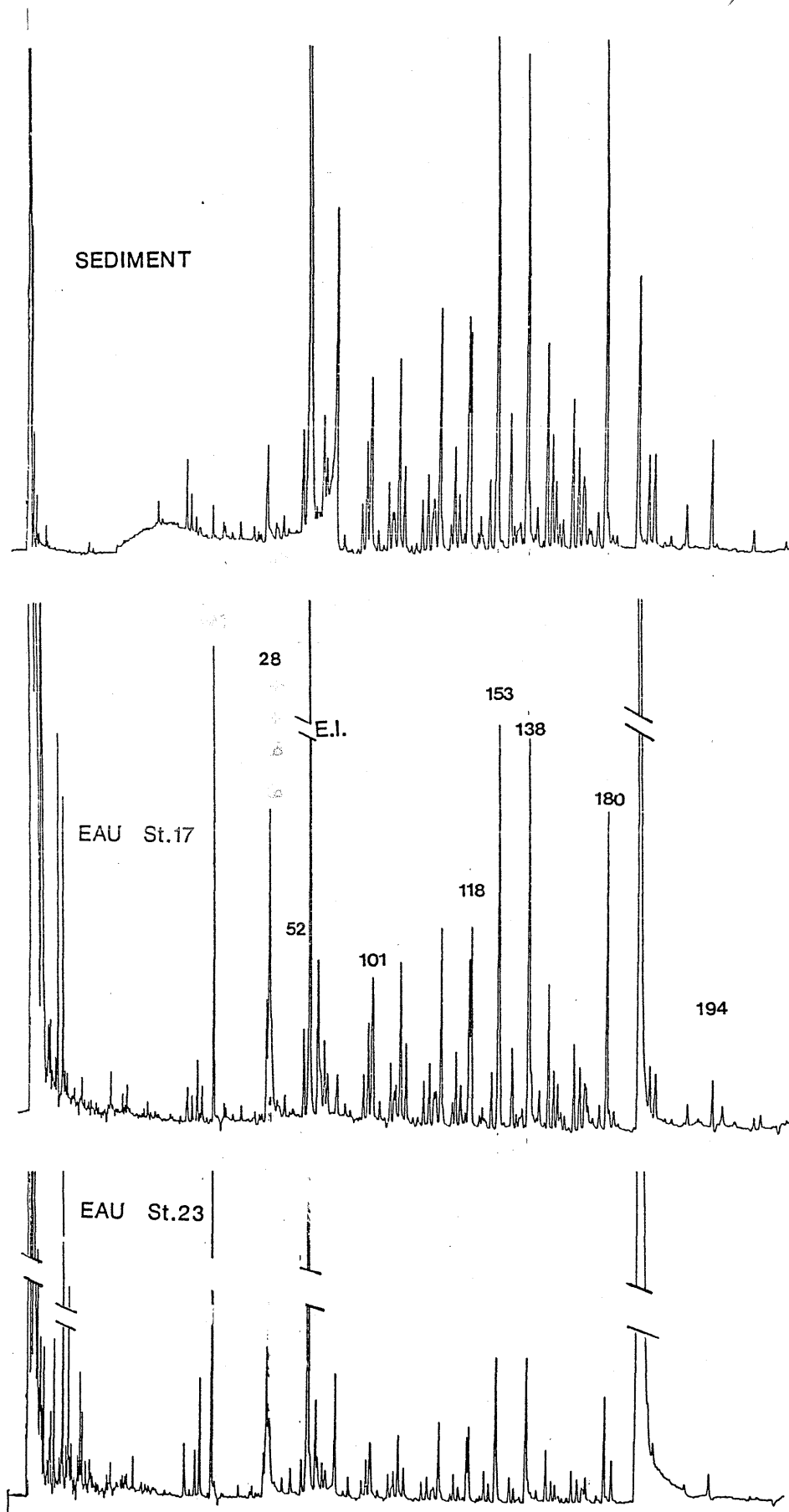


Figure 4 :

Profils de PCB dans l'eau et les sédiments.

DE ALENCASTRO et al. (1985) ont proposé un indice de similitude pour réduire à un nombre, l'information complexe présentée par un chromatogramme de PCB. Le calcul de cet indice prend en compte, dans chaque échantillon analysé, la contribution de chaque composé (congénère) à la concentration totale (somme des concentrations des congénères). Ce calcul d'indice permet la comparaison rapide des échantillons deux à deux.

Sur la base de huit congénères (CB n° 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180 et 194), on a calculé les indices de similitude pour ces différents prélèvements. L'échantillon de référence est, soit un mélange technique de type Clophen A50, ou Clophen A60, soit un échantillon "sédiment moyen", dont la composition est la composition moyenne des sédiments. Le tableau II présente le résultat de ces calculs d'indices pour les différentes séries de prélèvements, il s'agit d'indice de similitude moyen pour chacune des séries.

On se rend compte que :

- pour ces différents groupements, les indices de similitude calculés par référence aux mélanges techniques ont des valeurs comparables traduisant une grande analogie de composition ;

- ces indices de similitude ont des valeurs plus élevées lorsqu'on prend en référence les mélanges techniques de type Clophen A60 en raison de la prédominance de congénères fortement chlorés ;

- en prenant comme référence la composition moyenne des sédiments superficiels, on obtient des indices de similitude élevés surtout dans le cas des prélèvements turbides comme ceux de février 1986.

Ce calcul d'indice est un moyen très rapide pour comparer les échantillons entre eux, mais il ne renseigne pas sur la nature des différences et ne met pas à l'abri d'éventuel écart à la composition moyenne pouvant se compenser dans le calcul.

La comparaison des profils de PCB dans les différents prélèvements peut être faite facilement à partir des concentrations relatives (tableau II). Les concentrations sont rapportées au CB 138, congénère

Tableau I :**Indices de similitude.**

| Série de prélèvements | Nombre de prélèvements | Réf. Clophen A50 | Réf. Clophen A60 | Réf. sédiment |
|--------------------------|------------------------|------------------|------------------|---------------|
| Radiale (juillet 85) | 8 | 0,60 | 0,44 | 0,61 |
| Radiale (février 86) | 7 | 0,57 | 0,68 | 0,90 |
| Point fixe (juillet 85) | 12 | 0,57 | 0,70 | 0,79 |
| Point fixe (février 86) | 18 | 0,60 | 0,66 | 0,88 |
| RNO (février 86) | 8 | 0,57 | 0,66 | 0,89 |
| Remontée (novembre 85) | 6 | 0,57 | 0,62 | 0,81 |
| Baie de Seine | 17 | 0,65 | 0,54 | 0,74 |
| Sédiments (85 et 86) | 27 | 0,51 | 0,73 | 1 |
| Indice moyen | | 0,58 | 0,63 | 0,80 |
| Ecart-type | | 0,04 | 0,10 | 0,10 |
| Coefficient de variation | | 7% | 15% | 13% |

Tableau II :

Moyennes et écarts-types (entre parenthèses) des contributions en polychlorobiphényles.
 Pour chacun des congénères, les concentrations sont normalisées à celle du congénère CB 138.
 Pour chaque série de prélèvements figurent les moyennes
 et l'écart-type des concentrations normalisées.

| | 28 | 52 | 101 | 118 | 153 | 138 | 180 | 194 |
|-------------------------------------|--------------|------------|------------|------------|-------------|-----|------------|------------|
| Radiale (juillet 85) (N = 8) | 202 (189) | 76 (57) | 86 (48) | 50 (25) | 66 (26) | 100 | 33 (22) | 13 (8) |
| Radiale (février 86) (N = 7) | 33 (18) | 45 (7) | 70 (5) | 58 (12) | 98 (7) | - | 73 (5) | 14 (2) |
| Point fixe (juillet 85) (N = 12) | | 31 (8) | 60 (14) | 58 (23) | 78 (7) | - | 44 (9) | 8 (4) |
| Point fixe (février 86) (N = 18) | 26 (12) | 44 (10) | 73 (13) | 69 (21) | 98 (16) | - | 64 (13) | 16 (10) |
| Radiale RNO (février 86) (N = 8) | 32 (26) | 45 (13) | 71 (13) | 50 (9) | 89 (31) | | 59 (10) | 14 (5) |
| Remontée (novembre 85) (N = 6) | 90 (162) | 55 (12) | 74 (6) | 54 (5) | 104 (7) | | 67 (21) | 9 (3) |
| Sédiments | | | | | | | | |
| Juillet 85 (N = 12) | 17 (7) | 25 (12) | 48 (13) | 59 (18) | 94 (11) | | 54 (14) | 10 (3) |
| Février 86 (N = 15) | 25 (18) | 33 (10) | 57 (18) | 46 (13) | 102 (20) | | 59 (19) | 17 (11) |

majoritaire dans les prélèvements d'eau et de sédiment. On aurait également pu utiliser des concentrations normalisées par rapport à la somme des concentrations des congénères. Toutefois, il faut que les mêmes composés soient systématiquement analysés dans tous les prélèvements avec la même précision.

La représentation graphique des profils moyens (fig. 5) prenant en compte la contribution moyenne de chaque congénère permet de vérifier l'analogie des profils. Sur la base de ces huit congénères, il apparaît que ces profils diffèrent peu, que les constituants à 6 et 7 atomes de chlore par molécule prédominent et que les profils d'échantillons les plus contaminés (février 1986) ont une composition s'approchant de celle des sédiments.

III.3. La nature des contaminants

L'étude des profils chromatographiques a montré la similitude de la composition des PCB limitée aux huit congénères. Qu'en est-il pour les constituants moins représentés ? Quelle est l'importance de ces congénères dans la contamination totale en PCB ?

L'identification des composés a été réalisée par comparaison des chromatogrammes obtenus à ceux publiés BALLSCHMITER et ZELL (1980), DUINKER et HILLEBRAND (1983), BALLSCHMITER et al. (1987). La quantification précise de ces congénères est impossible en l'absence de solutions de référence contenant ces substances. Une évaluation des concentrations a cependant pu être réalisée en calculant des facteurs de réponse des composés à partir de l'analyse de mélanges techniques de la série du Clophen pour lesquels on a admis la composition donnée par DUINKER et HILLEBRAND (1983). Ce mode de quantification, qui introduit une incertitude importante sur la mesure de chacun des constituants, a cependant permis la comparaison des profils détaillés des PCB.

Pour quelques exemples, on a pu identifier trente à quarante congénères de PCB distincts : les composés à 6 ou 7 atomes de chlore sont très représentés dans le matériel étudié (tableau III). Il s'agit de deux prélèvements effectués en février 1986, au point fixe, à basse (st. 24-6) et pleine mer (st. 24-13) et d'un prélèvement contaminé (st. 14) provenant de la zone de mélange.

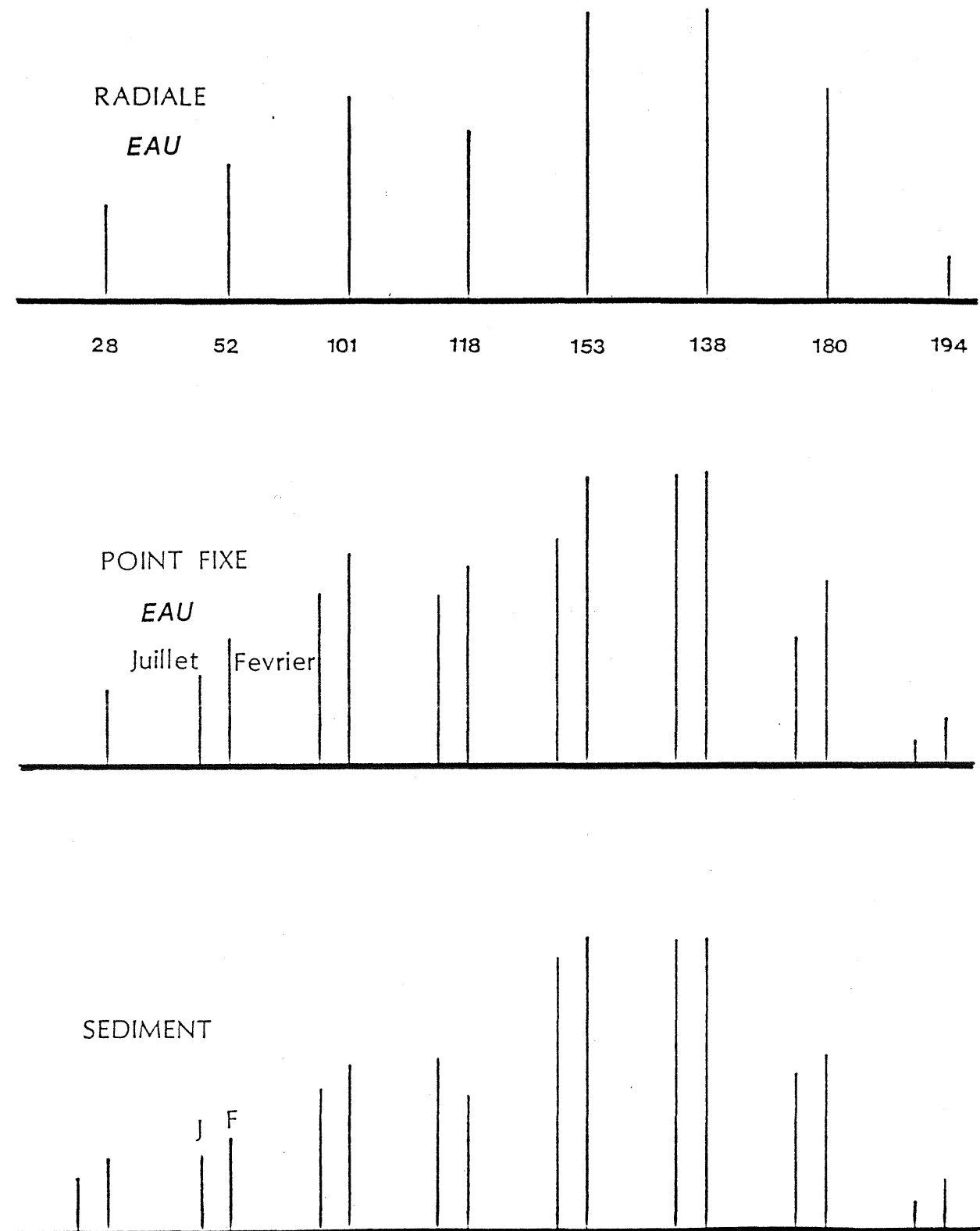


Figure 5 :

Comparaison des profils simplifiés.

Tableau III :

Composition détaillée en CB dans quelques prélèvements d'eau
(concentrations normalisées au CB 138).

| N° IUPAC | Nbre Cl | Références Mélanges Techniques (DUINKER et HILLEBRAND, 1983) (composition en %) | | | | Concentrations dans l'eau en ng/l (concentrations normalisées) | | | |
|-------------|------------|---|------------|-------------|------------|---|-------------------------|-------------------------|------------|
| | | A30 | A40 | A50 | A60 | St. 24-6 | St. 24-13 | St. 14 | Oissel |
| 31 | 3 | 6,8 | 2,4 | 1 | | | | | 150 |
| 28 | 3 | 9,9 | 4,0 | 0,1 | | 1,97 (37,24) | 7,59 (223,89) | 3,20 (164,95) | 155 |
| 52 | 4 | 3,1 | 7,3 | 6,8 | 1,1 | 2,83 (53,50) | 1,47 (43,36) | 1,83 (94,33) | 273 |
| 44 | 4 | 3,0 | 6,6 | 3,3 | | | | | 300 |
| 42 | 4 | 3,6 | 2,4 | 0,3 | | | | | 7,4 |
| 41 | 4 | 1,6 | 3,5 | 0,7 | | | | | 117 |
| 40 | 4 | 0,7 | 1,2 | 0,2 | | | | | 36 |
| 70 | 4 | | 1,9 | 1,2 | | 0,73 (13,80) | 0,21 (6,19) | 0,30 (15,46) | 95 |
| 95 | 5 | 0,3 | 0,6 | 2,3 | 3,9 | 1,59 (30,06) | | 0,56 (28,87) | 126 |
| 60 | 4 | 1,5 | 3,1 | 1,6 | 0,8 | 0,79 (14,93) | 0,29 (8,55) | 0,30 (15,46) | 134 |
| 101 | 5 | 0,7 | 2,3 | 6,1 | 4,1 | 3,29 (62,19) | 1,40 (41,30) | 1,41 (72,68) | 87 |
| 110 | 5 | 1,0 | 2,8 | 9,7 | 3,6 | 5,27 (99,62) | 1,33 (39,23) | 1,80 (92,78) | 162 |
| 149 | 6 | 0,5 | 0,4 | 4,1 | 9,6 | 4,39 (82,99) | 1,19 (35,10) | 1,58 (81,44) | 21 |
| 118 | 5 | 2,5 | 6,7 | 10,5 | 1,0 | 3,07 (58,03) | 1,16 (34,22) | 1,13 (58,25) | 90 |

Tableau III (suite) :

| N° IUPAC | Nbre Cl | Références Mélanges Techniques (DUINKER et HILLEBRAND, 1983) (composition en %) | | | | Concentrations dans l'eau en ng/l (concentrations normalisées) | | | |
|-------------|------------|---|------------|------------|-------------|---|------------------------|-------------------------|-------------|
| | | A30 | A40 | A50 | A60 | St. 24-6 | St. 24-13 | St. 14 | Oisiel |
| 153 | 6 | 0,5 | 0,3 | 3,2 | 8,6 | 6,20 (117,20) | 2,16 (63,72) | 2,19 (112,89) | 32,5 |
| 105 | 5 | 0,5 | 1,5 | 0,7 | 0,2 | | | | 13,5 |
| 141 | 6 | | | 0,7 | 1,8 | 0,63 (11,91) | 0,18 (5,31) | 0,23 (11,86) | |
| 138 | 6 | 0,8 | 0,5 | 6,0 | 11,3 | 5,29 (100) | 3,39 (100) | 1,94 (100) | 30,3 |
| 187 | 7 | 0,1 | | 0,3 | 3,8 | 1,80 (34,03) | 0,55 (16,22) | 0,67 (34,54) | |
| 183 | 7 | | | 0,3 | 3,1 | 0,88 (16,64) | | 0,39 (20,10) | |
| 128 | 6 | | | 1,4 | 1,2 | 0,83 (15,69) | | 0,25 (12,89) | |
| 174 | 7 | | | 0,3 | 4,9 | 1,69 (31,95) | | 0,64 (32,99) | |
| 177 | 7 | | | 0,3 | 3,4 | 1,42 (26,84) | | 0,50 (25,77) | |
| 180 | 7 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 8,9 | 3,13 (59,17) | | 0,89 (45,88) | |
| 201 | 8 | | | | 1,4 | 0,83 (15,69) | | 0,36 (18,56) | |
| 196 | 8 | | | | 1,4 | 0,64 (12,10) | | 0,23 (11,86) | |
| 194 | 8 | | | | 1,3 | 0,74 (13,99) | | 0,25 (12,89) | |

Ces trois exemples fournissent une illustration du profil moyen de PCB dans l'estuaire de la Seine. Les compositions estimées des différents constituants dans les différents prélèvements sont, sur la base de concentrations normalisées à celle d'un hexachlorobiphényle n° 138 très comparables, surtout lorsqu'on considère les échantillons les plus contaminés (st. 24-6 et st. 14).

Le dernier exemple (Oissel) présente un profil moyen de PCB totalement différent de ceux des autres prélèvements d'eaux. Il s'agit d'un échantillon particulièrement contaminé (1 360 ng/l en équivalent Aroclor 1254), caractérisé par la prédominance des composés faiblement chlorés à 3 ou 4 atomes de chlore par molécule. Cet échantillon a été prélevé lors de la remontée de Seine du 5 novembre 1985 dans le rejet d'eaux résiduelles d'une usine à Oissel suspectée de contribuer de manière importante à la contamination de la Seine. A ce titre, il constitue plutôt une particularité parmi tous les échantillons étudiés illustrant les possibilités de la technique analytique utilisée.

*Le caractère préoccupant de la contamination de la basse Seine par les PCB n'est pas nouveau et a fait l'objet de nombreux constats (cf. P.V. des réunions de la commission chargée de contrôler l'évolution de la pollution dans l'estuaire et en baie de Seine). L'enquête menée par la Direction Régionale de l'Industrie et de la Recherche (1985) auprès de 80 sociétés utilisatrices de PCB en Haute Normandie a permis d'identifier des sources potentielles de contamination liée à l'utilisation de matériel électrique, mais également à la chimie de synthèse. Plus récemment, le suivi de la pollution en Seine, par l'intermédiaire de mousses aquatiques (C. MOUVET *et al.*, 1987), a confirmé l'existence d'une source potentielle de contamination par les PCB : les mousses transférées dans la zone du rejet sont environ trente fois plus contaminées que les spécimens provenant d'endroits non contaminés. Les profils de PCB observés dans les extraits de ces végétaux aquatiques contaminés sont caractéristiques de mélanges techniques de PCB faiblement chlorés.*

La prédominance de composés faiblement chlorés, caractéristique d'un rejet de mélange technique faiblement chloré, n'est plus perceptible au-delà du rejet, en raison d'un facteur de dilution instantané de l'ordre de 1 000 et à un degré moindre de l'évolution de ces composés dans le

milieu. En effet, les congénères faiblement chlorés (N.Cl = 3,4) relativement plus solubles et plus dégradables, biologiquement et chimiquement, ont une courte durée de vie dans l'environnement aquatique. Au contraire, les congénères plus chlorés sont persistants et adsorbés sur le matériel particulaire.

III.4. Conclusions : l'intérêt de l'analyse des PCB par congénères

L'observation détaillée des profils de PCB dans l'eau soulève le problème de leur quantification précise et fournit une indication sur le caractère de la contamination. L'ensemble de ces points va être repris sur la base du tableau IV qui résume les informations obtenues pour les prélèvements d'eau de l'estuaire et la baie de Seine. Les grandeurs présentées sont les suivantes :

- La somme des concentrations des 7 congénères mesurés (CB n° 28, 52, 101, 118, 153, 138 et 180), symbolisée par $\sum 7$ CB mes.

- L'expression des concentrations en PCB en équivalent de mélange technique, désignée par [PCB] Aroclor 1254. Encore très utilisée, elle conduit à une surestimation de la contamination. En effet, tous les composés interviennent de la même façon lors de la sommation des hauteurs de pics alors que les congénères fortement chlorés et prédominants ont une réponse spécifique plus grande en capture d'électrons.

- La somme de tous les congénères identifiés pour lesquels le calcul des concentrations a été fait à partir de l'estimation des facteurs de réponse, symbolisée par \sum CB est. Ce mode de calcul conduit à l'expression approchée des "PCB totaux", et pour les prélèvements étudiés ici, reste bien inférieure à la valeur de concentration en PCB exprimée en équivalent de mélange technique. Il faut noter que l'expression "PCB totaux" ne devrait pas être utilisée dans la mesure où on ne peut toujours pas quantifier tous les congénères (séparation délicate de certains composés, interférences possibles, absence de substances de référence en solutions étalons).

- La somme des concentrations des 7 congénères habituels estimées à partir des travaux de DUINKER (1983), désignée par $\sum 7$ CB est. Cette expression de la contamination constitue une vérification de la validité de cette méthode d'évaluation des facteurs de réponse puisqu'on trouve des valeurs très comparables à celles mesurées à partir de solutions étalons.

- Les deux indices de similitude (I) et les taux de chlore ($N_{Cl}/\text{molécule}$) moyen donnent des indications sur l'aspect qualitatif de la contamination en PCB. En particulier, on observe pour le prélèvement d'Oissel une valeur élevée de l'indice calculé en se référant à une formulation commerciale peu chlorée (Clophen A 40) indiquant une source ponctuelle de contamination.

Tableau IV :

Comparaison de mode de quantification des PCB.

| | St. 24-6 | St. 24-13 | St. 14 | Oissel (rejet industriel) |
|---------------------------|----------|-----------|--------|---------------------------------|
| $\sum 7$ CB mes. (ng/l) | 26,62 | 14,62 | 15,19 | ? |
| [PCB] Aroclor 1254 (ng/l) | 115,4 | 68,5 | 68,3 | 1 360 |
| \sum CB est. (ng/l) | 48,01 | 20,92 | 20,65 | 1 830 |
| $\sum 7$ CB est. (ng/l) | 25,78 | 17,17 | 12,59 | 668 |
| I cal./A40 | 0,4322 | 0,4168 | 0,4876 | 0,7098 |
| I cal./A50 | 0,5845 | 0,4811 | 0,5338 | 0,4645 |
| $N_{Cl}/\text{molécule}$ | 5,7 | 5,6 | 7,0 | 5,2 |

Les exemples des prélèvements d'eau de l'estuaire et de la baie de Seine ont permis de souligner l'intérêt de l'analyse des PCB par chromatographie sur colonnes capillaires. L'examen détaillé des profils a montré que, dans certains cas, on pouvait identifier une source ponctuelle de contamination caractérisée par la présence de constituants peu chlorés.

Cependant, cette situation reste exceptionnelle et, dans leur quasi totalité, les profils de PCB sont identiques. On n'observe pas de différences importantes de composition liées à la provenance du prélèvement ou à sa nature, eau ou sédiment. La prédominance des congénères fortement chlorés à cinq, six ou sept atomes de chlore par molécule, composés relativement peu solubles et par conséquent plus adsorbés sur les particules (par comparaison aux constituants faiblement chlorés) constitue une première indication sur le rôle des MES dans le transport des contaminants par le fleuve. Cela apparaît lorsqu'on calcule les indices de similitude en prenant comme référence la composition moyenne des sédiments. Enfin, l'absence de composés faiblement chlorés, solubles et dégradables, n'a pas permis de mettre en évidence de source ponctuelle de PCB liée à une utilisation récente de mélanges techniques à faible degré de chloration, exception faite pour le rejet de l'usine d'Oissel.

Un point important pour la suite de l'exposé qu'il faut mentionner concerne le mode d'expression des concentrations en PCB. Puisque leur composition n'évolue pas dans les prélèvements étudiés (ou très peu), on pourra étudier les variations de la contamination en prenant en compte indifféremment des concentrations en PCB (équivalent de mélange technique) ou des concentrations par congénères.

IV. LES NIVEAUX DE PRESENCE DES PCB

Les résultats des analyses sont rassemblés en annexe II.

IV.1. La distribution géographique de la contamination dans l'eau

IV.1.1. La baie de Seine

Les mesures réalisées sur les prélèvements d'eau brute (non filtrée) provenant pour la plupart de la partie orientale de la baie de Seine mettent en évidence un gradient de concentration. On peut établir une carte (fig. 6) de la contamination en PCB montrant l'influence du fleuve. Selon la direction fleuve-baie de Seine, on observe :

- La zone de l'estuaire aval limitée à l'embouchure de la Seine, caractérisée par des concentrations en PCB élevées variant dans une gamme importante (5 - 200 ng/l en PCB exprimé en équivalent de mélange technique). Cette zone est décrite par les mesures effectuées au point 2 du RNO visité à plusieurs reprises au cours des radiales et de manière plus détaillée par les observations durant un cycle de marée.

- La zone sub-estuarienne constituée par la frange côtière soumise à l'influence des eaux de la Seine où les concentrations en PCB varient entre 5 et 20 ng/l.

- La zone intermédiaire, partie centrale de la baie de Seine, caractérisée par des concentrations en PCB inférieures à 10 ng/l.

- La zone marine, zone du large au delà de l'isohaline 32 ‰, où les concentrations en PCB restent faibles, inférieures à 3 ng/l.

Pour chacune de ces quatre zones, les concentrations en PCB sont tout à fait comparables à celles observées lors d'études antérieures (tableau V). L'amplitude de variation et le niveau supérieur des concentrations observées dans la zone à l'aval de l'estuaire peuvent s'expliquer par le nombre plus important des prélèvements effectués au cours des stations au point fixe durant un cycle de marée.

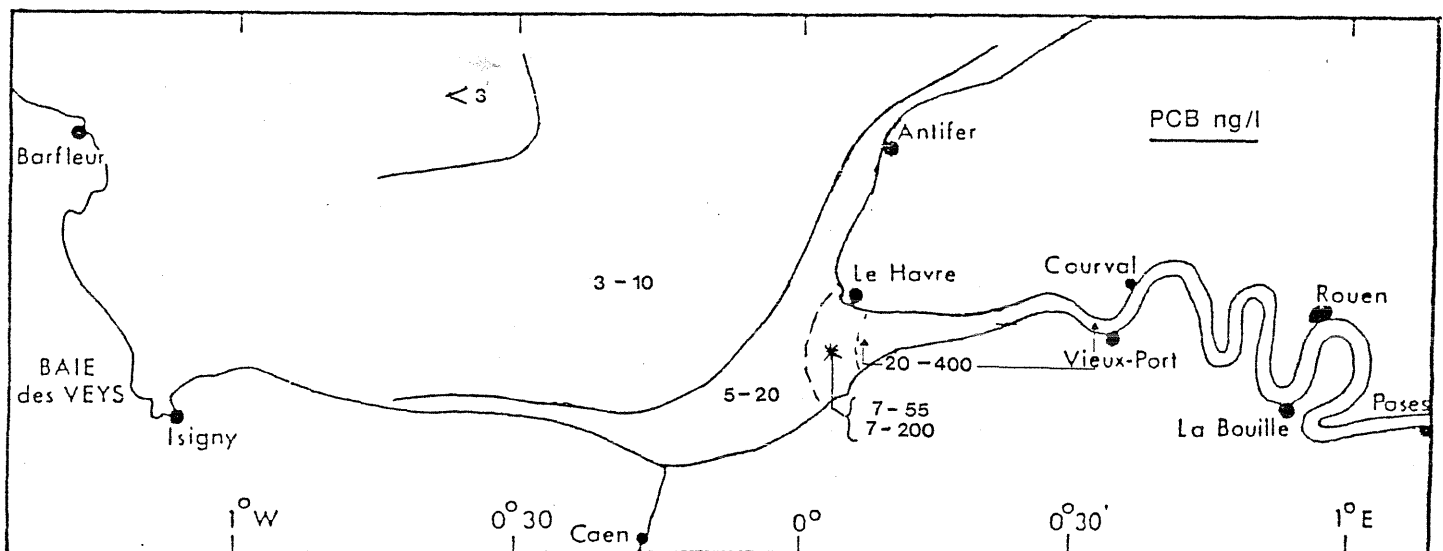


Figure 6 :

Niveaux de contamination par les PCB dans l'eau.
Concentrations en équivalent de mélange technique.

Tableau V :

Niveaux de concentrations (ng/l) en PCB dans l'eau en baie de Seine
(moyenne \pm écart-type, gamme).

| | THALIA | INTERSITE I | PCB SEINE | |
|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | 1978 | 1983 | juillet 85 | février 86 |
| Estuaire aval Points fixes | 11,5 \pm 2,6 (7,7 - 13,2) | 29 \pm 12,2 (14 - 39) | 16,5 \pm 15,1 (4 - 55) | 62,5 \pm 59,4 (7 - 200) |
| Zone sub-estuarienne | 7,6 \pm 2,1 (4,6 - 9,2) | 6,5 \pm 3,7 (3,2 - 12,2) | 10 - 20 | |
| Zone intermédiaire | 4,1 \pm 1,5 (2,2 - 6,6) | 3,2 \pm 0,4 (2,4 - 3,5) | 3 - 10 | |
| Zone marine | 3,4 | 1,6 \pm 0,7 ($<$ 2 - 2,4) | $<$ 3 | |

On peut également décrire chacune de ces zones par les ordres de grandeur de la contamination en PCB exprimés sur la base de concentrations en quelques congénères (tableau VI).

IV.1.2. L'estuaire de la Seine

Plusieurs prélèvements ont été réalisés le long d'une radiale dans la zone estuarienne :

- stations 1 à 9 du 30 juillet 85,
- stations 13 à 19 du 12 février 86,
- stations RNO du 3 février 86,
- stations effectuées dans le cadre de la remontée de Seine du 5 novembre 85.

Les concentrations en PCB et en MES sont généralement supérieures à celles mesurées à l'embouchure du fleuve. En été, les concentrations sont relativement faibles (PCB : 10 - 20 ng/l, MES : 10 - 60 mg/l) et, en hiver, elles augmentent de façon importante (PCB : 30 - 400 ng/l, MES : 50 - 600 mg/l) atteignant des niveaux particulièrement élevés au maximum de turbidité (PCB : 1 070 ng/l, MES : 1 455 mg/l). Lors de la même période (03/02/86), les concentrations en PCB variaient dans la gamme 30 - 170 ng/l.

Tableau VI :

Variation géographique de la contamination en PCB dans la partie orientale de la baie de Seine.

| | | Salinité (°/ ‰) | Concentrations en PCB | | | |
|----------------------|------------|--------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | | PCB (Aroclor 1254) (ng/l) | CB n° 153 (pg/l) | CB n° 138 (pg/l) | CB n° 180 (pg/l) |
| Estuaire aval | juillet 85 | 24 - 31 | 4 - 55 | 400 - 6 500 | 600 - 7 600 | 250 - 3 700 |
| | février 86 | 25 - 32,5 | 7 - 200 | 340 - 12 000 | 400 - 12 500 | 200 - 10 000 |
| Zone sub-estuarienne | juillet 85 | - | - | 95 ± 15 | 255 ± 165 | 80 |
| | février 86 | 27 - 32 | 14,6 ± 6,7 | 565 ± 490 | 690 ± 410 | 340 ± 210 |
| Zone intermédiaire | | 30 - 32 | 6,7 ± 3,2 | 270 ± 170 | 330 ± 180 | 190 ± 90 |
| Zone marine | | ≥ 32 | < 3 | 89 ± 9 | 270 ± 140 | 180 ± 120 |

IV.1.3. La partie fluviale de la Seine

A titre indicatif, lors de la remontée de Seine entre Honfleur et Poses du 5 novembre 85, nous avons mesuré des concentrations en PCB comprises entre 30 et 110 ng/l. On excepte la valeur particulièrement élevée observée dans le rejet industriel d'Oissel, caractéristique d'une source ponctuelle de PCB.

IV.1.4. Discussion

Les niveaux de présence des PCB dans la zone marine de la baie de Seine sont comparables à ceux observés par GAUL et ZIEBARTH (1983) en mer du Nord, et GAUL (1984) en mer Baltique. Ces auteurs ont relevé pour le congénère 138 des concentrations inférieures à 500 pg/l en zones marines à l'écart des aires d'influence des grands fleuves (Rhin, Escaut...) où les concentrations dépassent le nanogramme par litre (fig. 7).

Dans leurs études consacrées aux processus estuariens conditionnant les apports contaminants vers le milieu marin, DUINKER et ses collaborateurs ont mesuré, entre 1979 et 1986, la contamination en PCB à l'embouchure des grands fleuves de la mer du Nord. La présentation des ordres de grandeur des concentrations (tableau VII) selon les données synthétisées par DUINKER (1986) et le calcul des concentrations dans l'eau brute, en admettant une charge en matières en suspension de 20 mg/l, permet leur comparaison avec les mesures effectuées en Seine dans l'eau brute. Sur la base du rapport PCB/MES, la Seine apparaît avec le Rhin comme un des fleuves les plus contaminés.

La comparaison des niveaux de contamination en PCB a été réalisée pour plusieurs fleuves français (tableau VIII) sur la base des concentrations totales (eau non filtrée).

D'une manière générale, la Seine apparaît contaminée par les PCB. Intuitivement, on pressent que la contamination par ces composés persistants provient de rejets diffus sur l'ensemble du bassin versant, en relation avec la densité urbaine et l'activité industrielle. Cette

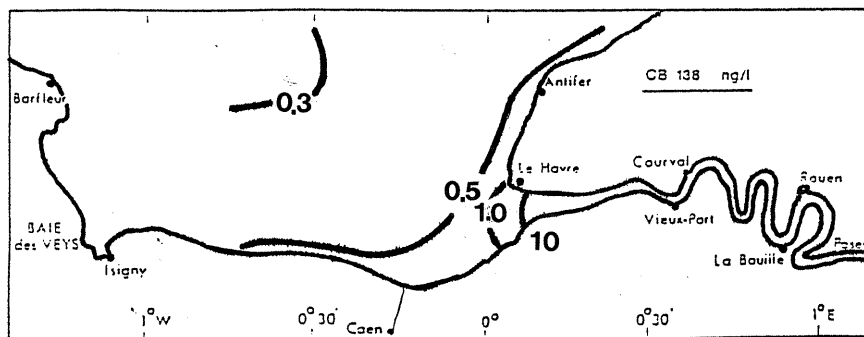
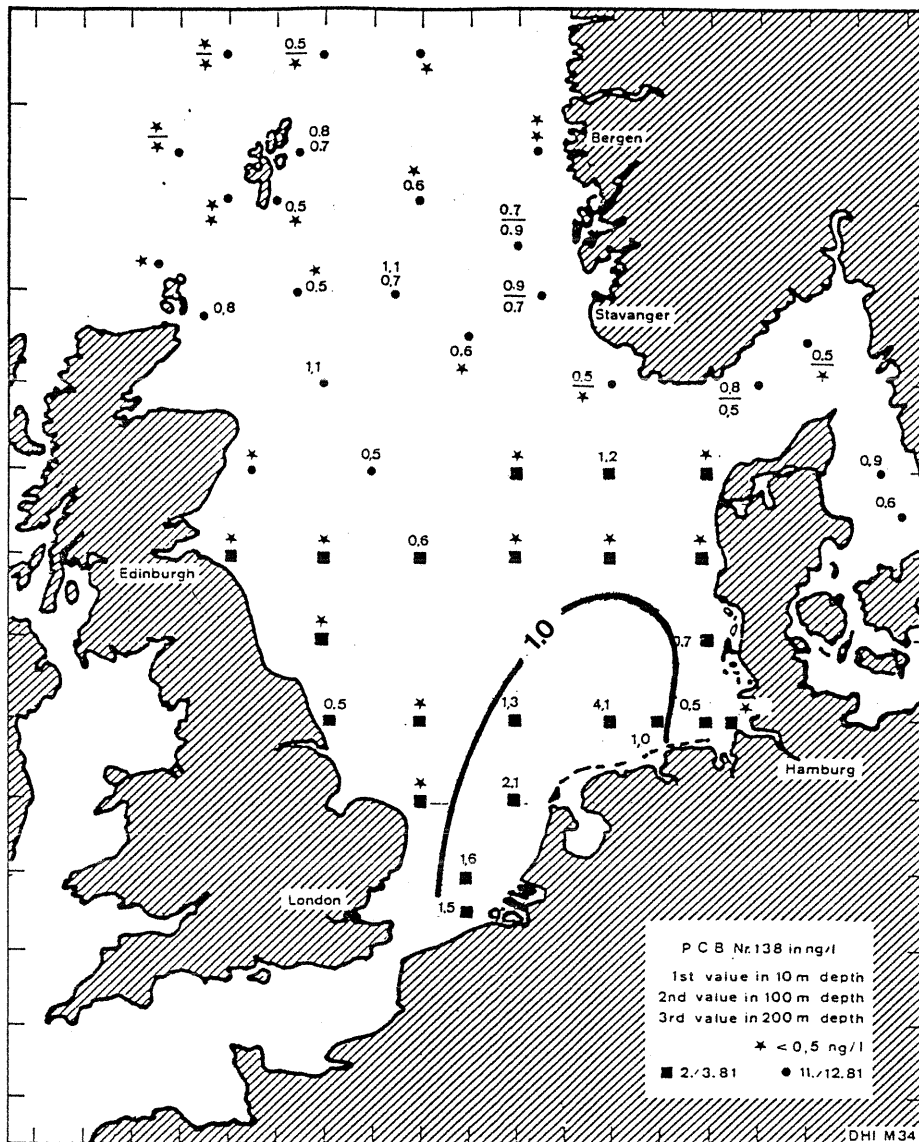


Figure 7 :

Comparaison des mesures en mer du Nord (GAUL et ZIEBARTH, 1983)
 et en baie de Seine. Concentrations du CB 138 en ng/l.

Tableau VII :

Comparaison des niveaux de contamination en PCB dans quelques fleuves européens (DUINKER, 1986).

| N° congénère | | Seine (ce travail) | Escaut | Rhin | Ems | Weser | Elbe |
|---|-------------------------|-----------------------|----------|------------|---------|-----------|-------------|
| 52 | C _E (1) | - | 365 | 660 | 90 | 130 | 170 |
| | C _P (2) | - | 12,8 | 50 | 4,2 | 4,8 | 8,0 |
| | C _T (3) | 1 700 + 500 | 621 | 1 660 | 174 | 226 | 330 |
| | C _T /MES (4) | 60 - 110 | 31 | 83 | 8,7 | 11,3 | 16,5 |
| 101 | C _E (1) | - | 190 | 220 | 30 | 60 | 70 |
| | C _P (2) | - | 15,6 | 22 | 1,8 | 5,9 | 7,3 |
| | C _T (3) | 2 200 + 750 | 502 | 660 | 66 | 178 | 216 |
| | C _T /MES (4) | 72,5 - 147,5 | 25 | 33 | 3,3 | 8,9 | 10,8 |
| 180 | C _E (1) | - | 380 | 50 | 100 | 200 | 200 |
| | C _P (2) | - | 36,3 | 150 | 29 | 97,6 | 95,6 |
| | C _T (3) | 2 350 + 1 100 | 1 106 | 3 050 | 680 | 2 152 | 2 112 |
| | C _T /MES (4) | 62,5 - 172,5 | 55 | 153 | 34 | 107 | 106 |
| Longueur (km) | | 780 | 430 | 1 300 | 320 | 655 | 1 155 |
| Superficie du bassin versant (km ²) | | 78 650 | 32 000 | 224 000 | - | 44 300 | 145 800 |
| Débit (m ³ /s) moyen | | 400 | 25 | 2 260 | - | 335 | 720 |
| extrême | | 100 - 2 500 | 20 - 230 | ? - 10 000 | 20 - 70 | 100 - 600 | 450 - 1 400 |

(1) C_E : concentration dans l'eau (pg/l).

(2) C_P : concentration dans le particulaire (ng/g).

(3) C_T : concentration totale dans l'eau brute (pg/l). $C_T = C_E + C_P$ (MES) avec (MES) = 20 mg/l.

(4) C_T /MES : rapport de la concentration totale à la concentration en MES.

Tableau VIII :

Concentrations en PCB exprimées en équivalent de mélange technique.

| | Loire | Rhône | Var | Seine |
|---|--|--|--------------------------------|--------------------|
| PCB (ng/l) | 9 - 18 (max. : 65) MARCHAND (1986) | 38 ELDER (1976) 70 VILLENEUVE (1977) 10 MARCHAND (1988) | 1,6 - 4,3 VILLENEUVE (1986) | 5 - 500 |
| PCB/MES (ng/g) | - | - | 2 - 20 | 250 - 800 |
| Longueur (km) | 1 010 | 810 | 120 | 780 |
| Superficie du bassin versant (km ²) | 115 120 | 97 800 | 2 740 | 78 650 |
| Débit (m ³ /s) moyen extrême | 800 20 - 9 000 | 1 820 ? - 2 200 | 89 50 - 5 000 | 400 100 - 2 500 |

contamination est mesurée dans l'estuaire et provient de régions situées bien en amont du fleuve. A titre indicatif, CHEVREUIL et al. (1987) ont mesuré, dans des prélèvements d'eau effectués dans la région parisienne, des concentrations en PCB comprises entre 200 et 800 ng/l, c'est-à-dire supérieures à celles que nous avons observées en zone estuarienne.

IV.2. La distribution géographique de la contamination dans les sédiments

L'intérêt des analyses des sédiments superficiels en matière d'étude de pollution est lié au fait qu'il révèle une évolution de la qualité de l'environnement à long terme puisque les contaminants fixés par le matériel sédimentaire sont peu ou pas transformés. De plus, ce matériel peut agir, soit comme une source, soit comme un piège à contaminants et donc intervenir sur les processus de dispersion et de biodisponibilité des contaminants.

Les analyses de PCB dans les sédiments superficiels (résultats en annexe II) sont réalisées sur la fraction inférieure à 2 mm de diamètre. Les ordres de grandeur des concentrations mesurées sont comparés à ceux obtenus dans d'autres études (tableau IX). Les sédiments de l'estuaire de Seine apparaissent plus contaminés que ceux de la rivière de Morlaix, région réputée peu polluée par ces composés. Les concentrations mesurées sont de l'ordre de celles mesurées dans des zones fermées, soumises à des apports comme la rade de Brest (à l'exception de la zone portuaire), MARCHAND et al., 1983. La contamination des sédiments prélevés en Seine n'atteint pas les niveaux observés dans ceux provenant du Rhin, ou de l'Hudson, rivière soumise à des apports de PCB (BOPP et al., 1982).

Ces données permettent de situer les ordres de grandeur des concentrations mais leur interprétation s'avère délicate. En effet, en raison de la grande hétérogénéité des sédiments, il faudrait caractériser de façon systématique ce matériel par une grandeur liée à la granulométrie et donc aux possibilités d'absorption des contaminants hydrophobes : surface spécifique, carbone organique particulaire... Les concentrations mesurées dans le sédiment superficiel sont sensiblement inférieures (50 - 300 ng/g) à celles dans le matériel particulaire, estimées par le rapport PCB/MES qui varie entre 200 et 800 ng/g. Il y a vraisemblablement dilution des MES contaminées d'origine fluviale par des sédiments marins.

Tableau IX :

Niveaux de contamination en PCB
dans les sédiments superficiels (ng/g).

| | | PCB (Aroclor 1254) | CB 138 |
|---|------------|-------------------------------|-------------|
| <u>Seine :</u> | | | |
| Zone sub-estuarienne | juillet 85 | 3,4 + 2,1 | 0,28 + 0,20 |
| | février 86 | 26 + 38 | 2,81 + 3,85 |
| Zone de mélange | juillet 85 | 81 + 65 | 6,2 + 5,5 |
| | février 86 | 135 + 140 | 12,4 + 14,3 |
| Rade de Brest (MARCHAND <u>et al.</u> , 1983) | | 5 - 2 100 | - |
| Lac Léman (THOMAS, 1984) | | 4 - 200 | - |
| Estuaire du Rhin (KERKHOFF <u>et al.</u> , 1982) | | 600 - 2 000 (17 composés) | 50 - 180 |
| Rivière Hudson (BOPP <u>et al.</u> , 1981) | | # 10 000 | - |
| Rivière de Morlaix (CAPRAIS, non publié) | | 16 - 50 | 0,7 - 2,9 |

Une autre difficulté pour l'interprétation de ces données sur la contamination des sédiments superficiels est propre aux estuaires, surtout lorsqu'ils ont été l'objet, comme pour celui de la Seine, d'importants aménagements. Les travaux d'endiguages et de dragages, nécessités par la navigation, ont modifié la nature du substrat en accélérant les transports de matériel particulaire d'origines diverses : marines, fluviales, déblais de dragages...

IV.3. Les variations temporelles de la contamination dans l'eau

Les mesures réalisées dans la zone estuarienne mettent en évidence une contamination plus élevée en hiver : les concentrations en PCB varient entre 30 et 1 100 ng/l pour des valeurs de MES comprises entre 50 et 1 500 mg/l alors qu'en juillet elles se situent dans des gammes bien inférieures : PCB (10 - 20 ng/l) et MES (10 - 60 mg/l). Les débits du fleuve mesurés à Poses sont pourtant comparables (juillet : 300 m³/s, février : 325 m³/s) mais lors de la campagne de février, nous nous trouvons dans la phase descendante de la première crue hivernale (d'importance relativement faible : 800 m³/s). L'augmentation du débit de la Seine entraîne une augmentation des matières en suspension et des contaminants associés dans la zone estuarienne en déplaçant vers l'aval le maximum de turbidité selon le schéma proposé par AVOINE (fig. 8).

Ce sont les mesures réalisées durant un cycle de marée au point fixe qui reflètent le mieux les variations temporelles de la contamination (fig. 9).

On observe un maximum de concentration en PCB se produisant au voisinage de la basse mer en relation avec celui des MES. Les concentrations maximales en PCB, en juillet 85, sont de 54 ng/l alors qu'elles atteignent 210 ng/l en février 86, soit une augmentation d'un facteur voisin de quatre, bien que les MES ne varient que d'un facteur 1,6 : juillet 85 : 190 mg/l, février : 300 mg/l.

Les faibles concentrations en PCB et MES mesurées à pleine mer, en février et juillet, sont du même ordre de grandeur (PCB : 4-10 ng/l, MES : 10 - 35 mg/l) et de plus sont tout à fait comparables à celles mesurées dans la zone marine intermédiaire (< 10 ng/l).

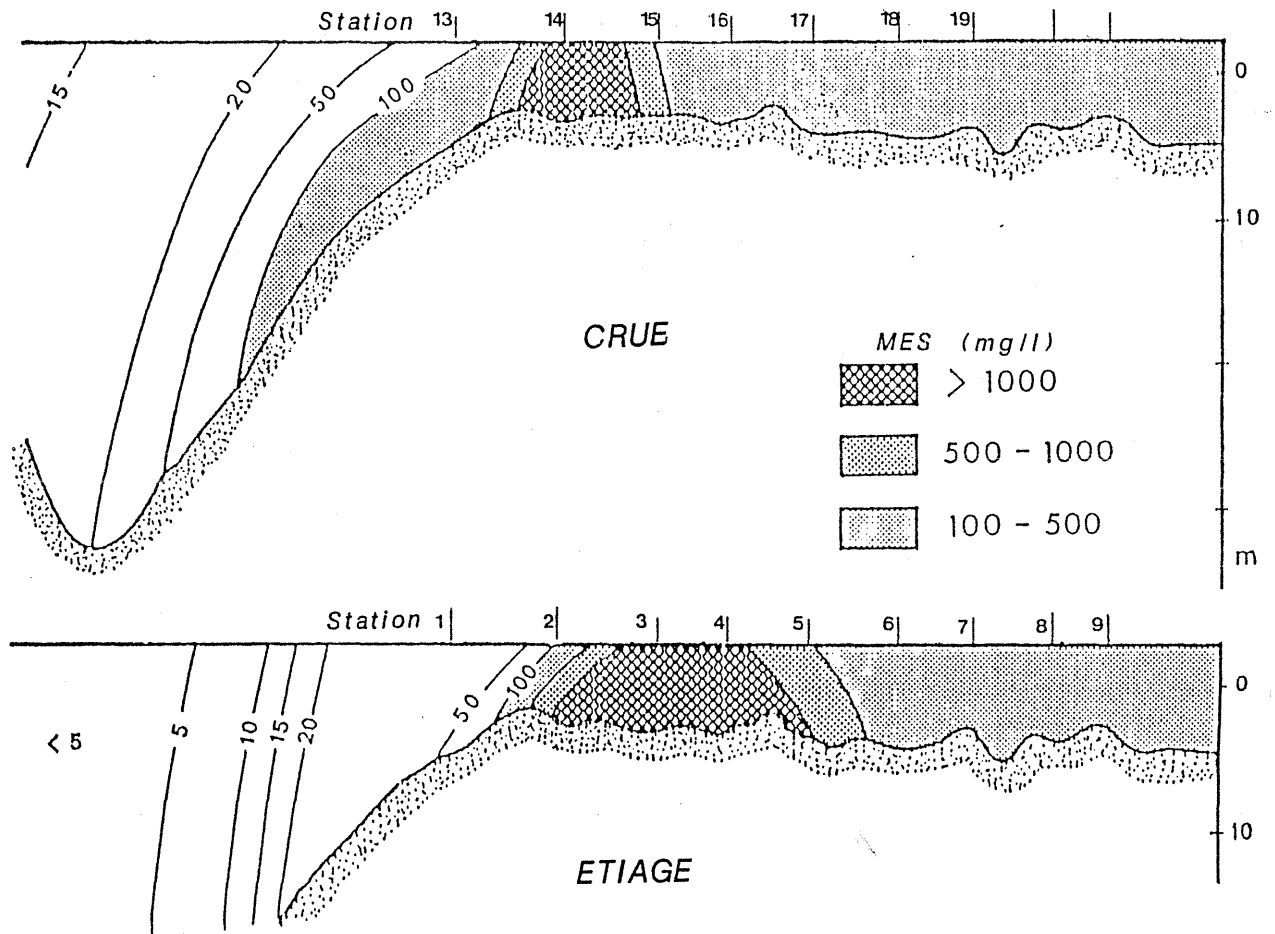


Figure 8 :

Déplacement de la zone du maximum de turbidité dans l'estuaire.

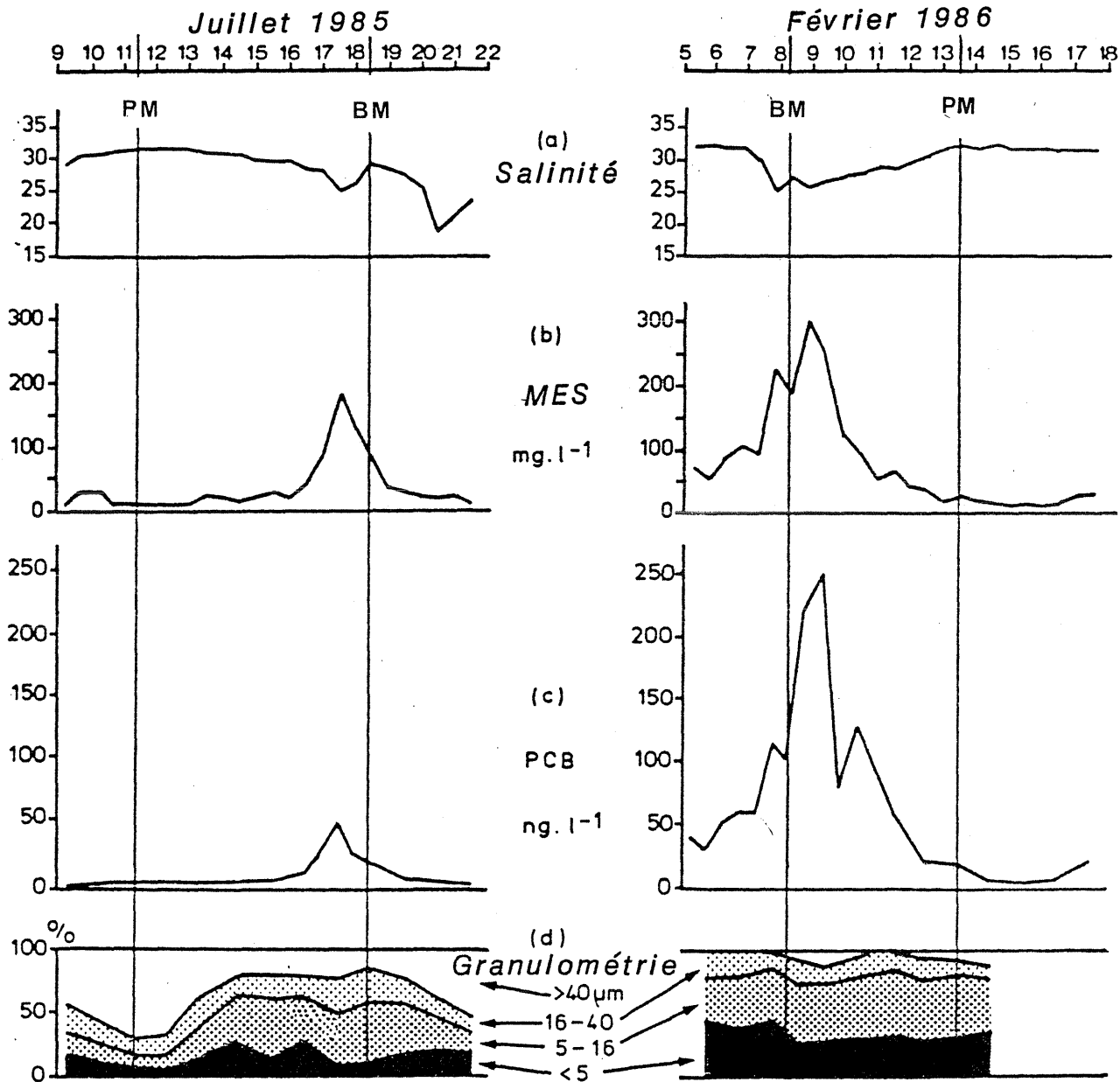


Figure 9 :

Variation de la contamination durant les cycles de marée.

Le rôle du fleuve dans la variabilité des apports contaminants apparaît ainsi de manière évidente. En juillet, ces apports se manifestent pendant environ quatre heures aux alentours de la basse mer, le maximum se produisant à la période où le courant de jusant est maximum. En février, le pic de contamination est sensible pendant près de 8 heures (de BM - 3 h à BM + 4 h), ce qui n'est pas sans importance pour la qualité des eaux de la zone littorale compte tenu des niveaux de contamination observés, sensiblement quatre fois plus élevés que ceux observés en juillet 1985.

V. ROLE DES MATIERES EN SUSPENSION DANS LE TRANSPORT DES PCB

V.1. La relation PCB-MES

Durant un cycle de marée au point fixe, les concentrations en PCB varient avec celles des MES (fig. 10 et 11). Ce n'est pas le cas pour le lindane, insecticide organochloré encore utilisé en agriculture, qui constitue un exemple de composé plus soluble et donc peu associé au matériel particulaire (fig. 12).

Le comportement des PCB est caractéristique des composés hydrophobes. Comme l'a rappelé MARCHAND (1985) en répertoriant les études sur l'association MES-polluant, la distribution de composés hydrophobes et non-ioniques entre l'eau et le matériel particulaire se fait selon la constante de partage K_P ; $K_P = C_P / C_E$, dans laquelle C_P et C_E désignent les concentrations dans le matériel particulaire et l'eau. Expérimentalement, il a été vérifié, pour différents composés chimiques et pour des types variés de sédiments, que la constante de partage K_P était liée à la nature chimique du composé par l'intermédiaire du coefficient de partage octanol-eau (K_{OW}), et à celle de l'adsorbant, caractérisée par sa fraction de carbone organique (foc). La relation :

$$\log K_P = a \log K_{OW} + b \log foc + c$$

permet, si on connaît les constantes a et b (détermination expérimentale et/ou données bibliographiques), le calcul de la distribution d'un composé entre les phases dissoute et particulaire. Le pourcentage de matériel adsorbé se calcule selon :

$$\% \text{ Ads} = 100 \frac{K_P \text{ (MES)}}{10^6 + K_P \text{ (MES)}},$$

équation dans laquelle les matières en suspension (MES) sont exprimées en milligrammes par litre.

La représentation graphique (fig. 13) du pourcentage de matériel adsorbé en fonction de la concentration en MES pour différentes valeurs de K_P montre qu'une augmentation des MES entraîne systématiquement celle des contaminants associés. Les PCB, qui ont des valeurs de K_P comprises entre 3 et 6 (les composés prédominants CB 153, CB 138, CB 180 ont des valeurs de K_{OW} de l'ordre de 5 à 8), sont en majeure partie associés aux matières en suspension.

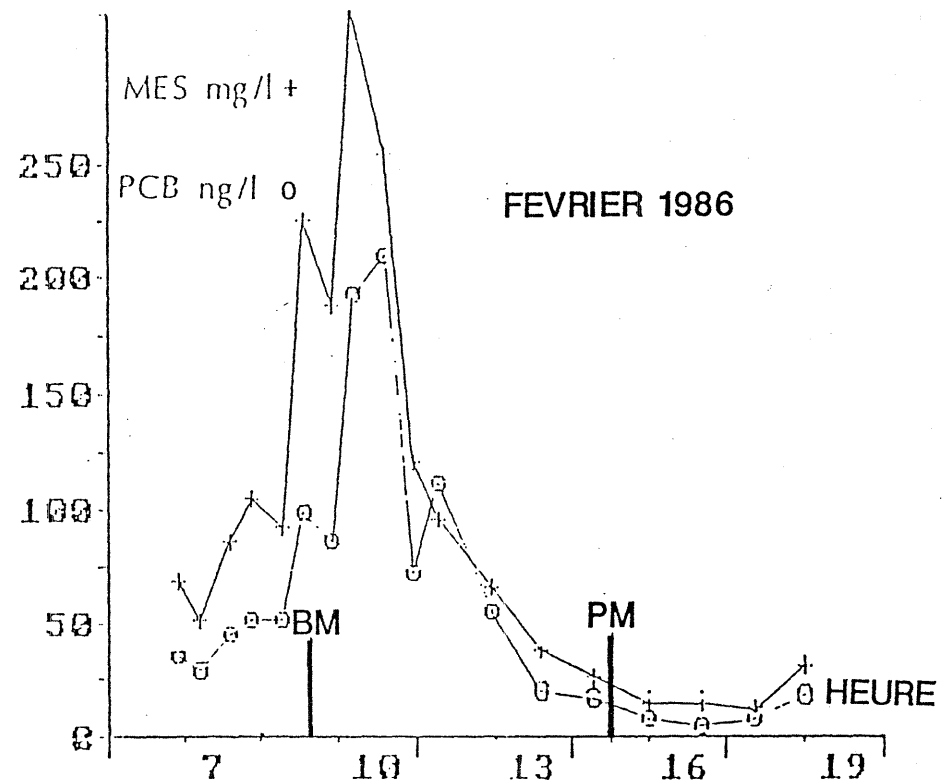
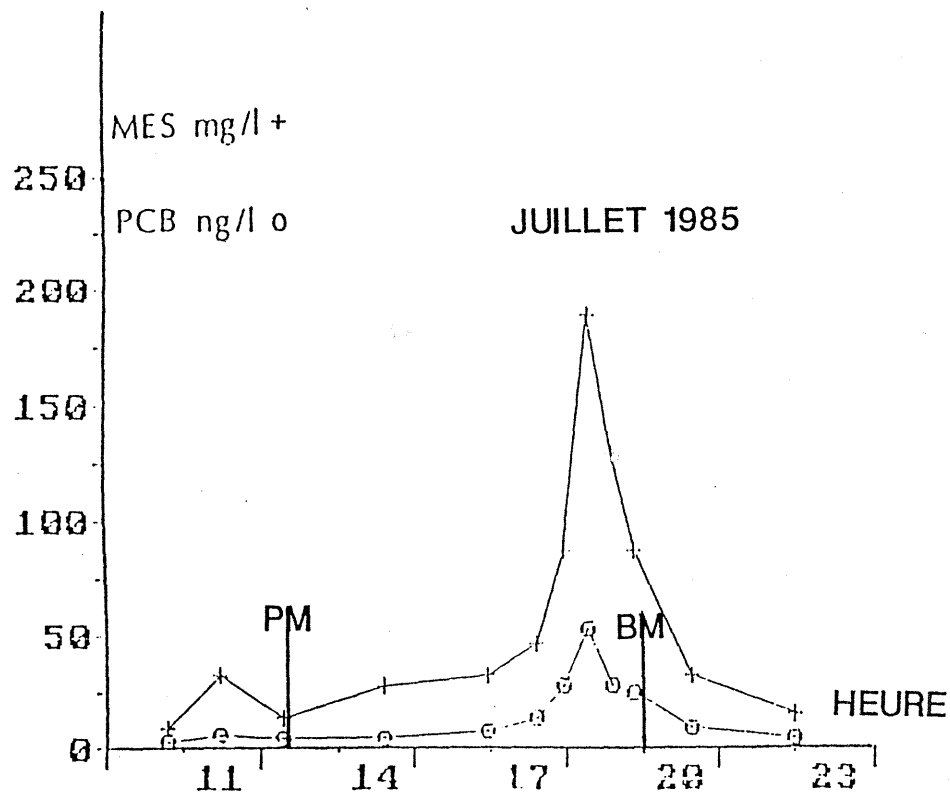


Figure 10 :

Variation des concentrations en PCB et en MES durant un cycle de marée.

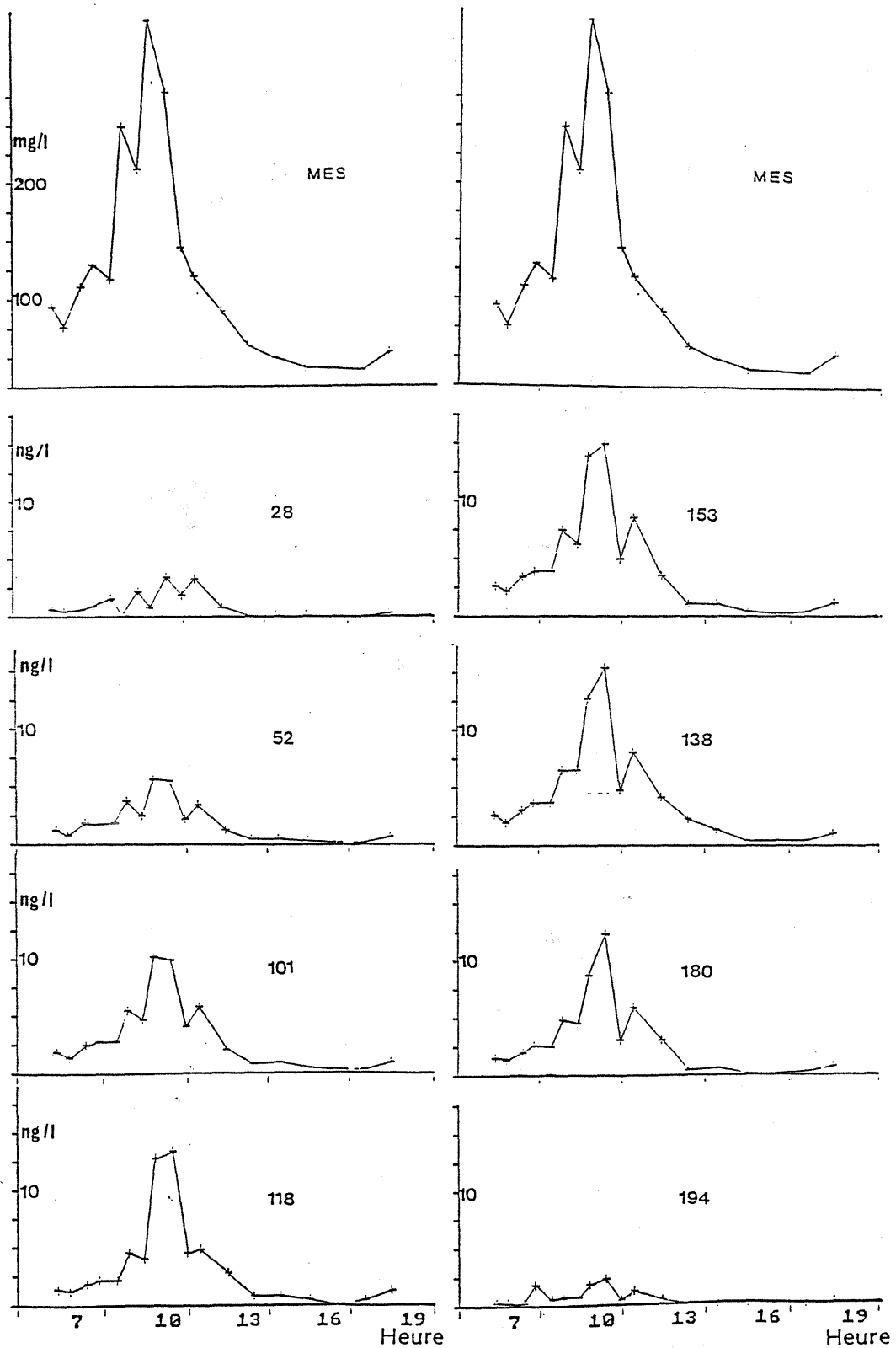


Figure 11 :

Variation des concentrations des différents congénères de PCB sur un cycle de marée.

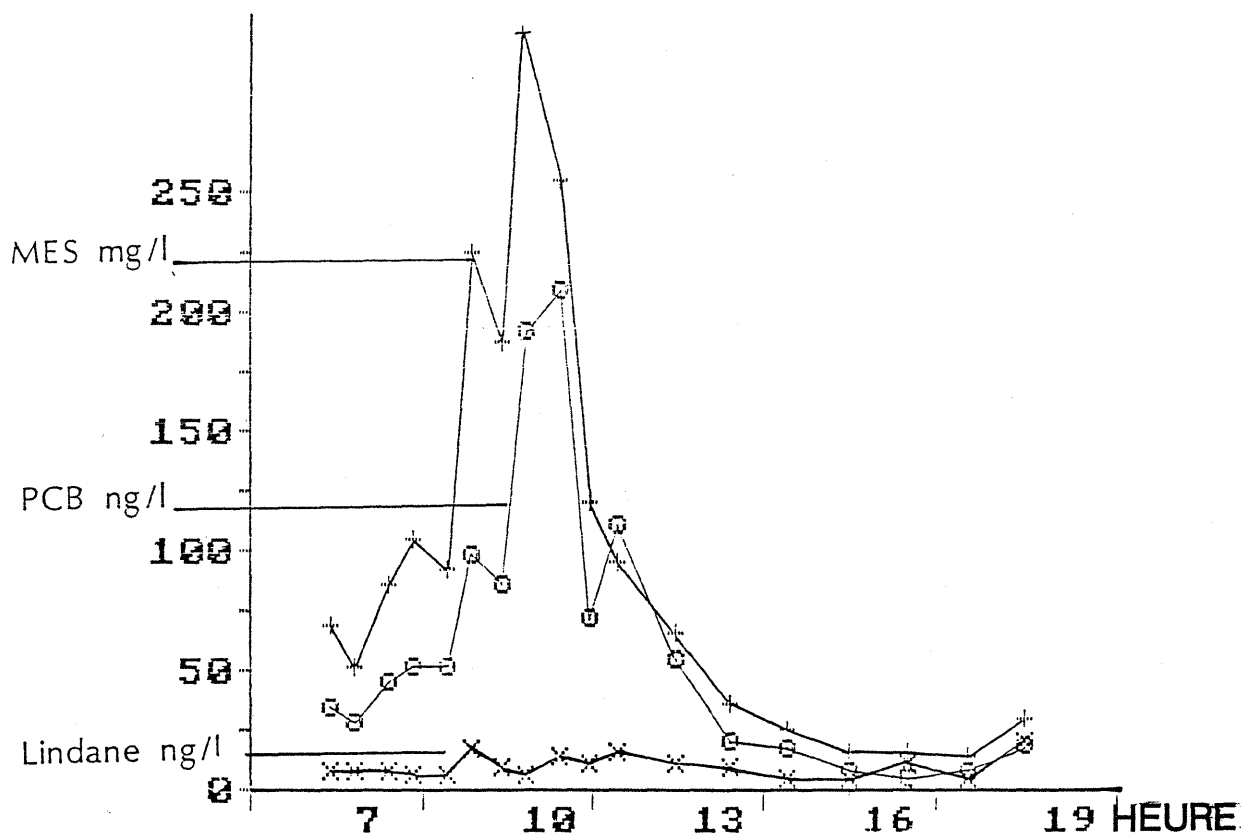


Figure 12 :

Variation des concentrations en MES, PCB et lindane sur un cycle de marée.

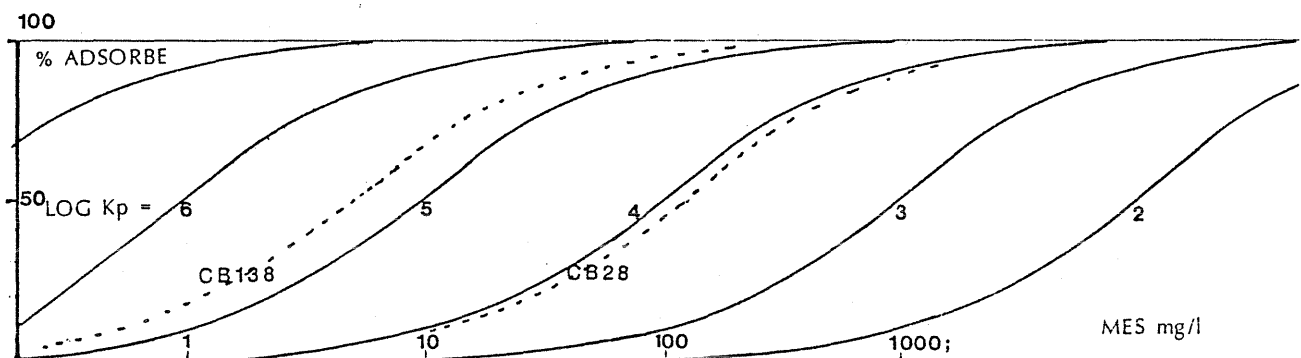


Figure 13 :

Pourcentage de la fraction adsorbée en fonction de la concentration en MES pour différentes valeurs de K_p .

Indépendamment de ces considérations théoriques sur le calcul de la distribution des contaminants entre le dissous et le particulaire, les concentrations que nous avons mesurées dans l'eau non filtrée (concentration totale) permettent d'établir des relations entre la contamination en PCB et les matières en suspension (tableau X). En général, les concentrations en PCB et en MES sont bien corrélées à l'exception de celles mesurées dans les prélèvements réalisés le long de la radiale estuarienne en juillet. Dans ce cas, l'absence de corrélations s'explique par le caractère relativement faible de la contamination et de la prépondérance du matériel d'origine marin dans les matières en suspension. Dans les autres cas, les pentes des droites de régressions sont comparables. Pour les ordonnées à l'origine, on s'attend à trouver des valeurs faibles et positives, ce qui n'est pas le cas, notamment pour la radiale de février où les concentrations varient dans une très large gamme. Sur la base du rapport CB/MES, on peut comparer les niveaux de contamination qui, d'une manière générale, apparaissent plus élevés en février (tableau X). Par référence à la série du point fixe de février à laquelle nous attribuons un rapport CB/MES = 1, nous observons un rapport moyen CB/MES égal à 0,7 pour la série du point fixe de juillet et 1,25 pour celle du point fixe de la radiale de février (rapport moyen CB/MES pour les congénères étudiés).

Pour la série du point fixe de février 1986, les points représentatifs des concentrations en PCB et en MES sont dispersés de part et d'autre de la droite moyenne (fig. 14). Ces points s'alignent selon deux droites correspondant aux prélèvements réalisés durant la période de flot d'une part et celle de jusant d'autre part. Le rapport PCB/MES évolue de 0,43 au flot à 0,70 au jusant, comparable au rapport observé pour les prélèvements réalisés dans la radiale. En juillet, on n'observe pas de tels écarts entre flot et jusant.

Pour les différents congénères étudiés, les concentrations rapportées aux MES ($CB/MES = a$ dans le tableau X) sont, au jusant, sensiblement plus élevés qu'au flot, tout en étant comparables à ceux observés le long de la radiale estuarienne. Ces rapports CB/MES varient de la même façon pour les différents congénères. Il y a, entre flot et jusant, conservation de la composition des PCB dans les différents prélèvements.

Tableau X :

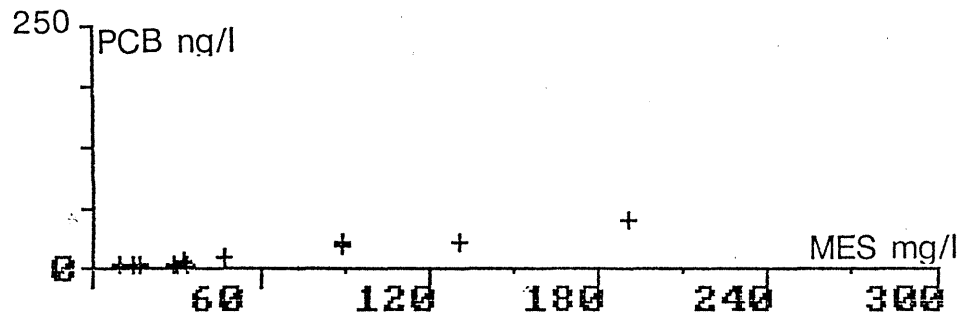
Relations entre concentrations en PCB et concentrations en matières en suspension.

Ces relations sont de la forme $[CB] = a [MES] + b$, r désignant le coefficient de corrélation.

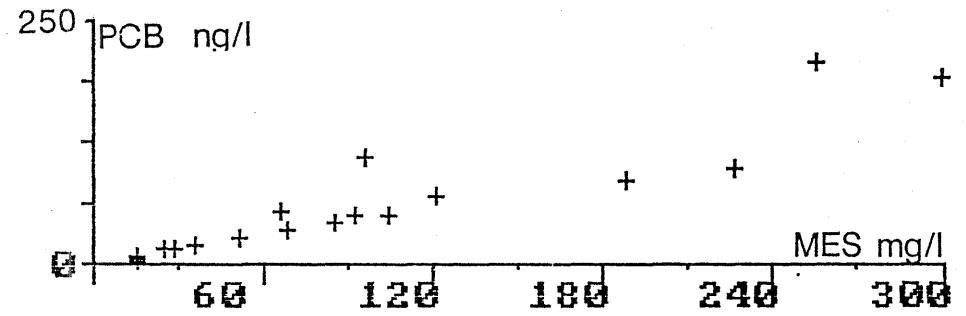
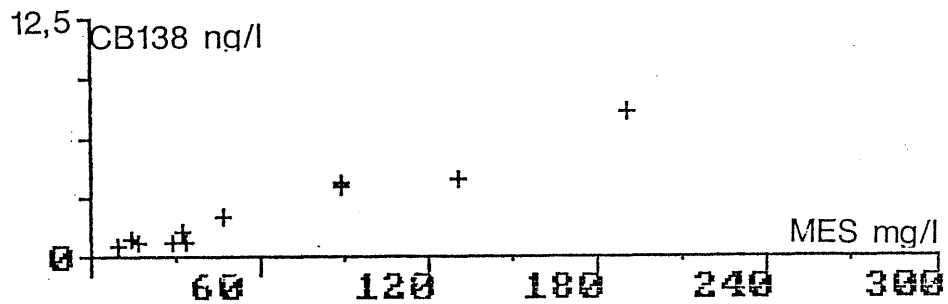
Les valeurs extrêmes du taux de contamination rapporté aux MES sont indiquées dans chaque série.

Entre parenthèses figure le rapport de contamination CB/MES relatif, calculé par rapport à celui observé en février au point fixe.

| Série (nbre mesures) | Juillet 1985 | | | | | | Février 1986 | | | | | |
|-----------------------------------|--------------|-------|-------|---------------------------|----------|-----------------|---------------------------|---------|-----------------|----------------------------|----------|--------------|
| | Radiale (8) | | | Point fixe (12) | | | Radiale (7) | | | Point fixe (18) | | |
| | a | b | r | a | b | r | a | b | r | a | b | r |
| CB 52 | - 0,029 | 1,800 | 0,626 | 0,0129 0,0067 - 0,0203 | - 0,014 | 0,948 (0,86) | 0,0175 0,0107 - 0,0209 | - 0,598 | 0,988 (1,17) | 0,0150 0,0097 - 0,0294 | 0,067 | 0,951 (1) |
| CB 101 | - 0,020 | 1,592 | 0,576 | 0,0128 0,0140 - 0,0458 | - 0,0017 | 0,946 (0,49) | 0,0309 0,0188 - 0,0305 | - 1,860 | 0,990 (1,18) | 0,0262 0,0197 - 0,489 | - 0,015 | 0,946 |
| CB 118 | - 0,0047 | 0,773 | 0,215 | 0,0193 0,0157 - 0,0340 | + 0,141 | 0,977 (0,60) | 0,0252 0,0179 - 0,0248 | - 1,417 | 0,994 (0,78) | 0,0322 0,0070 - 0,0410 | - 0,491 | 0,898 |
| CB 153 | - 0,0013 | 0,861 | 0,061 | 0,0330 0,0172 - 0,0449 | - 0,0132 | 0,983 (0,89) | 0,0475 0,0255 - 0,0464 | - 3,903 | 0,990 (0,78) | 0,0371 0,0210 - 0,0727 | - 0,050 | 0,928 |
| CB 138 | 0,0161 | 0,858 | 0,425 | 0,0380 0,0234 - 0,0706 | - 0,125 | 0,979 (0,92) | 0,0503 0,0262 - 0,0491 | - 4,515 | 0,985 (1,45) | 0,0348 0,0234 - 0,0683 | + 0,135 | 0,908 |
| CB 180 | 0,004 | 0,314 | 0,323 | 0,0193 0,0074 - 0,0285 | 0,0241 | 0,979 (0,73) | 0,038 0,0123 - 0,0501 | - 3,751 | 0,981 (1,43) | 0,0266 0,0197 - 0,0373 | - 0,140 | 0,889 |
| CB 194 | 0,005 | 0,188 | 0,125 | 0,003 0,0158 - 0,0510 | 0,0138 | 0,964 (0,55) | 0,008 0,0032 - 0,0079 | - 0,930 | 0,970 (1,45) | 0,0055 0,00055 - 0,0114 | - 0,036 | 0,811 |
| PCB (ég. mélange technique) | - | - | - | 0,2697 | 0,43 | 0,982 | - | - | - | 0,633 | - 0,6844 | 0,927 |
| Au flot | - | - | - | 0,315 | - 0,98 | 0,965 | - | - | - | 0,434 | + 5,20 | 0,991 |
| Au jasant | - | - | - | 0,265 | + 0,51 | 0,982 | - | - | - | 0,706 | + 5,52 | 0,964 |



JUILLET 1985



FEVRIER 1986

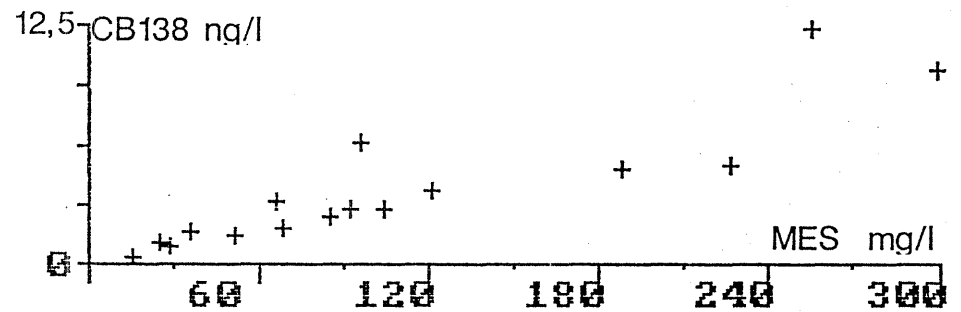


Figure 14 :

Concentrations en PCB en fonction de celles en MES.

L'augmentation de la contamination de juillet à février apparaît également sur la base de concentrations calculées en équivalents de mélange technique. On retrouve le même échelonnement de la contamination rapportée aux MES mais dans des proportions différentes : point fixe de juillet (0,48), point fixe de février (1), radiale de février (1,05). Par ce mode de quantification, la série de juillet apparaît nettement moins contaminée, ce qui n'est pas le cas en considérant les concentrations en différents congénères. Ce constat est en apparente contradiction avec les conclusions formulées précédemment (chapitre III.4.) sur le caractère constant de la composition en PCB dans les différents prélèvements.

En fait, la dispersion des résultats des mesures de PCB calculés en équivalents de mélange technique s'explique par deux raisons. La première est due au mode de quantification lui-même, qui lorsqu'on considère la somme des hauteurs de pics fait jouer à tous les composés le même rôle (même facteur de réponse). La seconde est due à un effet "secondaire" de l'importance des MES. Une augmentation de la concentration en MES entraîne celle des composés fortement chlorés (composés à 5, 6, 7 chlore par molécule) répondant bien en capture d'électrons. Mais cette augmentation des composés chlorés est plus importante en terme de hauteur de pics qu'elle n'est réellement en terme de concentrations. Ces deux raisons agissent dans le même sens et ont un effet d'accroissement dans le calcul de la droite de régression.

V.2. Variation de la taille des particules

On a observé, en février 1986, des concentrations en PCB systématiquement plus élevées qu'en juillet 1985. Cette augmentation de la contamination en situation hivernale s'expliquerait par des apports plus importants en MES qui, de plus, sur la base du rapport PCB/MES, sont plus contaminés.

L'utilisation du compteur de particules nous renseigne sur la densité et la distribution en taille du matériel particulaire. On observe ainsi, en juillet, une réduction du diamètre moyen des particules (fig. 15) à basse mer, période du maximum de contamination. La représentation des histogrammes de taille durant un cycle de marée (fig. 16) met en évidence

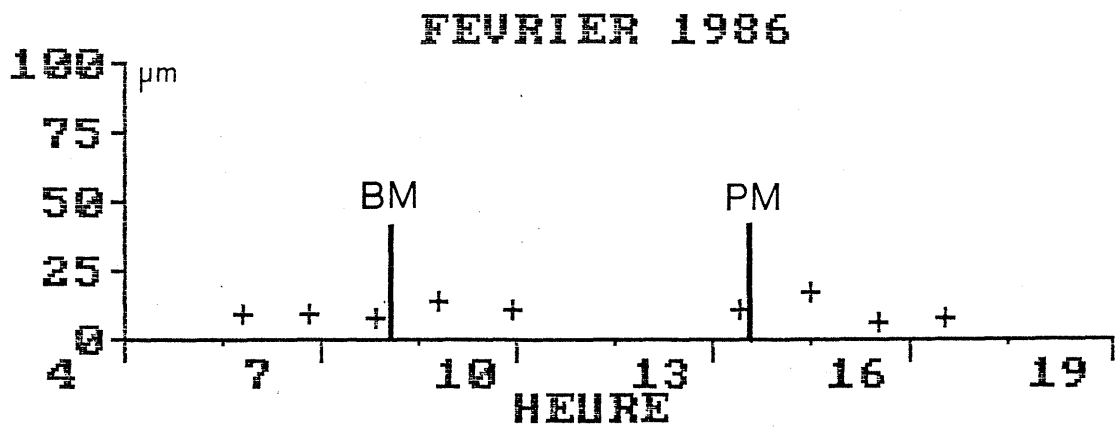
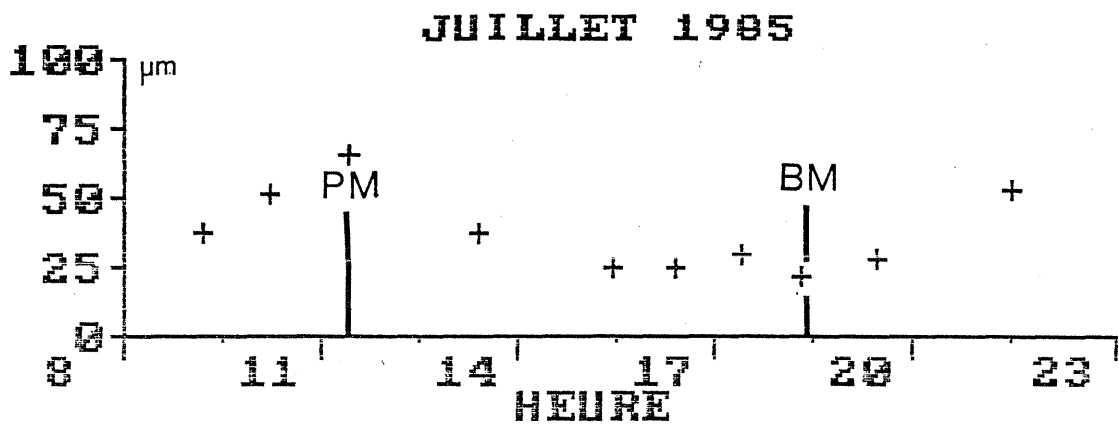


Figure 15 :

Variation du diamètre moyen des particules au cours des cycles de marée.

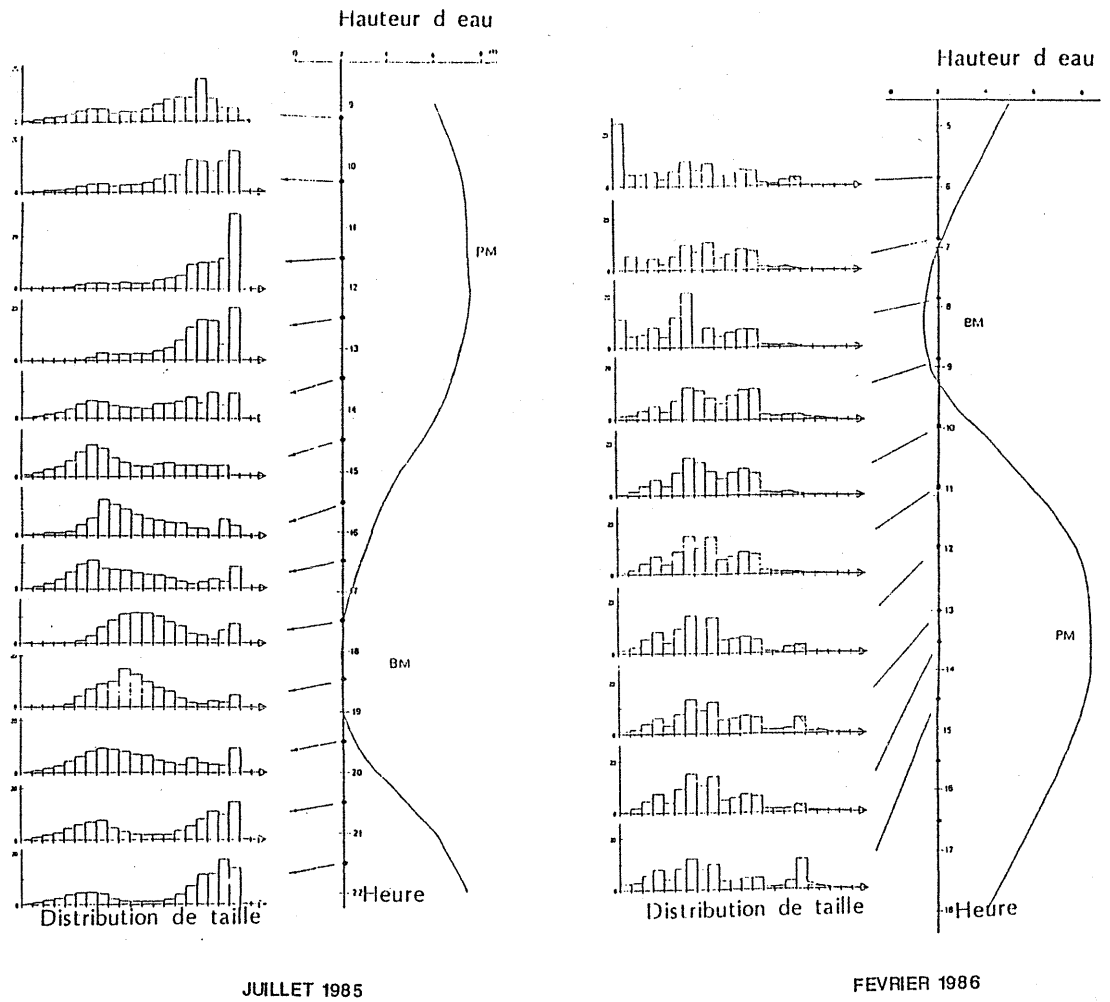


Figure 16 :

Variation des histogrammes de taille durant un cycle de marée.

une variation du mode en parallèle avec la courbe de marée. En février 1986, il n'apparaît pas de telle modification de la distribution en taille des particules. Celle-ci reste constante et relativement homogène ; par contre, le diamètre moyen des particules est nettement inférieur (février : # 9 - 18 μm et juillet : # 20 - 70 μm), ce qui a pour effet d'augmenter le niveau de contamination (à quantité égale de MES, la surface offerte par les particules est plus importante).

V.3. Relations contamination-surface des particules

L'association polluants hydrophobes-matières en suspension est un phénomène de surface, soit directement (couche mono-moléculaire adsorbée sur les particules), soit, comme il est le plus généralement admis, par l'intermédiaire d'un film de matière organique (agissant comme agent solubilisant des composés peu solubles). Compte tenu des variations de la taille des particules (fig. 15 et 16) et de celles des niveaux de contamination (fig. 9), on a cherché à préciser l'association MES-PCB. Les relations "surface d'adsorption"-contaminants peuvent être établies à partir du spectre de taille des particules moyennant quelques hypothèses simplificatrices.

La distribution en taille par canal est obtenue à partir de la contribution en volume et non pas par la population des particules. Dans chaque canal de taille, défini par le diamètre, on a le pourcentage de volume de particules contribuant au volume total des particules dans tout l'échantillon. Il n'a pas été possible d'avoir la densité de la population en particules. On a calculé les aires adsorbantes en supposant :

- que la masse volumique des particules est constante pour tous les prélèvements quelle que soit leur origine,

- que les particules peuvent être assimilées à des sphères.

Dans ces conditions, on a :

$$Q_{\text{MES}} = \rho_{\text{MES}} \cdot V_{\text{MES}} = \rho_{\text{MES}} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = \rho_{\text{MES}} \frac{S}{3} \cdot R$$

d'où

$$S = \frac{6 [\text{MES}]}{D} = K \cdot \frac{\text{MES}}{D}$$

avec $[\text{MES}]$, ρ_{MES} , V_{MES} désignant la concentration, la masse volumique, le volume total des matières en suspension ; R , D , S étant respectivement le rayon, le diamètre et la surface des particules. Ce qui permet le calcul d'équivalent surface à partir des MES et du diamètre moyen des particules. Ce calcul peut être fait globalement par échantillon ou de manière détaillée, pour chaque classe de taille, en supposant une répartition uniforme des MES sur l'ensemble des fractions granulométriques.

Pour le composé CB n° 138, on obtient des relations entre concentrations et surfaces totales (st.) des particules de la forme :

| | | |
|-----------------|---------------------------------|-----------|
| En juillet 85 | [CB 138] = 0,0291 (st.) - 93,3 | r = 0,856 |
| Au point fixe | [CB 138] = 0,0358 (st.) - 155,3 | r = 0,947 |
| Pour la radiale | [CB 138] = 0,0088 (st.) + 789,2 | r = 0,569 |
| | | |
| En février 86 | [CB 138] = 0,0141 (st.) - 833,3 | r = 0,981 |
| Au point fixe | [CB 138] = 0,0090 (st.) + 322 | r = 0,817 |
| Pour la radiale | [CB 138] = 0,0141 (st.) - 344,3 | r = 0,980 |

De manière évidente, les concentrations en PCB varient comme la surface totale des particules. Par rapport aux relations établies précédemment entre les concentrations en PCB et en MES, ces relations changent par la prise en compte du diamètre. Ainsi, l'ordre relatif de la contamination a changé (juillet 85 Point fixe > février 86 Radiale > février 86 Point fixe \geq juillet 85 Radiale). La taille des particules interviendrait de façon importante dans les processus de contamination.

Nous avons recherché à préciser l'importance de la granulométrie. Pour cela, le nombre de classes de taille de particules (21 canaux initialement) a été réduit à quatre fractions granulométriques : $F_1 < 5 \mu\text{m}$, $5 < F_2 < 16 \mu\text{m}$, $16 < F_3 < 40 \mu\text{m}$ et $F_4 > 40 \mu\text{m}$ auxquelles on associe les "surfaces" correspondantes : S_1 , S_2 , S_3 et S_4 calculées comme précédemment.

Nous avons alors recherché des polynômes de la forme :

$$[CB] = a_1 S_1 + a_2 S_2 + a_3 S_3 + a_4 S_4 + b$$

pour décrire la variation des concentrations d'un congénère à partir de celle de la distribution de taille des particules. Les relations expérimentales calculées pour quelques congénères sont les suivantes :

Juillet 85 :

$$CB\ 52 = 0,133 S_3 - 0,323 S_4 - 0,014 S_2 + 872,6$$

$$CB\ 153 = 0,139 S_3 - 0,012 S_1 + 170,5$$

$$CB\ 138 = 0,017 S_2 + 0,114 S_3 + 482,7$$

$$CB\ 180 = 0,100 S_1 + 0,790 S_3 + 11,0$$

Février 86 :

$$CB\ 52 = 0,018 S_2 + 42,3$$

$$CB\ 153 = 0,047 S_2 - 887,6$$

$$CB\ 138 = 0,052 S_2 - 0,032 S_3 - 789,1$$

$$CB\ 180 = 0,040 S_2 - 0,038 S_3 - 648,8$$

1 - Ces résultats mettent en évidence un rôle distinct des différentes fractions granulométriques. Dans cette présentation, les variables explicatives (S_1, S_2, S_3, S_4) interviennent dans l'ordre de leur importance dans le calcul du polynôme modélisant la variation de la concentration en PCB. Contrairement à ce qui pouvait paraître évident, ce ne sont pas les particules les plus petites (classe S_1), pourtant largement prédominantes en terme de surface, qui expliquent le mieux la variation de la contamination. Dans la plupart des cas, la variation des concentrations en PCB s'explique le mieux par celle des fractions intermédiaires S_2 et S_3 . Le choix de la séparation entre ces deux classes, établi arbitrairement pour le calcul à $16\ \mu\text{m}$, est susceptible de modifier l'importance relative de S_2 et S_3 . On avait déjà remarqué (fig. 9) l'augmentation des particules de taille intermédiaire lors du maximum de concentration au voisinage de la basse mer. Enfin, les particules de taille importante ($> 40\ \mu\text{m}$) qui représentent une part négligeable (en terme de surface) des MES n'interviennent pas sur la variation des niveaux de contamination.

2 - Pour les différents congénères, on observe de bonnes corrélations entre les concentrations et les surfaces de particules, calculées en considérant les fractions S_2 et S_3 , qui sont prépondérantes. Le tableau XI fournit l'exemple de calcul pour le congénère CB 138.

3 - Sur la base de calculs de surface (S_3), en ne considérant que la fraction 3, on observe pour les différents congénères des comportements identiques dans les différentes situations (tableau XII). Les figures 17 et 18 présentent les relations pour deux composés majoritaires.

Pour la radiale de juillet, les concentrations en PCB ne sont pas corrélées à celles des MES. Dans les autres situations, on observe des corrélations élevées entre les concentrations et la surface correspondant à la fraction F_3 (16 - 40 μm). La pente des droites (CB/ S_3) est comparable. Pour la radiale de février, les observations qui s'écartent notablement de la droite calculée correspondent à des prélèvements très chargés en MES et en PCB (maximum de turbidité). Leur élimination pour le calcul des corrélations améliore la relation et conduit à une pente en meilleur accord avec celles calculées dans les autres situations.

On observe, dans le cas des mesures de février au point fixe, une bonne corrélation entre la concentration et la surface S_3 . Pour cette série de mesures, la représentation des concentrations en fonction des MES se matérialisait par deux droites correspondant au jusant et au flot. La considération des différentes fractions granulométriques et de leur surface permet la réunion en une droite de points auparavant dispersés. L'augmentation des concentrations en PCB en période de jusant s'explique alors par des apports supplémentaires en matières en suspension constitués de particules de taille relativement plus fines, donc plus contaminées.

V.4. Discussion

L'importance des matières en suspension dans le processus de la contamination par les PCB apparaît à plusieurs niveaux :

1 - La variation de la concentration en PCB dans l'eau brute suit celle des MES. A l'exception des prélèvements réalisés en juillet le long de la radiale estuarienne, les corrélations entre concentrations en PCB et MES sont bonnes.

Tableau XI :

**Corrélations entre concentrations du composé n° 138
et surfaces des particules correspondant aux fractions prépondérantes :
S₂ et S₃.**

| Juillet 85 | | février 86 | |
|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| $0,044 S_2 + 309,3$ $r = 0,844$ | | $0,049 S_2 - 1\ 278,7$ $r = 0,996$ | |
| $- 0,155 S_3 + 797,5$ $r = 0,936$ | | $0,306 S_3 + 904,9$ $r = 0,639$ | |
| Radiale | Point fixe | Radiale | Point fixe |
| - | $0,056 S_2 + 250,2$ $r = 0,974$ | $0,051 S_2 - 2\ 188$ $r = 0,998$ | $0,036 S_2 + 62,3$ $r = 0,980$ |
| - | $0,162 S_3 + 672,7$ $r = 0,984$ | $0,257 S_3 + 6\ 350$ $r = 0,466$ | $0,179 S_3 + 485$ $r = 0,997$ |

Tableau XII :

Relations entre concentrations en PCB et surfaces correspondant aux particules de la classe F₃ (16 - 40 µm).

Relations de la forme $CB = a (S_3) + b$, r : coefficient de corrélation.

Le nombre de mesures figure entre parenthèses pour chaque série.

| | Juillet 1985 (18) | | | Février 1986 (16) | | | | | | | | |
|--------|-------------------|-----|-------|-------------------|-------|-------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----|-------|
| | a | b | r | a | b | r | | | | | | |
| CB 52 | 0,0505 | 428 | 0,711 | 0,1169 | 599 | 0,681 | | | | | | |
| CB 153 | 0,1399 | 431 | 0,971 | 0,2991 | 868 | 0,622 | | | | | | |
| CB 138 | 0,1547 | 798 | 0,936 | 0,3055 | 905 | 0,639 | | | | | | |
| CB 180 | 0,0803 | 223 | 0,950 | 0,2234 | 663 | 0,617 | | | | | | |
| | Radiale (8) | | | Point fixe (10) | | | Radiale (7) | | | Point fixe (9) | | |
| | a | b | r | a | b | r | a | b | r | a | b | r |
| CB 52 | - | - | - | 0,055 | 147,2 | 0,993 | 0,096 | 2 849 | 0,498 | 0,084 | 240 | 0,985 |
| CB 153 | - | - | - | 0,140 | 472,1 | 0,983 | 0,257 0,159* | 5 685 3 868 | 0,492 0,849 | 0,198 | 389 | 0,996 |
| CB 138 | - | - | - | 0,162 | 672,7 | 0,984 | 0,259 0,154* | 6 350 4 395 | 0,466 0,798 | 0,179 | 485 | 0,997 |
| CB 180 | - | - | - | 0,080 | 271,2 | 0,965 | 0,185 | 5 134 | 0,437 | 0,126 | 258 | 0,995 |

* Corrélations recalculées en excluant des valeurs s'écartant de la première droite calculée. Ce couple de mesures correspond au prélèvement réalisé dans la zone du maximum de turbidité.

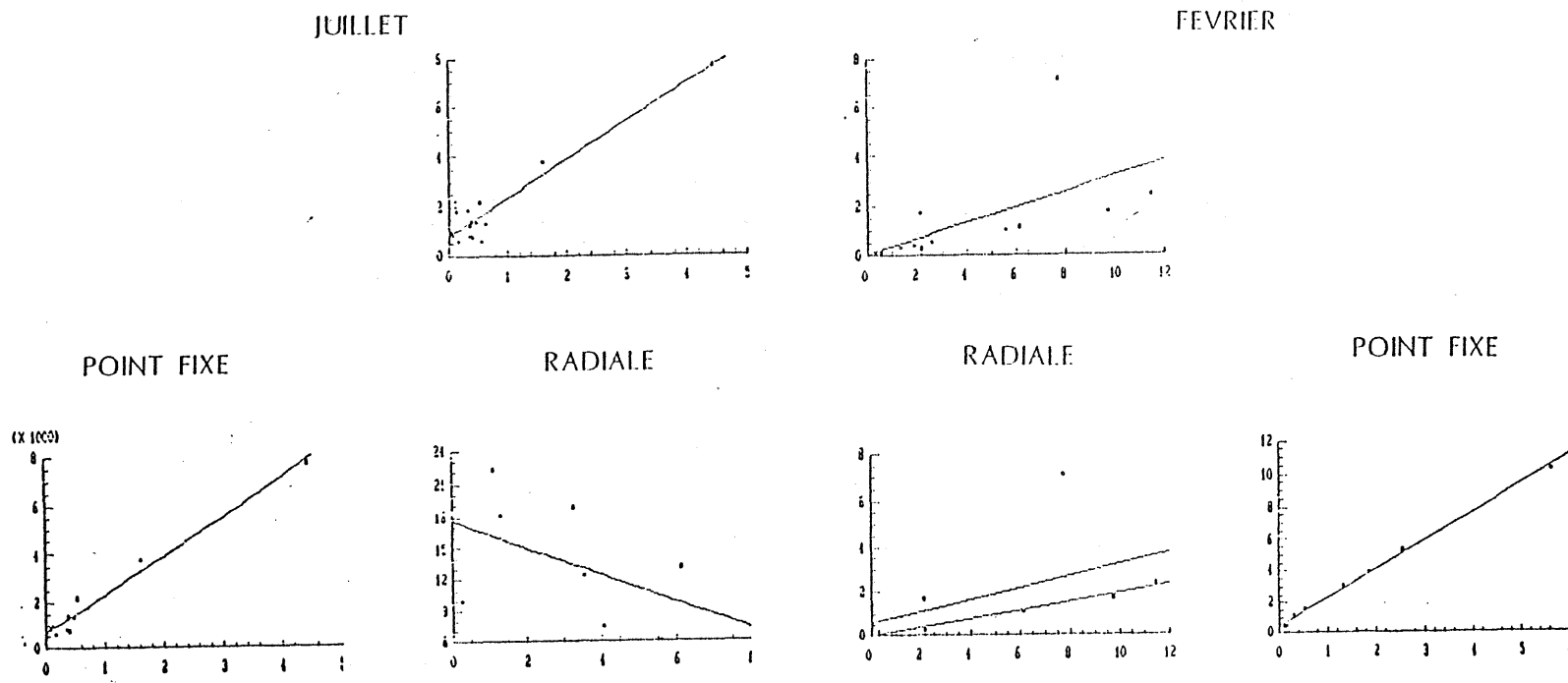
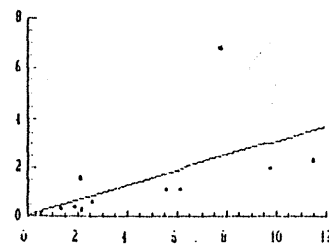
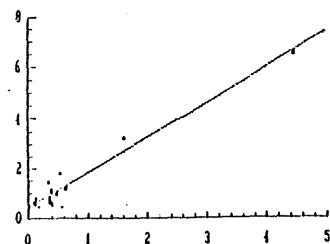


Figure 17 :

Relation des concentrations du CB n° 153 avec les surfaces calculées pour la fraction F_3 (16-40 μm).

JUILLET

FEVRIER



POINT FIXE

RADIALE

RADIALE

POINT FIXE

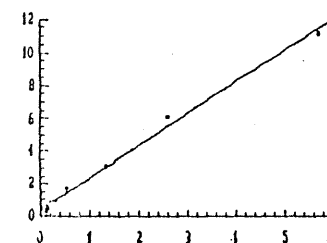
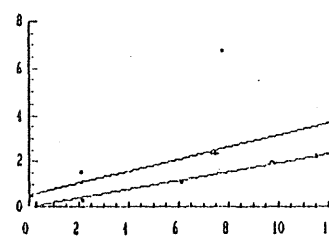
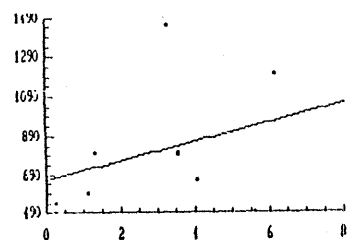
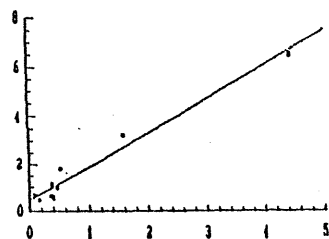


Figure 18 :

Relation des concentrations du CB n° 138 avec les surfaces calculées pour la fraction F_3 (16-40 μ m).

2 - D'une façon générale, les prélèvements de février sont plus contaminés que ceux de juillet. Cela s'explique par une charge plus importante en MES, et une augmentation de la contamination des particules. En février, les rapports CB/MES sont systématiquement supérieurs à ceux mesurés en juillet en raison de la taille des particules qui est plus faible (diamètre moyen de 9-18 μm en février au lieu de 20-70 μm en juillet).

3 - L'observation de la variation de la taille des particules durant un cycle de marée révèle que le maximum de contamination par les PCB à basse mer correspond à un accroissement de la proportion des particules de taille intermédiaire dans les matières en suspension. Cela est plus particulièrement évident en juillet où les conditions du débit du fleuve permettent l'observation de l'alternance des phases de décantation et de remise en suspension selon les courants de marée.

Il apparaît donc que les niveaux de contamination par les PCB sont tributaires de la dynamique des particules qui en milieu estuarien est, selon SALOMON et ALLEN (1983), affectée par le débit fluvial et les courants de marée. En ce sens, les PCB constituent des marqueurs des particules d'origine fluviale transportées vers le milieu marin.

L'importance de l'association MES-contaminant dans les phénomènes de pollution apparaît dans les processus de transport, mais également dans ceux de la biodisponibilité des contaminants pour les organismes benthiques ou les organismes filtreurs. DUINKER (1986) a récemment interprété le rôle des particules dans le transport des contaminants, en soulignant l'importance des différentes fractions granulométriques : fraction fine et fraction grossière.

Pour un nombre limité d'observations, et selon des hypothèses simplificatrices, on a établi des relations entre la surface des particules et les concentrations en PCB. Ces relations ont fait apparaître un rôle distinct des différentes fractions granulométriques. Cet axe de recherche nous paraît devoir être approfondi pour tenter d'établir des relations plus précises entre la contamination et la nature, taille et origine des particules.

VI. EVALUATION DES APPORTS EN PCB PAR LA SEINE

En zone littorale, une part importante de la contamination est celle apportée par les fleuves. La connaissance de ces apports et de leur évolution revêt une grande importance en matière de lutte contre la pollution : connaissance de la distribution des contaminants, prévision des effets, appréciation des effets des mesures d'assainissement... On a coutume de distinguer les **apports bruts**, ceux apportés par les eaux continentales avant leur mélange avec les eaux marines, des **apports nets** parvenant à l'océan qui correspondent aux apports bruts corrigés par les dépôts ou les remises en suspension engendrés par les processus estuariens et côtiers. Une première nécessité dans l'évaluation de ces apports est donc de déterminer les apports bruts.

Pour cela, il est nécessaire de connaître les variations dans le temps des débits et des concentrations. L'évaluation, réalisée ici à partir d'observations limitées, permet de situer les ordres de grandeur qu'il faudra confirmer et affiner par des mesures de suivi des contaminants dans les eaux fluviales.

VI.1. Evaluation des apports à partir du débit solide de la Seine

Les mesures systématiques des débits de la Seine et des concentrations en matière en suspension permettent une évaluation des apports liquide et solide (AVOINE, 1986).

Les débits sont systématiquement mesurés au barrage de Poses, situé à 160 km en amont de l'embouchure. Ils varient entre 100 et 2 000 m³/s. Le débit moyen annuel, calculé sur la période 1946-1985, est de 394 m³/s (429 m³/s en 1986). Pour l'évaluation des apports, nous avons retenu, pour le débit liquide moyen annuel, la valeur de $1,3 \cdot 10^{10} \text{ m}^3$ (412 m³/s).

Les apports solides correspondent aux matières en suspension dont les concentrations sont étroitement liées au débit du fleuve. A partir des mesures systématiques de MES (mesures journalières pendant deux ans), AVOINE (1986) propose une relation liant le débit fluvial (Q) et la charge

solide (C_s) de la forme $C_s = 0,001 Q^{1,66}$. Ces apports solides annuels moyens se situent entre 0,2 et 2 millions de tonnes par an. Il faut souligner l'importance de leur variabilité dans le temps, la plus grande partie des apports (75 %) se produisant en période de crue pendant un temps restreint (phase ascendante des crues). Le calcul des apports est fait sur la base d'une charge solide annuelle de $0,5 \cdot 10^6$ tonnes.

Dans ce travail, les concentrations mesurées au point fixe ou dans la zone de mélange sont affectées par les processus estuariens. Les relations empiriques entre concentrations et matières en suspension permettent une évaluation des apports annuels (tableau XIII). On peut également prendre en compte les mesures réalisées dans la partie fluviale de la Seine (remontée du 5 novembre 1985).

Le rapport CB/MES fluctue dans un domaine important, démontrant la nécessité de réaliser des séries d'observations répétées dans le temps pour évaluer précisément les apports. Pour l'estimation de l'ordre de grandeur de ces apports, nous avons pris en compte les valeurs moyennes du rapport PCB/MES observées en février 1986 et celles mesurées en amont de la zone de mélange en novembre 1985 (les valeurs de juillet sont exclues en raison de leurs variations désordonnées). De cette manière, les apports annuels de PCB, exprimés en équivalent de mélange technique, seraient de l'ordre de 200 à 355 kg.

L'estimation par congénères conduit à des valeurs comprises entre 3 et 25 kg/an selon le composé. Pour le CB 138, congénère prédominant, les apports annuels se situent entre 13 et 25 kg alors que pour la somme des huit congénères étudiés, ils varient entre 62 et 112 kg.

VI.2. Comportement des PCB en milieu marin

Cette estimation globale des apports en PCB, établie à partir des données brutes, ne fait pas la part de chacune des phases conditionnant ces apports. Il est généralement admis que les polluants hydrophobes sont préférentiellement associés aux matières en suspension et on peut par le calcul le vérifier.

Tableau XIII :**Rapports PCB/MES (ng/g) et évaluation des flux de PCB.**

| | Juillet 1985 (radiale) | | | Novembre 1985 (remontée) | Février 1986 (radiale) | | | Apport annuel (kg) |
|-------------------------------|---------------------------|------|--------|-----------------------------|---------------------------|------|------|--------------------------|
| | min. | moy. | max. | mesure à Vieux Port | min. | moy. | max. | |
| CB 28 | 7,95 | - | 226 | 6,1 | 5,17 | 6,4 | 29,1 | 3 - 3,2 |
| CB 52 | 1,7 | - | 108,7 | 13,8 | 10,7 | 17,5 | 20,9 | 6,9 - 8,6 |
| CB 101 | 3,5 | - | 105,41 | 20,15 | 18,8 | 30,9 | 30,5 | 10,7 - 15,5 |
| CB 118 | 6,62 | - | 61,73 | 14,9 | 17,9 | 25,2 | 24,8 | 7,5 - 12,6 |
| CB 138 | 18,40 | - | 78,49 | 25,7 | 26,2 | 50,3 | 49,1 | 12,9 - 25,1 |
| CB 153 | 13,20 | - | 56,20 | 26,2 | 25,5 | 47,5 | 46,4 | 13,1 - 23,75 |
| CB 180 | 5,86 | - | 28,22 | 13,90 | 12,3 | 38,1 | 50,1 | 6,9 - 19,0 |
| CB 194 | 2,39 | - | 13,98 | 2,2 | 3,2 | 8 | - | 1,1 - 4,0 |
| Somme | | | | | | | | 62 - 112 |
| PCB (mélange technique) | - | - | - | 400 | - | 710 | - | 200 - 355 |

En l'absence de mesures dans chacun des compartiments, dissous et particulaire, nous devons calculer ces concentrations à partir de nos mesures. Pour chaque constituant, la constante de partage $K_P = C_P / C_E$ peut être calculée à partir du coefficient de partage octanol-eau K_{OW} (KARICKHOFF et al., 1979 ; CHIOU et al., 1983) par une relation de la forme :

$$\log K_P = a \log K_{OW} + \log foc + (cte) \quad (1)$$

$$\log K_P = a' \log K_{OC} + (cte)'$$

dans laquelle K_{OC} désigne le coefficient de partage corrigé par la fraction organique (foc). Une augmentation de la matière organique dans le support a pour effet d'augmenter la concentration de contaminants associés au matériel particulaire.

Il existe plusieurs relations établies expérimentalement ou vérifiées par des mesures "in situ" pour différentes classes de composés. Pour ce travail, nous avons utilisé l'équation établie par VAN ZOEST et VAN ECK (1986). Ces auteurs ont étudié le comportement des PCB dans l'estuaire de l'Escaut. Par des mesures de contaminants dissous et particulaires, ils ont proposé la relation (1) de la forme :

$$\log K_P = 0,66 \log K_{OW} + \log foc + 1,57$$

que nous prendrons pour calculer les concentrations en PCB dans les deux phases dissoute et particulaire. Les valeurs du coefficient de partage octanol-eau sont celles établies par RAPAPORT et al. (1984). Pour la fraction de carbone organique, nous avons pris une valeur de 3 %. Le pourcentage de composés dans chacune des phases est ensuite calculé à partir des mesures de concentration dans l'eau brute.

Les calculs réalisés pour les congénères étudiés figurent en annexe. La figure 19 présente pour le point fixe et la radiale la situation observée pour le chlorobiphényl n° 138 et le lindane. Il apparaît déjà que, même pour un composé facilement adsorbé (CB 138), la part du dissous n'est pas totalement négligeable, surtout lorsque les concentrations en MES sont faibles.

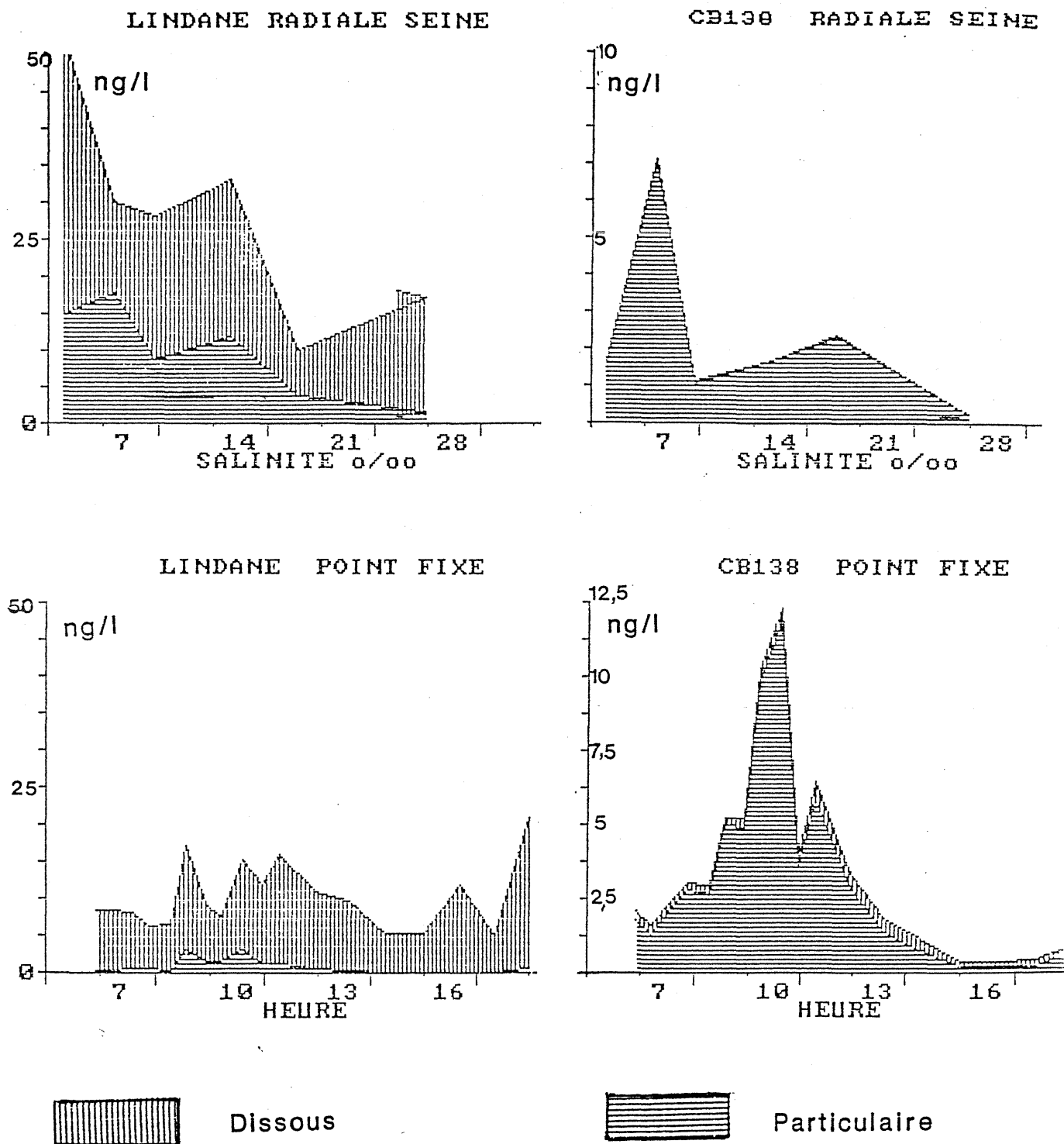


Figure 19 :

Variation des formes dissoute et particulaire du CB 138 et du lindane.

VI.3. Evaluation des apports contaminants : part du dissous et du particulaire

Les concentrations en PCB dissous, calculées à partir des mesures de concentrations réalisées dans l'eau brute, permettent le calcul d'apports fluviaux dans l'hypothèse d'un comportement conservatif des contaminants. L'exemple du composé n° 138 (fig. 19) montre que cela n'est pas totalement le cas. Dans ces conditions, les valeurs des concentrations extrapolées à salinité nulle sont entachées d'une incertitude importante. Les apports sont calculés à partir des concentrations moyennes à salinité nulle et un débit de $1,3 \cdot 10^{10} \text{ m}^3$.

Le même type de calcul est fait pour estimer les apports associés au matériel particulaire. A partir des concentrations en CB associées au matériel particulaire (annexe III, CB(n)P), on estime les valeurs du rapport CB particulaire/MES correspondant aux eaux fluviales. Ce rapport CB/MES varie dans la zone de mélange en relation avec les processus estuariens. Le débit solide annuel est identique à celui pris précédemment : $0,5 \cdot 10^6$ tonnes.

Le tableau XIV donne pour les différents congénères les valeurs prises en compte pour l'évaluation des apports et le résultat de ces calculs.

On constate que cette évaluation des apports de PCB par chacune des phases conduit à des ordres de grandeur en masse tout à fait comparables. Sur la base de la somme des huit congénères, les apports annuels seraient dans chacune des phases de l'ordre de 80-90 kg, soit au total 170 kg. Cette quantité se situe à un niveau sensiblement plus élevé que celle estimée à partir des rapports CB/MES (62-112 kg) qui, dans l'hypothèse d'apport de PCB, se faisant uniquement sous forme particulaire.

Le calcul réalisé ici montre qu'au contraire les apports sous forme dissoute ne sont pas négligeables. Enfin, les apports associés à chacune des phases sont de nature différente : les congénères les moins chlorés étant prépondérants dans la phase dissoute et réciproquement.

Tableau XIV :

Apports annuels par la Seine.
 Concentrations moyennes extrapolées à salinité nulle
 dans les phases dissoutes et particulaires
 et apports annuels par la Seine
 pour les différents congénères de PCB.

| | CB dissous (pg/l) | | | CB particulaire/MES (ng/g) | | | Apports annuels (kg) | |
|---------|----------------------|--------|-------|-------------------------------|------|------|-------------------------|--------------|
| | min. | moy. | max. | min. | moy. | max. | dissous | particulaire |
| 28 | 1 200 | 2 600 | 3 000 | 13 | 16 | 40 | 33,8 | 8 |
| 52 | 1 350 | 1 500 | 1 900 | 13 | 14,5 | 16 | 19,5 | 7,3 |
| 101 | 475 | 550 | 800 | 25 | 26,5 | 27,7 | 7,15 | 13,25 |
| 118 | 360 | 410 | 600 | 17,8 | 20,3 | 22,8 | 5,33 | 10,15 |
| 138 | 465 | 480 | 500 | 34,3 | 38,3 | 42,3 | 6,24 | 17,6 |
| 153 | 250 | 270 | 325 | 30,7 | 35,2 | 39,7 | 3,51 | 19,15 |
| 180 | 115 | 175 | 200 | 16,2 | 24 | 32,1 | 2,28 | 12 |
| 194 | - | 15 | - | 6,5 | 6,5 | 6,9 | 0,2 | 3,25 |
| CB | - | - | - | - | - | - | 78,2 | 90,7 |
| Lindane | - | 25 000 | - | - | - | - | 325 | 15 |

En terme d'effets possibles sur le milieu, ce constat est très important pour plusieurs raisons liées à la variation de la nature des composés, à la durée d'exposition ainsi qu'à la toxicité des différents congénères.

Les apports par la phase dissoute, constitués principalement des composés les moins chlorés, se produisent de façon continue et maintiennent un bruit de fond de contamination permanent. Au contraire, les apports par le matériel particulaire ont lieu pendant de courtes durées au moment des crues généralement hivernales, période où le temps de transit estuarien est bref. Ces contaminants ont une forte probabilité d'être expulsés vers le milieu marin.

En ce qui concerne la toxicité des différents congénères de PCB vis-à-vis des organismes aquatiques, elle n'est pas totalement connue, mais rien ne permet d'affirmer que les composés les moins chlorés soient sans effets. Par ailleurs, la part relative de l'eau et de la nourriture dans le processus de bioaccumulation variable selon les organismes n'est pas connue. Dans le cas d'une contamination par l'eau, les composés faiblement chlorés, prépondérant dans la phase dissoute, sont a priori plus facilement absorbés. Au contraire, une contamination par la nourriture, et notamment à partir du matériel particulaire, privilégie les composés les plus chlorés.

On voit donc tout l'intérêt d'une évaluation plus précise des apports de PCB par chacune des deux phases. Une telle étude suppose des suivis de mesures de contaminants dans l'eau et les matières en suspension.

Du point de vue des effets biologiques, la toxicité des différents congénères est mal connue. Rien ne permet toutefois d'affirmer que les composés les plus chlorés soient les plus dangereux.

VII. LES NIVEAUX DE CONTAMINATION PAR LES PCB DANS LES POISSONS

Cette étude "PCB Seine" a essentiellement été consacrée aux niveaux de contamination dans l'eau. La préoccupation PCB en baie de Seine a été révélée dans le cadre du RNO matière vivante, par l'intermédiaire des moules comme indicateurs de la contamination du milieu.

Quelques poissons plats ont pu être analysés permettant de situer les niveaux de contamination dans la chair (travail analytique réalisé par A. BEYER dans le cadre d'un stage au laboratoire). Les spécimens étudiés sont le flet (Platichthys flesus), espèce euryhaline susceptible d'être très contaminée et la limande (Limanda limanda), espèce fréquentant les fonds sableux.

Les tableaux en annexe IV présentent les résultats pour quelques organismes pêchés au large du Havre et en baie de Douarnenez. Ces deux zones sont susceptibles de fournir pour le littoral français une assez bonne image de niveaux extrêmes de la contamination. Les individus provenant de la baie de Seine sont près de dix fois plus contaminés que ceux pêchés en baie de Douarnenez.

La comparaison peut également être faite avec les travaux de LUCKAS et HARMS (1986) qui ont étudié les niveaux de contamination en PCB dans le flet des eaux côtières de la Baltique.

Ces quelques éléments permettent de situer la contamination de la baie de Seine comme intermédiaire entre celle de la Weser et de l'Elbe, fleuves pour lesquels nous avons également des niveaux de présence (tableau XV).

En multipliant par dix la valeur de la concentration du congénère CB 138 (pour passer du système de concentration par congénères à celui par mélange technique), on obtient l'ordre de grandeur des niveaux de présence en PCB dans les poissons plats. Avec des concentrations variant entre 280 - 1 200 µg/kg (poids frais), les flets de la baie de Seine ont des niveaux de contamination très comparables à ceux relevés par KÖHLER et al. (1986) dans des spécimens prélevés dans l'Elbe en aval de Hambourg (290 - 2 500 ng/g p.f.). Ces valeurs restent bien supérieures à celles que FALANDYSZ (1983) a mesuré dans la chair de flets pêchés au large des côtes

Tableau XV :

Niveaux de contamination par les PCB dans le flet (ng/g de poids frais).

| | CB 101 | | | CB 153 | | | CB 138 | | | CB 180 | | |
|---|--------|------|------|--------|------|------|--------|------|------|--------|------|------|
| | min. | moy. | max. | min. | moy. | max. | min. | moy. | max. | min. | moy. | max. |
| Estuaire de la Seine | 15 | 27 | 59 | 42 | 59 | 123 | 28 | 51 | 120 | 7 | 16 | 32 |
| Baie de Douarnenez (zone peu contaminée) | 0,5 | 1 | 2,4 | 2 | 9 | 15 | 1 | 6 | 10 | 0,5 | 3 | 4 |
| Estuaire de la Weser | 4 | 9 | 17 | 14 | 28 | 52 | 12 | 24 | 50 | 3 | 7 | 15 |
| Estuaire de l'Elbe | 21 | 59 | 181 | 34 | 100 | 260 | 29 | 90 | 251 | 4 | 33 | 104 |
| Skagerrak (zone peu contaminée) | 1 | 1 | 2 | 5 | 9 | 13 | 4 | 6 | 10 | 1 | 2 | 2 |

polonaises (40 - 120 ng/g p.f.) et en mer Baltique (30 - 300 ng/g p.f.). HUSCHENBETH (1985) situe la contamination des flets de la mer du Wadden (partie allemande) à des niveaux encore plus bas (17 - 70 ng/g p.f.).

Un point intéressant à signaler concerne l'analogie des profils des PCB chez les flets. Dans le cas de zones peu contaminées comme la baie de Douarnenez, les congénères faiblement chlorés (CB 28, 52) sont très peu représentés. Il s'agit de composés plus facilement éliminés et métabolisés. Parmi les constituants majoritaires, on observe des différences selon les sites de capture. Dans la chair de poisson, le rapport CB 138/CB 153 évolue de 0,6 en zones peu contaminées (Douarnenez, Skaggerak) à 0,85 - 0,90 en zones estuariennes soumises à des apports permanents de contaminants (Seine, Weser, Elbe). Cela traduit une bioaccumulation plus importante du CB 153 en possible relation avec une élimination plus lente (K_{OW} pour CB 153 = 7,75, pour CB 138 = 7,44) ou(et) une métabolisation plus difficile pour le CB 153. Si le congénère CB 153 est majoritaire dans la matière vivante, c'est le CB 138 qui prédomine dans l'eau et les sédiments de la baie de Seine. L'évolution du rapport CB 138/CB 153 dans la matière vivante fournirait un indice sur la prédominance de processus de contamination (apport, bioaccumulation) sur ceux d'élimination.

Le tableau XVI résume pour différents congénères de PCB les ordres de grandeur des concentrations mesurées lors de cette étude dans les différents compartiments :

- Dans l'eau brute, les concentrations mesurées permettent le calcul des concentrations dans la phase dissoute et la phase particulaire.

- Dans le sédiment, les concentrations sont sensiblement inférieures à celles calculées dans les matières en suspension.

- Dans la matière vivante, les concentrations sont comparables à celles mesurées dans le sédiment. Elles sont relativement plus importantes pour les composés 101, 153, 138 qui sont les plus persistants par rapport aux constituants métabolisés (28,52) ou moins facilement absorbés (180).

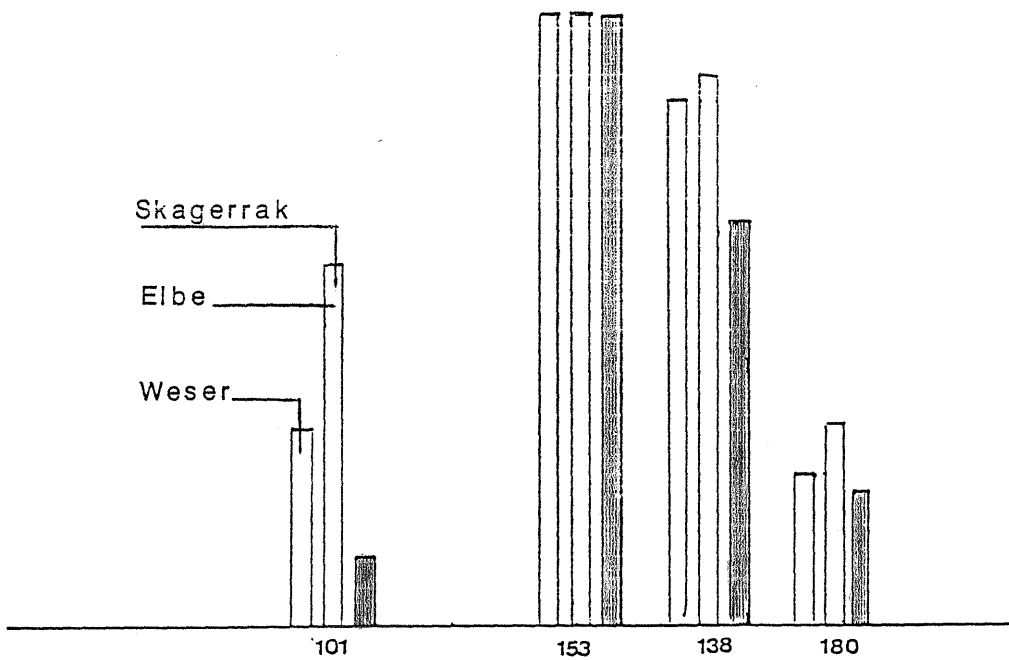
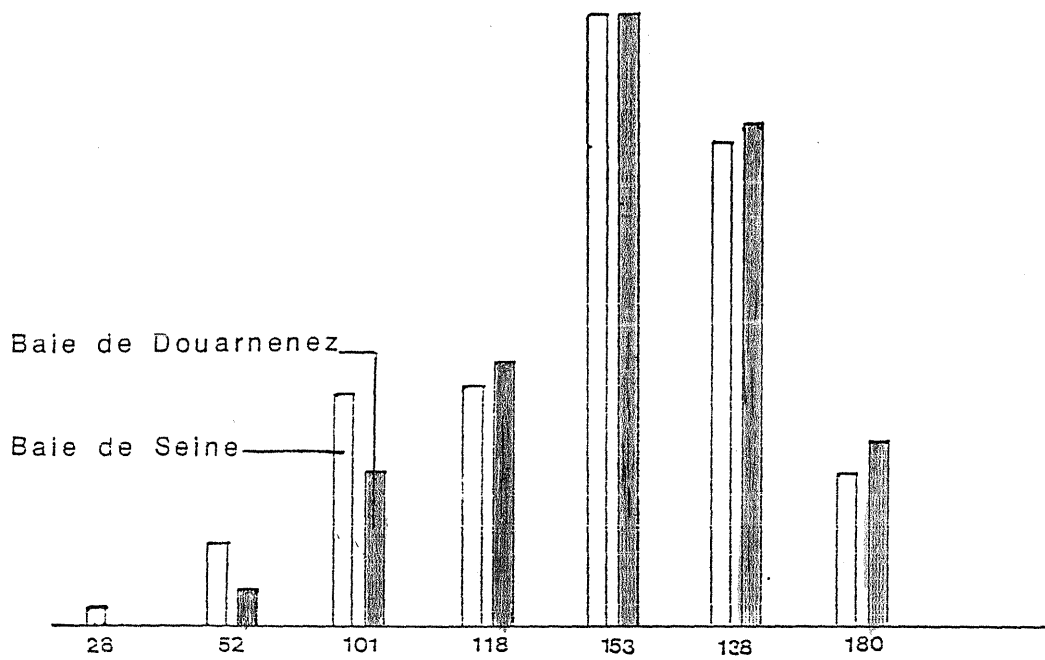


Figure 20 :

Comparaison des profils simplifiés dans les poissons plats.

Tableau XVI :

Ordre de grandeur des concentrations en PCB dans l'eau, le sédiment et la matière vivante en baie de Seine.

| | 28 | 52 | 101 | 118 | 153 | 138 | 180 | 194 |
|---|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| EAU (pg/l) | | | | | | | | |
| Concentration totale | 850 | 1 430 | 2 600 | 2 800 | 3 660 | 3 600 | 2 500 | 580 |
| Concentration dans le dissous | 520 | 700 | 400 | 300 | 200 | 200 | 100 | 15 |
| Concentration dans le particulaire | 330 | 730 | 2 200 | 2 500 | 3 460 | 3 400 | 2 400 | 565 |
| MATIERES EN SUSPENSION (ng/g) | 6,6 | 14,6 | 44 | 50 | 69 | 68 | 48 | 11 |
| Facteur de concentration (10 ³) | 12,69 | 20,86 | 110 | 167 | 345 | 340 | 480 | 733 |
| log FC | 4,103 | 4,319 | 5,041 | 5,223 | 5,538 | 5,531 | 5,681 | 5,865 |
| SEDIMENT (ng/g) | 5,5 | 8,8 | 16 | 13 | 28 | 29 | 22 | 4 |
| Facteur de concentration (10 ³) | 10,58 | 12,57 | 40 | 43,33 | 140 | 145 | 220 | 267 |
| log FC | 4,024 | 4,099 | 4,602 | 4,637 | 5,146 | 5,161 | 5,342 | 5,426 |
| POISSONS PLATS (ng/g de poids frais) | 2 | 8 | 18 | 22 | 50 | 40 | 14 | non déterminé |
| Facteur de concentration (10 ³) | 3,85 | 11,429 | 45 | 73,3 | 250 | 200 | 140 | - |
| log FC | 3,585 | 4,058 | 4,653 | 4,865 | 5,398 | 5,301 | 5,146 | - |
| log K _{OW} | 5,69 | 6,09 | 7,07 | 7,12 | 7,75 | 7,44 | 7,90 | 8,50 |

VIII. CONCLUSIONS

Ce travail sur la contamination de l'estuaire et la baie de Seine par les PCB a été motivé par les mesures réalisées dans le cadre du Réseau National d'Observation : les concentrations dans les moules y sont près d'un ordre de grandeur supérieur à celui mesuré en moyenne sur le reste du littoral français. Cette étude constitue donc un prolongement de la surveillance sur un site et une famille de polluants bien identifiés.

pour ce travail, l'augmentation de la sensibilité et de la résolution analytiques a permis une meilleure description de la contamination et de ses variations. L'analyse des PCB par congénères a montré que dans les prélèvements d'eau estuarienne, les profils de PCB étaient sensiblement constants, caractérisés par la prédominance des constituants les plus chlorés. Les congénères majoritaires (CB 138, 153, 180) sont des constituants à 5 ou 6 atomes de chlore par molécule, difficilement dégradables, qui témoignent du caractère ancien et diffus de la contamination. La similitude des profils de PCB dans l'eau à ceux dans les sédiments, et cela d'autant plus que la charge en MES est élevée, fournit un premier indice sur l'importance du rôle du matériel en suspension dans les processus de la contamination.

Les objectifs de cette étude ont été présentés au début de ce rapport. En tout premier lieu, il s'agissait d'étudier les variations spatio-temporelles de la contamination par les PCB dans l'estuaire et la baie de Seine. La baie de Seine est en permanence sous l'influence d'apports contaminants apportés par le fleuve. Les concentrations en PCB, de l'ordre de quelques nanogrammes par litre en zone marine, augmentent en allant vers l'embouchure où elles varient entre 10 et 200 ng/l. Dans la zone de mélange, les concentrations sont plus importantes, atteignant en février 1 000 ng/l dans la zone du maximum de turbidité. Un aspect primordial de ces observations concerne la variabilité de la contamination par les PCB en relation avec les processus estuariens variables selon les débits du fleuve et l'alternance des marées. Durant un cycle de marée, les concentrations les plus fortes ont été mesurées à basse mer et étaient 10 à 40 fois supérieures à celles observées à pleine mer. Les concentrations à basse mer étaient en février 1986 près de quatre fois plus élevées à ce qu'elles étaient au même moment en juillet. Les apports contaminants par les fleuves se manifestent pendant une durée plus importante en période de fort débit.

Ces mesures mettent en évidence l'importance des matières en suspension dans le transport de contaminants hydrophobes comme les PCB. Généralement, on observe de bonnes corrélations entre les concentrations en PCB et celles en MES, cela surtout lorsque la charge en matières en suspension augmente. Les concentrations supérieures, mesurées en février, s'explique par l'augmentation des MES et leur contamination relative plus importante. L'examen détaillé de la variation de la granulométrie des particules a montré une diminution de leur taille moyenne, à basse mer par rapport à pleine mer, en février par rapport à juillet. Les PCB seraient préférentiellement associés aux particules de taille intermédiaire. Le calcul de relations entre concentrations en PCB et surfaces des particules a fait entrevoir un rôle distinct des différentes fractions granulométriques qui mériterait d'être approfondi.

L'évaluation des apports contaminants par les fleuves au milieu marin constitue une priorité en matière de contrôle contre la contamination chronique des océans. Les mesures réalisées permettent, après extrapolation à salinité nulle, une estimation grossière des apports bruts de l'ordre de 200 à 355 kg/an en PCB (équivalent de mélange technique), ou 62-112 kg/an pour la somme des congénères étudiés. Il faut considérer comme tout à fait préliminaires ces estimations de flux brut basées sur un nombre trop réduit de mesures qui sont réalisées sur des eaux déjà soumises aux processus estuariens.

Par le calcul des concentrations en PCB associées au dissous et au particulaire, on a montré que, dans ces apports, la part de chacune de ces phases serait en masse équivalente et de l'ordre de 80 kg/an pour la somme des huit congénères. La nature de chacune de ces contributions diffère puisque les congénères les plus chlorés prédominent dans la fraction associée au particulaire. Un tel constat justifie pleinement la réalisation d'un programme d'évaluation des flux bruts, comprenant un suivi de mesures, en une station située en amont de l'intrusion saline, qui permettent de faire la part du dissous et du particulaire, dans ces apports.

Cette évaluation des apports fluviaux en contaminants pourrait constituer un des prolongements de ce travail. L'évaluation des apports bruts en constitue la première étape indispensable, qui devra être complétée par celle des apports nets à l'océan qui requiert une meilleure connaissance des processus estuariens agissant sur le transport des contaminants.

Ce sont ces apports qui vont conditionner l'impact de ces contaminants sur la vie marine. La connaissance de cet impact et sa réduction doivent constituer une des priorités des études en matière de pollution. Les dangers des PCB pour la faune et la flore marine sont assez mal connus dans les conditions du milieu. On a, à leur propos, pu évoquer leur propriété d'initier des systèmes enzymatiques pouvant entraîner des effets cancérogènes, soit directement, soit par synergie avec d'autres composés. D'autres effets, souvent signalés, concernent ceux associés à la reproduction par action à divers niveaux selon les organismes : altération de la maturité sexuelle, troubles hormonaux, inhibition de la fécondation, effets tératogènes, influence sur l'éclosion des oeufs... selon C. MARCAILLOU-LE BAUT (1988). En matière d'aide à la réglementation, la connaissance de tels effets est souhaitable si on veut être en mesure de proposer des normes garantissant la qualité du milieu marin et celles des produits exploités.

En matière de surveillance de pollution, une meilleure connaissance des effets des PCB peut aider à définir un meilleur critère biologique pour relier des mesures chimiques de contaminants à l'observation d'effets.

IX. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABARNOU, A. et S. SIMON (1986) - Contamination de l'estuaire et de la baie de Seine par les PCB. Bilan des études. In : La baie de Seine. Colloque National du CNRS, Caen, 1985. IFREMER ed. Actes de Colloques n° 4, Brest, 471-476.
- AMINOT, A. (1983) - Mesure de la turbidité par néphélogéométrie. In : Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin. CNEXO.
- AVOINE, J. (1981) - L'estuaire de la Seine : sédiments et dynamique sédimentaire. Université de Caen, 236 p.
- AVOINE, J. (1982) - Mécanismes contrôlant la dynamique des sédiments en suspension dans l'estuaire de la Seine. Mém. Soc. Geol. Fr., N.S., n° 144, 17-25.
- AVOINE, J., L. DUBRULLE et C. LARSONNEUR (1986) - La dynamique sédimentaire dans les estuaires de la baie de Seine. Conséquences sur l'environnement. In : La baie de Seine. Colloque National du CNRS, Caen, 1985. IFREMER ed. Actes de Colloques n° 4, Brest, 183-192.
- BALLSCHMITER, K.H. and M. ZELL (1980) - Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass-capillary chromatography. Composition of technical Arochlor and Clophen. PCB mixtures. Fresenius Z. Anal. chem., 302, 20-31.
- BALLSCHMITER, K.H., W. SCHAFFER and H. BUCHERT (1987) - Isomer-specific identification of PCB congeners in technical mixtures and environmental samples by HRGC-ECD and HRGC-MSD. Fresenius Z. Anal. chem.
- BEYER, A. (1987) - Analyse des PCB dans les poissons plats. Rapport de stage, CNAM INTECHMER, 23 p.
- BOPP, R.F., H.J. SIMPSON, C.R. OLSEN, R.M. TRIER and N. KOSTYK (1982) - Chlorinated hydrocarbons and radionuclide chronologies in sediments of the Hudson River an estuary, New York. Environ. SCI. Technol., 16, 666-676.

- BOUTIER, B. (1981) - Synthèse des résultats de la surveillance des micropolluants dans la matière vivante. CNEXO, Bull. RNO n° 17, 115-174.
- CHEVREUIL, M., A. CHESTERIKOFF et R. LETOLLE (1987) - PCB pollution behaviour in the river Seine. Water Res., 21 (4), 427-434.
- CHIOU, C.T., P.E. PORTER et D.W. SCHMEDDING (1983) - Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil, organic matter and water. Environ. Sci. Technol., 17 (4), 227-231.
- DE ALENCASTRO, L.F., V. PRELAZ and J. TARRADELLAS (1985) - An improved quantitation method used to determine the origin of PCBs in watewaters : the index of similarity. Intern. J. Environ. Anal. Chem., vol 22, 183-201.
- DUINKER, J.C. and M.T.J. HILLEBRAND (1983) - Characterization of PCB components in Clophen formulations by capillary GC-MS and GC-ECD techniques. Environ. Sci. Technol., 17, 449-456.
- DUINKER, J.C., J.P. BOON and M.T.J. HILLEBRAND (1984) - Organochlorines in the Dutch Wadden Sea. Netherlands Institute for Sea Research. Publication series 10, 211-228.
- DUINKER, J.C. (1986) - The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea Area). Neth. J. Sea Res., 20 (2/3), 229-238.
- ELDER, D. (1976) - PCBs in the NW Mediterranean coastal waters. Mar. Poll. Bull., 7 (4), 63-64.
- ELDER, D. and J.P. VILLENEUVE (1977) - Polychlorinated biphenyls in the Mediterranean sea. Mar. Poll. Bull., 8 (1), 19-22.
- FALANDYSZ, J. (1985) - Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in flat-fish from the southern Baltic (1983). Z. Lebensm. Unters. Forsch, 181, 310-374.

- GAUL, H. and U. ZIEBARTH (1983) - Method for the analysis of lipophilic compounds in water and results about the distribution of different organochlorine compounds in the North Sea. Dt. hydrogr. Z., 36, H5, 191-212.
- GAUL, H. (1984) - The distribution of several organochlorine compounds in the Baltic Sea. Dt. hydrogr. Z., 37, H4, 129-145.
- HUSCHENBETH, E. (1985) - Zur speicherung von chlorierten kohlenwasserstoffen in wattenmeer bewohnenden Tierarten. Arch. Fischwiss, 35, 3, 197-204.
- KARICKHOFF, S.W., D.S. BROWN and T.A. SCOTT (1979) - Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res., 13, 241-248.
- KERKHOFF, M.A.T., A. DE VRIES, R.C.C. WEGMAN and A.W.M. HOFSTEE (1982) - Analysis of PCBs in sediments by glass capillary gas chromatography. Chemosphere, 11 (2), 165-174.
- KOHLER, A., U. HARMS and B. LUCKAS (1986) - Accumulation of organochlorines and mercury in flounder - an approach to pollution assessments. Helgoländer meeresunters, 40, 431-440.
- LUCKAS, B. and U. HARMS (1986) - Characteristic level of chlorinated hydrocarbons and trace metals in fish from coastal waters of North and Baltic sea. Int. J. Env. Anal. Chem.
- MARCHAND, M. (1983) - Dosage des pesticides, et PCB dans l'eau, les sédiments et les organismes marins par chromatographie gazeuse. In : Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin. CNEXO.
- MARCHAND, M., J.C. CAPRAIS, M.A. COSSON-MANNEVY et P. MORINIERE (1983) - Apports et distribution des résidus organochlorés à haut poids moléculaire dans la rade de Brest. Oceanol. Acta, 6 (3), 269-282.
- MARCHAND, M. et J.C. CAPRAIS (1985) - Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in coastal waters of the English Channel and the North Sea. Mar. Poll. Bull., 16 (2), 78-81.

- MARCHAND, M. (1985) - Processus géochimiques d'apports et de distribution des polluants organiques dans l'environnement marin. Thèse Doct. es Sciences, Univ. P. et M. Curie, Paris VI.
- MARCHAND, M. (1988) - Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in coastal waters of the Western Mediterranean Sea. Mar. Env. Res. (in press).
- MICHEL, P. et A. ABARNOU (1983) - Pollution marine par les composés organiques de synthèse. Acad. de Med. Bull., 5 (167), 35-42.
- MOUVET, C. et coll. (1986) - Dosages de PCB et de métaux lourds dans les mousses aquatiques de la Seine entre Melun et Port Jérôme. Lab. Ecologie, Université de Metz, Agence Financière de Bassin Seine-Normandie.
- RAPAPORT, R.A. et S.J. EISENREICH (1984) - Chromatographic determination of octanol-water partition coefficients for 58 PCB congeners. Environ. Sc. Technol., 18, 163-170.
- SALOMON, J.C. et G.P. ALLEN (1983) - Rôle sédimentologique de la marée dans les estuaires à fort marnage. Compagnie Française des Pétroles, Notes et Mémoires n° 18, 35-44.
- THOMAS, R.L., J.P. VERNET et R. FRANK (1984) - DDT, PCBs and HCB in the sediments of Lake Geneva and the upper Rhône River. Environ. Geol., vol 5, n° 3, 103-113.
- VAN ZOEST, R. and G. Th. M. VAN ECK (1986) - The behaviour of PCBs in the Scheldt estuary. Dienst Getyewateren, Po Box 8039, Middelburg, NL (com. pers.).

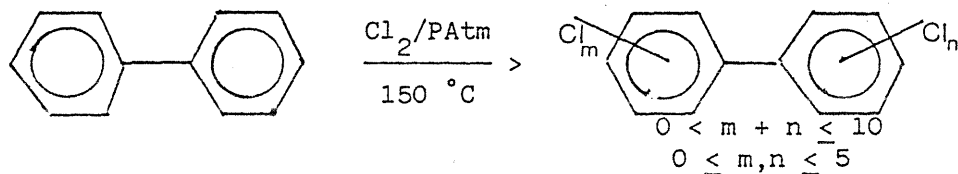
ANNEXE I :

LA QUANTIFICATION DES PCB

Le problème de la quantification des PCB, qui tient à la diversité des composés identifiés, s'est posé avec l'utilisation de plus en plus répandue de la chromatographie sur colonnes capillaires pour ce type d'analyses. Cette annexe a pour objet de faire le point sur ces difficultés et sur les solutions envisagées pour y remédier, solutions qui prennent en compte les récents développements dans le domaine de l'analyse de ces composés et les dernières directives visant l'amélioration de la qualité des mesures.

I. MODE DE PRODUCTION ET NATURE DES PCB

La synthèse des PCB par chloration du biphenyle selon la réaction :



produit un mélange. La composition de ces mélanges varie avec le degré d'avancement de la réaction de fabrication et le mode de raffinage éventuel. Ces produits techniques, possédant en moyenne 3, 4, 5 ou 6 atomes de chlore par molécule, sont désignés par leur nom de marque auquel est associé un nombre correspondant au taux de chlore moyen dans la molécule. Par exemple, les produits Aroclor 1254, Phénochlor DP₅... désignent des produits sensiblement équivalents contenant 54 % de chlore ou 5 atomes de chlore par molécule en moyenne. Ces produits sont des mélanges et n'ont donc pas à proprement parlé de propriétés physico-chimiques bien définies. Ces grandeurs caractéristiques (solubilité, viscosité, point de fusion...) répondent à des spécifications techniques précises adaptées à des utilisations particulières et déterminées par le taux de chloration.

En fait, la réaction de synthèse des PCB peut théoriquement conduire à la formation de 209 congénères distincts, produits par la même réaction (tableau I). En raison du caractère orienté de la réaction de

Tableau I :

Nomenclature systématique des PCB
(BALLSCHMITER et ZELL, 1980).

| No. | Structure | No. | Structure | No. | Structure | No. | Structure |
|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|
| | Monochlorobiphenyls | | Tetrachlorobiphenyls | | Pentachlorobiphenyls | | Hexachlorobiphenyls |
| 1 | 2 | 52 | 2,2',5,5' | 105 | 2,3,3',4,4' | 161 | 2,3,3',4,5',6 |
| 2 | 3 | 53 | 2,2',5,6' | 106 | 2,3,3',4,5 | 162 | 2,3,3',4',5,5' |
| 3 | 4 | 54 | 2,2',6,6' | 107 | 2,3,3',4',5 | 163 | 2,3,3',4',5,6 |
| | | 55 | 2,3,3',4 | 108 | 2,3,3',4,5' | 164 | 2,3,3',4',5',6 |
| | Dichlorobiphenyls | 56 | 2,3,3',4' | 109 | 2,3,3',4,6 | 165 | 2,3,3',5,5',6 |
| 4 | 2,2' | 57 | 2,3,3',5 | 110 | 2,3,3',4',6 | 166 | 2,3,4,4',5,6 |
| 5 | 2,3 | 58 | 2,3,3',5' | 111 | 2,3,3',5,5' | 167 | 2,3',4,4',5,5' |
| 6 | 2,3' | 59 | 2,3,3',6 | 112 | 2,3,3',5,6 | 168 | 2,3',4,4',5',6 |
| 7 | 2,4 | 60 | 2,3,4,4' | 113 | 2,3,3',5',6 | 169 | 3,3',4,4',5,5' |
| 8 | 2,4' | 61 | 2,3,4,5 | 114 | 2,3,4,4',5 | | |
| 9 | 2,5 | 62 | 2,3,4,6 | 115 | 2,3,4,4',6 | | Heptachlorobiphenyls |
| 10 | 2,6 | 63 | 2,3,4',5 | 116 | 2,3,4,5,6 | 170 | 2,2',3,3',4,4',5 |
| 11 | 3,3' | 64 | 2,3,4',6 | 117 | 2,3,4',5,6 | 171 | 2,2',3,3',4,4',6 |
| 12 | 3,4 | 65 | 2,3,5,6 | 118 | 2,3',4,4',5 | 172 | 2,2',3,3',4,5,5' |
| 13 | 3,4' | 66 | 2,3',4,4' | 119 | 2,3',4,4',6 | 173 | 2,2',3,3',4,5,6 |
| 14 | 3,5 | 67 | 2,3',4,5 | 120 | 2,3',4,5,5' | 174 | 2,2',3,3',4,5,5' |
| 15 | 4,4' | 68 | 2,3',4,5' | 121 | 2,3',4,5',6 | 175 | 2,2',3,3',4,5',6 |
| | | 69 | 2,3',4,6 | 122 | 2',3,3',4,5 | 176 | 2,2',3,3',4,6,6' |
| | Trichlorobiphenyls | 70 | 2,3',4',5 | 123 | 2',3,4,4',5' | 177 | 2,2',3,3',4',5,6 |
| 16 | 2,2',3 | 71 | 2,3',4',6 | 124 | 2',3,4,5,5' | 178 | 2,2',3,3',5,5',6 |
| 17 | 2,2',4 | 72 | 2,3',5,5' | 125 | 2',3,4,5,6' | 179 | 2,2',3,3',5,6,6' |
| 18 | 2,2',5 | 73 | 2,3',5',6 | 126 | 3,3',4,4',5 | 180 | 2,2',3,4,4',5,5' |
| 19 | 2,2',6 | 74 | 2,4,4',5 | 127 | 3,3',4,5,5' | 181 | 2,2',3,4,4',5,6 |
| 20 | 2,3,3' | 75 | 2,4,4',6 | | | 182 | 2,2',3,4,4',5,6' |
| 21 | 2,3,4 | 76 | 2',3,4,5 | | Hexachlorobiphenyls | 183 | 2,2',3,4,4',5',6 |
| 22 | 2,3,4' | 77 | 3,3',4,4' | 128 | 2,2',3,3',4,4' | 184 | 2,2',3,4,4',6,6' |
| 23 | 2,3,5 | 78 | 3,3',4,5 | 129 | 2,2',3,3',4,5 | 185 | 2,2',3,4,5,5',6 |
| 24 | 2,3,6 | 79 | 3,3',4,5' | 130 | 2,2',3,3',4,5' | 186 | 2,2',3,4,5,6,6' |
| 25 | 2,3',4 | 80 | 3,3',5,5' | 131 | 2,2',3,3',4,6 | 187 | 2,2',3,4',5,5',6 |
| 26 | 2,3',5 | 81 | 3,4,4',5 | 132 | 2,2',3,3',4,6' | 188 | 2,2',3,4',5,6,6' |
| 27 | 2,3',6 | | | 133 | 2,2',3,3',5,5' | 189 | 2,3,3',4,4',5,5' |
| 28 | 2,4,4' | | Pentachlorobiphenyls | 134 | 2,2',3,3',5,6 | 190 | 2,3,3',4,4',5,6 |
| 29 | 2,4,5 | 82 | 2,2',3,3',4 | 135 | 2,2',3,3',5,6' | 191 | 2,3,3',4,4',5',6 |
| 30 | 2,4,6 | 83 | 2,2',3,3',5 | 136 | 2,2',3,3',6,6' | 192 | 2,3,3',4,5,5',6 |
| 31 | 2,4',5 | 84 | 2,2',3,3',6 | 137 | 2,2',3,4,4',5 | 193 | 2,3,3',4',5,5',6 |
| 32 | 2,4',6 | 85 | 2,2',3,4,4' | 138 | 2,2',3,4,4',5' | | |
| 33 | 2',3,4 | 86 | 2,2',3,4,5 | 139 | 2,2',3,4,4',6 | | Octachlorobiphenyls |
| 34 | 2',3,5 | 87 | 2,2',3,4,5' | 140 | 2,2',3,4,4',6' | 194 | 2,2',3,3',4,4',5,5' |
| 35 | 3,3',4 | 88 | 2,2',3,4,6 | 141 | 2,2',3,4,5,5' | 195 | 2,2',3,3',4,4',5,6 |
| 36 | 3,3',5 | 89 | 2,2',3,4,6' | 142 | 2,2',3,4,5,6 | 196 | 2,2',3,3',4,4',5',6 |
| 37 | 3,4,4' | 90 | 2,2',3,4',5 | 143 | 2,2',3,4,5,6' | 197 | 2,2',3,3',4,4',6,6' |
| 38 | 3,4,5 | 91 | 2,2',3,4',6 | 144 | 2,2',3,4,5',6 | 198 | 2,2',3,3',4,5,5',6 |
| 39 | 3,4',5 | 92 | 2,2',3,5,5' | 145 | 2,2',3,4,6,6' | 199 | 2,2',3,3',4,5,6,6' |
| | | 93 | 2,2',3,5,6 | 146 | 2,2',3,4',5,5' | 200 | 2,2',3,3',4,5',6,6' |
| | Tetrachlorobiphenyls | 94 | 2,2',3,5,6' | 147 | 2,2',3,4',5,6 | 201 | 2,2',3,3',4',5,5',6 |
| 40 | 2,2',3,3' | 95 | 2,2',3,5',6 | 148 | 2,2',3,4',5,6' | 202 | 2,2',3,3',5,5',6,6' |
| 41 | 2,2',3,4 | 96 | 2,2',3,6,6' | 149 | 2,2',3,4',5',6 | 203 | 2,2',3,4,4',5,5',6 |
| 42 | 2,2',3,4' | 97 | 2,2',3',4,5 | 150 | 2,2',3,4',6,6' | 204 | 2,2',3,4,4',5,6,6' |
| 43 | 2,2',3,5 | 98 | 2,2',3',4,6 | 151 | 2,2',3,5,5',6 | 205 | 2,3,3',4,4',5,5',6 |
| 44 | 2,2',3,5' | 99 | 2,2',4,4',5 | 152 | 2,2',3,5,6,6' | | |
| 45 | 2,2',3,6 | 100 | 2,2',4,4',6 | 153 | 2,2',4,4',5,5' | | Nonachlorobiphenyls |
| 46 | 2,2',3,6' | 101 | 2,2',4,5,5' | 154 | 2,2',4,4',5,6' | 206 | 2,2',3,3',4,4',5,5',6 |
| 47 | 2,2',4,4' | 102 | 2,2',4,5,6' | 155 | 2,2',4,4',6,6' | 207 | 2,2',3,3',4,4',5,6,6' |
| 48 | 2,2',4,5 | 103 | 2,2',4,5',6 | 156 | 2,3,3',4,4',5 | 208 | 2,2',3,3',4,5,5',6,6' |
| 49 | 2,2',4,5' | 104 | 2,2',4,6,6' | 157 | 2,3,3',4,4',5' | | |
| 50 | 2,2',4,6 | | | 158 | 2,3,3',4,4',6 | | Decachlorobiphenyl |
| 51 | 2,2',4,6' | | | 159 | 2,3,3',4,5,5' | 209 | 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' |
| | | | | 160 | 2,3,3',4,5,6 | | |

substitution (positions en ortho ou en para privilégiées) et de l'encombrement stérique ayant pour effet de favoriser les structures symétriques, tous les composés ne sont pas représentés. Dans les mélanges techniques, près d'une centaine de composés existe de façon prépondérante. Le schéma réactionnel de substitution (fig. 1) met en évidence les demi-structures majoritaires : 25- ; 24- ; 34- ; 245- ; 234- ; 2 345-.

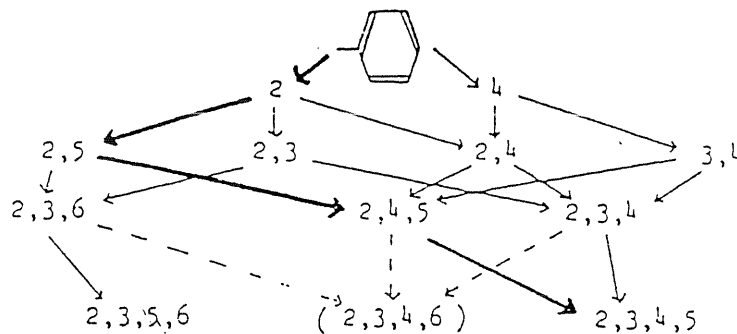


Figure 1 :

Schéma de substitution.

Le point important à souligner est que ces différents congénères, qui constituent la famille des PCB, se comportent en solutions extrêmement diluées, chacun isolément comme un constituant pur. Le nombre et la position des atomes de chlore sur le "squelette biphényle" modifient les propriétés physico-chimiques fondamentales de ces constituants, et donc le comportement de ces substances dans l'environnement. Il s'ensuit que, les mécanismes de distribution, de transport et de transformation des contaminants vont opérer une sélection parmi ces congénères, se traduisant par une modification des empreintes de PCB selon la nature et la provenance du matériel étudié.

II. ANALYSE DES PCB

Les PCB sont le plus souvent analysés par chromatographie en phase gazeuse et détection par capture d'électrons. Le signal obtenu (chromatogramme) comprend un nombre plus ou moins important de pics dont le temps de rétention caractérise la nature du(des) composé(s) et la hauteur (aire) la quantité de ces composés dans l'extrait étudié. L'objectif est de connaître la composition détaillée du mélange ce qui nécessite l'amélioration de la résolution des systèmes analytiques.

Jusqu'à ces dernières années (1980-1982 environ), les analyses de PCB ont le plus souvent été réalisées sur colonnes remplies. La nature et les intensités des interactions entre les solutés entraînés par le gaz vecteur et la phase stationnaire de la colonne ont pour effet de retarder sélectivement les constituants du mélange au cours de leur parcours dans la colonne. Les chromatogrammes de mélanges techniques ainsi obtenus (fig. 2 a) présentent un nombre relativement restreint de pics, correspondant chacun à des ensembles de composés. Dans les produits provenant de l'environnement, on retrouve les profils de PCB comparables à ceux des mélanges techniques auxquels peuvent se surimposer d'autres pics produits par des composés naturels ou d'autres contaminants. La qualité des mesures est améliorée par les traitements de purification des extraits, de séparation en groupe de composés et de confirmation de la nature chimique des résidus. Ces étapes rendent l'analyse des PCB longue et délicate, et dans le meilleur des cas, ne permettent de conclure qu'à la similitude partielle des profils de contaminants avec ceux de mélanges techniques.

Les progrès dans le domaine de la mesure des PCB sont liés à ceux de la chromatographie sur colonnes capillaires. La séparation des constituants du mélange se fait, dans ce cas, dans un capillaire creux (longueur : généralement entre 10 et 50 mètres, diamètre intérieure : 0,2 à 0,5 mm) dont la paroi interne est recouverte d'un film constituant la phase stationnaire choisie pour optimiser la séparation. Les développements de la technologie des colonnes, de l'appareillage chromatographique et des techniques associées tels que : remplacement des colonnes en verre par celles en silice fondue, nouvelles techniques de dépôt des phases (phases greffées), amélioration des modes d'injection, miniaturisation des détecteurs, automatisation de l'analyse chromatographique, gestion informatisée des données, ont largement contribué à l'amélioration de la qualité des analyses de PCB. La figure 2 illustre le progrès réalisé en utilisant les colonnes capillaires.

L'apport important de la chromatographie sur colonnes capillaires est constitué par l'amélioration de la résolution permettant l'analyse des PCB par congénères.

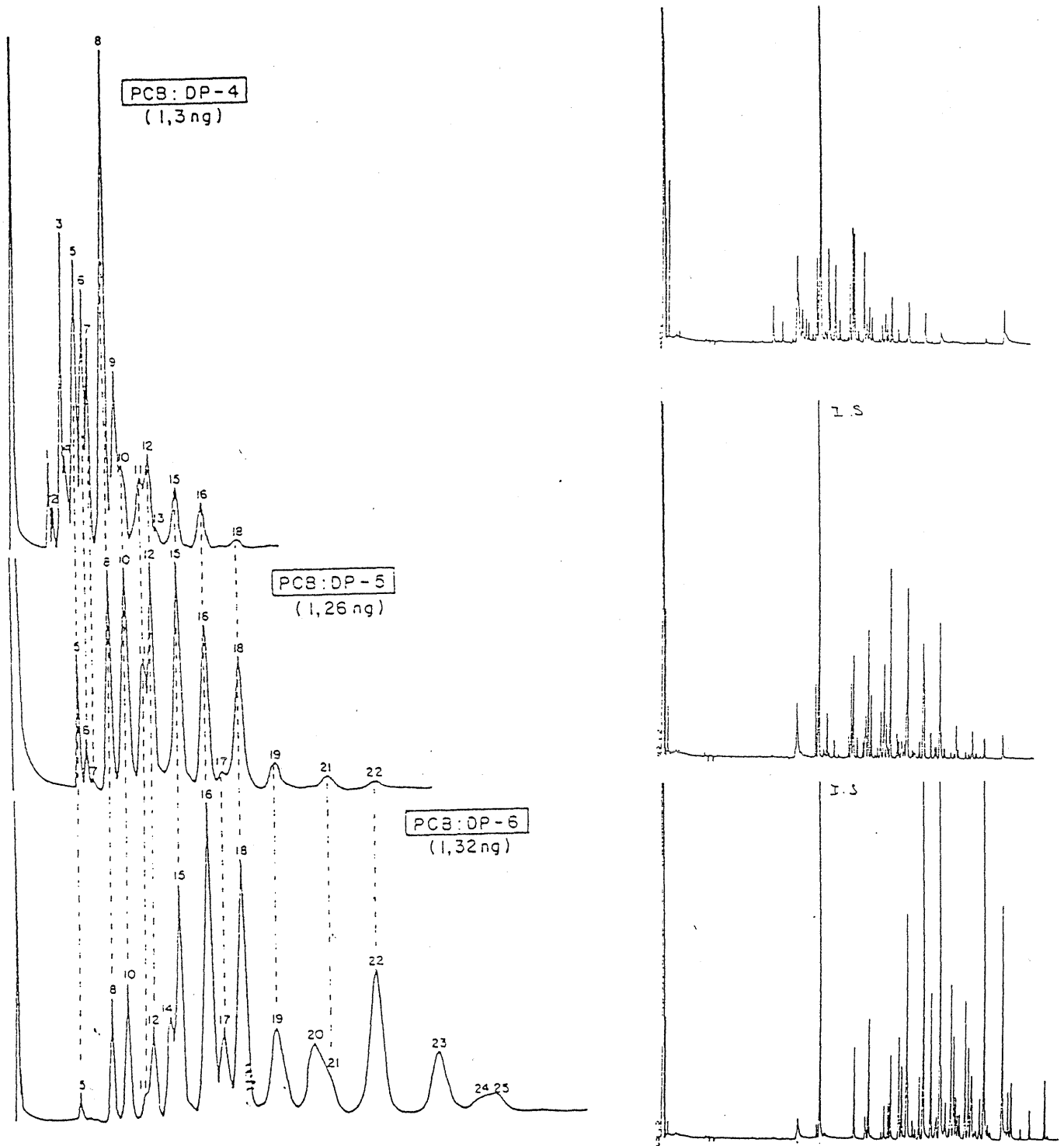


Figure 2 :

Chromatogrammes PCB, mélanges techniques de PCB.

- a) Colonnes remplies.
- b) Colonnes capillaires.

L'identification des composés, désignés par leur nomenclature systématique, a été entreprise par différents auteurs suivant les techniques disponibles. Sans prétendre être exhaustif, nous citerons selon l'ordre chronologique, quelques contributions importantes dans ce domaine.

En 1971, SISSONS et WELTI identifient des PCB présents dans les mélanges techniques après fractionnement par chromatographie liquide sur colonne d'alumine, analyse par chromatographie en phase gazeuse et confirmation de structure par spectrométrie de masse et résonance magnétique nucléaire. Ces auteurs parviennent à séparer près de 70 pics distincts dans le mélange technique d'Aroclor 1254 après une analyse par chromatographie en phase gazeuse qui dure près de 7 heures (15 heures pour l'analyse de l'Aroclor 1260). Leurs travaux confirment la possibilité de prédire le temps de rétention d'un composé par addition des indices de rétention de chacune de ses demi-structures.

En 1974, SCHULTE et ACKER apparaissent comme les précurseurs de l'analyse des PCB par chromatographie sur colonnes capillaires.

La même année, JENSEN et SUNDSTROM proposent une identification des principaux PCB dans les mélanges techniques et des tissus gras d'origine humaine. Ils établissent les règles structurales du métabolisme des chlorobiphényles, règles qui permettront l'identification des PCB dans les produits provenant de l'environnement.

En 1980, BALLSCHMITER et ZELL présentent des chromatogrammes de mélanges techniques où les différents congénères apparaissent sous leur dénomination systématique.

En 1983, DUINKER et HILLEBRAND d'une part, TUINSTRA et TRAAG d'autre part, publient la composition par congénères des mélanges techniques. Ces travaux soulignent l'incertitude de la composition de ces formulations commerciales et mettent en évidence la difficulté d'identifier les constituants mineurs.

L'année suivante, MULLIN et al. (1984) publient les modes de synthèse et les propriétés structurales des 209 congénères de PCB.

Récemment, BALLSCHMITER et al. (1987) réévaluent l'ensemble des informations sur l'identification pour présenter les chromatogrammes détaillés des PCB dans les mélanges techniques et les produits provenant de l'environnement, notamment dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures, caractérisées par la présence de nombreux congénères.

Tout dernièrement, DUINKER et al. (1988) ont présenté les dernières innovations en matière d'analyses de PCB. Le recours à la chromatographie multidimensionnelle à haute résolution (couplage de colonnes de polarité différente) permet la résolution de groupements encore mal résolus par les techniques habituelles. Les auteurs sont conduits à remettre partiellement en cause le choix des congénères admis par différents groupes de travail et proposent une liste de composés selon eux mieux appropriés à la quantification des PCB.

Il apparaît ainsi qu'actuellement on est en mesure d'identifier la quasi totalité des PCB susceptibles d'être présents dans l'environnement (entre 120 et 150 congénères distincts).

La chromatographie sur colonnes capillaires permet l'identification des différents congénères de PCB et pose le problème de leur quantification.

III. LA QUANTIFICATION DES PCB EN EQUIVALENT DE MELANGE TECHNIQUE

III.1. Le principe

La difficulté rencontrée pour exprimer les concentrations en PCB s'explique par le fait qu'on se trouve en présence d'un mélange plus ou moins bien résolu que l'on doit quantifier. Les méthodes de quantification se classent en deux catégories : les méthodes par quantification d'un composé unique obtenu après transformation chimique, les méthodes par comparaison de l'empreinte des PCB et expression en mélange technique.

DE KOK (1983) a évalué les techniques de quantification après perchloration (PCB --> décachlorobiphényle) ou déchloration (PCB --> biphényle). Ces méthodes donnent généralement des résultats éloignés de ceux obtenus par la méthode par comparaison des profils, elles sont sujettes à des interférences et ne donnent aucune information sur la nature des PCB. Elles restent très peu utilisées dans le domaine de l'environnement et sont davantage considérées comme des méthodes de confirmation.

Les méthodes par comparaison des profils ont été les plus utilisées jusqu'à maintenant. Elles consistent à prendre comme référence le mélange technique produisant le chromatogramme le plus voisin de celui obtenu avec l'extrait étudié. Ensuite de quoi, on choisit un certain nombre de pics pour lesquels on effectue la somme des hauteurs (ou des aires). En procédant de la même façon pour les mélanges techniques de référence, on obtient une équivalence entre la somme des hauteurs et concentration en mélange technique. La concentration s'exprime en équivalent de mélange technique que l'on spécifie, par exemple : concentration en PCB de 580 µg/kg exprimée en équivalent d'Aroclor 1254. L'exactitude des mesures s'améliore d'autant plus que les profils dans les mélanges techniques sont plus proches de ceux dans les produits étudiés. La qualité des mesures est augmentée par des traitements préalables de l'échantillon suivant des protocoles délicats : purification des extraits, séparation en groupe, élimination des interférences, confirmation chimique des résidus. Le nombre et le choix des pics pris pour effectuer l'étalonnage est de nature à influencer sur le résultat de la mesure. L'analyse des PCB a fait l'objet de nombreux exercices d'intercomparaisons. A titre d'exemple, les résultats d'un exercice conduit par le CIEM (MUSIAL et UTHE, 1983) rassemblant 23 laboratoires ont montré que les concentrations en PCB dans une huile de poisson variaient dans la gamme 0,8-2,1 mg/kg Aroclor 1254 (CV % = 30 - 50 %). En fait, ce mode de quantification en équivalent de mélange technique, malgré ses imperfections telles qu'une incertitude importante et une perte d'information d'ordre qualitatif, est de loin le plus utilisé, y compris depuis l'utilisation des colonnes capillaires.

III.2. Les limites de la quantification en équivalent de mélange technique

Dès le début de l'utilisation de colonnes capillaires dans le domaine de l'analyse des PCB, DUINKER et al. (1980) ont démontré que les colonnes remplies ne pouvaient permettre d'obtenir une information détaillée de la composition des PCB. Le pouvoir de séparation obtenu par ces nouvelles colonnes chromatographiques a révélé que les PCB étaient représentés par près d'une centaine de composés ; que dans les produits environnementaux, l'empreinte des PCB pouvaient être très différente de celle des mélanges techniques pris comme référence pour la quantification et que de plus cette empreinte de PCB pouvait varier d'un compartiment à l'autre. L'incertitude sur la mesure, exprimée en équivalent technique, est d'autant plus importante que l'empreinte des PCB diffère de celle des produits de référence. C'est particulièrement évident dans le cas de matériel biologique provenant d'organismes supérieurs (oiseaux, mammifères) où les composés fortement chlorés sont amplifiés, ce qui conduit à une surestimation de la quantification en termes d'équivalent de mélanges techniques.

Les limites de ce mode de quantification apparaissent ainsi doublement. D'une part, la réduction des nombreuses données contenues dans un chromatogramme à une seule grandeur fait perdre l'information qualitative sur la contamination, ce qui apparaît en contradiction avec les efforts développés pour augmenter la résolution des systèmes chromatographiques. D'autre part, l'expression de la mesure en équivalent de mélange technique peut, dans certains cas, introduire une erreur importante s'il n'y a pas préalablement une vérification de la similitude de la composition. Simultanément à cette prise de conscience des difficultés de la quantification des PCB, un autre facteur a contribué au délaissement du mode d'expression des PCB en équivalent de mélanges techniques. Il concerne l'évolution des travaux en matière de pollution qui s'est traduite par une diminution des études de niveaux en faveur de celles consacrées à la distribution et à la transformation de ces polluants dans les différents compartiments de l'environnement. L'évaluation de ces processus régis, nous l'avons vu, par des lois physico-chimiques applicables à des constituants purs à l'état de traces devenait possible grâce au pouvoir de séparation des colonnes capillaires. Dans ce contexte, la quantification par congénère trouvait toute sa justification et allait redonner un regain d'intérêt aux études consacrées aux PCB, en matière de définition des niveaux de présence, mais plus encore dans les travaux sur le comportement et les effets de ces substances dans l'environnement.

IV. LA QUANTIFICATION DES PCB PAR CONGENERES ET LE CHOIX DES COMPOSES DE REFERENCE

Compte tenu de la résolution des PCB permise par l'utilisation de la chromatographie sur colonnes capillaires, on peut, dans la plupart des cas, surtout pour les composés majoritaires, admettre qu'à chaque pic du chromatogramme correspond un composé (malgré quelques groupements, paires ou triplets, de composés non résolus). Dans ces conditions, la quantification se fait de la manière classique, composé par composé, en ayant recours à des solutions d'étalonnage. Dans son principe, cette méthode est plus exacte car il s'agit effectivement de concentrations de composés présents dans l'extrait étudié. Le problème à résoudre concerne la disponibilité des congénères à l'état pur nécessaires à la réalisation des solutions étalons et le choix des composés à prendre en compte pour exprimer la contamination par les PCB.

La plupart des congénères ne sont pas disponibles commercialement ou, lorsqu'ils existent, leur prix très élevé (environ 1 000 F pour 10 mg chaque) rend prohibitif l'acquisition de tous les composés. Leur fabrication selon des modes de synthèse délicats (MULLINS *et al.*, 1984), leur purification et leur certification ne peut pas être envisagée de façon systématique.

Pour pallier cette difficulté, certains auteurs (BOE et EGAAS, 1979 ; SCHULTE et MALISH, 1983) ont proposé l'estimation des facteurs de réponse des composés individuels en détection par capture d'électrons (ECD) à partir des facteurs de réponse relatifs en détection par ionisation de flamme (FID), (FID, réponse proportionnelle à la concentration en carbone ; ECD, réponse variable avec le nombre et la position relative des atomes de chlore). De tels travaux sont difficilement transposables d'un laboratoire à un autre.

Le Centre National de la Recherche Canadien propose un ensemble de quatre ampoules contenant en solution 51 congénères à des concentrations comprises entre 1,2 µg/ml et 139 µg/ml permettant l'identification (GC-MS) et la quantification (GC-ECD) de ces composés.

Une autre difficulté réside dans le grand nombre de composés à analyser qui se prête assez mal à une bonne utilisation de cette information.

Le Bureau de Référence de la Communauté (BCR), dont le but est l'amélioration de la qualité des mesures à l'intérieur des pays membres, s'est préoccupé du problème de l'analyse des PCB. Le groupe de travail constitué à cet effet s'est prononcé dès 1982 pour l'analyse des PCB par congénères et a proposé une liste limitée à 7 congénères à analyser en priorité. Ces 7 composés, il s'agit selon la nomenclature usuelle (tableau I) des composés 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180, sont considérés comme des "composés indicateurs" de contamination par les PCB. Les critères retenus pour ce choix étaient que ces congénères devaient :

- être facilement mesurés c'est-à-dire être bien séparés et quantifiés par les méthodes analytiques communément utilisables (chromatographie gaz + détection par capture d'électrons),

- décrire l'ensemble de la gamme des composés susceptibles d'être présents (taux de chlore distinct, entre 3 et 7 atomes de chlore par molécule),

- être des congénères majoritaires dans les mélanges techniques et les produits provenant de l'environnement,

- représenter des structures connues pour leur toxicité.

Les exercices d'intercomparaison conduits par le groupe de travail du BCR, où il s'agissait d'analyser des PCB dans une huile de poisson (anguille), ont montré que le coefficient de variation interlaboratoire (15 participants) variait entre 11 et 24 % selon les sept congénères présents à des niveaux compris entre 0,04 et 0,3 mg/kg. De meilleurs résultats ont pu être obtenus en analysant des composés parfaitement séparés (n° 101, 138, 153 et 180), le coefficient de variation est de l'ordre de 11-15 % (TUINSTRA et al., 1985). Ces résultats mettent en évidence une amélioration de la qualité des mesures notamment si on les compare à des exercices précédents (MUSIAL et UTHE, 1983).

Lors de sa réunion de février 1985, le Groupe de Travail en Chimie Marine du CIEM (Conseil International pour l'Exploration de la Mer) a également préconisé la quantification des PCB par congénères. La liste des 7 congénères (liste BCR), à analyser en priorité, a été complétée par une seconde liste de composés (18, 31, 44, 66/95, 110, 149, 187, 170).

En France, aucune directive précise n'existe sur le mode de quantification des PCB. En matière d'analyse dans les boues de dragage, le Ministère de l'Environnement (réf. 549/DPP/SE-QE/JMM-JC) a repris les directives émises par le "Groupe Conjoint de Contrôle et de la Surveillance Continue" souhaitant voir les deux listes de congénères prises en compte pour la quantification des PCB, tout en faisant état des difficultés pour obtenir des données analytiques comparables entre les laboratoires. Cette situation est préjudiciable à une bonne utilisation des données analytiques sur les niveaux de contamination en matière de lutte contre la pollution.

V. CONCLUSION

L'utilisation de plus en plus répandue de la chromatographie sur colonnes capillaires pour l'analyse des PCB a contribué, par une sensibilité et une résolution accrues, à l'amélioration de la qualité de la mesure de ces contaminants. L'accord sur le choix de la méthode de quantification, et plus encore celui des congénères à prendre en compte, reste difficile à réaliser. Le problème se situe à différents niveaux selon les objectifs des analyses.

L'approche scientifique, visant la connaissance des processus de contamination, préconisera la quantification par congénères et leur choix s'imposera par les objectifs de l'étude. Celui-ci pourra être celui des composés majoritaires (conditions de concentration) dans une étude sur la présence et le comportement de ces contaminants dans l'environnement. Il pourra être celui de composés présumés les plus toxiques (conditions de concentration et conditions structurales) si on s'intéresse à l'évaluation des effets, ou celui de composés dégradables (conditions structurales) si on s'intéresse au métabolisme des PCB.

En matière de détermination des niveaux de présence, la quantification par congénères et leur choix deviennent impératifs. Les données obtenues sont utilisées le plus souvent dans le cadre de travaux de surveillance ou d'expertise, et sont échangées entre laboratoires ou organismes. Pour ne pas donner lieu à de mauvaises interprétations ou à d'interminables querelles d'experts, il est souhaitable d'avoir un accord

préalable sur le protocole analytique. C'est dans ce sens que le BCR a proposé une liste des 7 congénères et entamé la certification de matériaux de référence pour améliorer la qualité des mesures. Notons qu'aux Pays-Bas, cette liste de 7 congénères sert déjà de base de réglementation sur la qualité des produits alimentaires (TUINSTRA, 1983).

Cette approche par congénères présente cependant des difficultés pour certaines tâches liées à la "gestion de la pollution" telles que le bilan des apports de contaminants ou l'évaluation de quantités de PCB à détruire. Il devient évident que dans ce cas, et compte tenu de l'expérience, on préfère parler en termes de mélange technique. Toutefois, cette grandeur, expression de la contamination globale en PCB, ne peut pas toujours être systématiquement calculée avec une précision acceptable ou être déduite de la somme des concentrations d'un nombre limité de congénères.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BALLSCHMITER, K.H. and M. ZELL (1980) - Analysis of PCB by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor and clophen PCB mixtures. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 302, 20-31.

BALLSCHMITER, K., W. SCHAFFER and H. BUCHERT (1987) - Isomer-specific identification of PCB congeners in technical mixtures and environmental samples by HRGC-ECD and HRGC-MSD. *Fresenius Z. Analytische Chem.*

BOE, B. and E. EGAAS (1979) - Qualitative and quantitative analyses of PCB by gas liquid chromatography. *J. of Chromatogr.*, 180, 127-132.

DUINKER, J.C., M.T.J. HILLEBRAND, K.H. PALMORK et S. WILHELMSSEN (1980) - An evaluation of existing methods for quantification of PCB in environmental samples and suggestions for an improved method based on measurement of individual components. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 25, 956-964.

- DUINKER J.C. and M.T.J. HILLEBRAND (1983) - Characterization of PCB components in Clophen formulations by capillary GC-MS and GC-ECD techniques. Environ. Sci. Technol., 17, 449-456.
- DUINKER J.C., D.E. SCHULTZ, G. PETRICK (1988) - Selection of chlorinated biphenyl congeners for analysis in environmental samples. Mar. Pollut. Bull., 19 : 19-25.
- JENSEN S. and G. SUNDSTROM (1974) - Structures and levels of most chloro-biphenyls in two technical PCB products and in human adipose tissue. Ambio, 3 (2), 70-76.
- KERKHOFF M., A. de VRIES, P. OTTE and J. de BOER (1983) - PCB onderzoek in rode aal wit Nederlandse wateren (1981-1982). RIVO, Rap. CA 83-07.
- MULLIN M.D., C.M. POCHINI, S. Mc CRINDLE, M. ROMKES, S.H. SAFE and L.M. SAFE (1984) - High resolution PCB analysis : synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. Environ. Sci. Technol., 18, 468-476.
- MUSIAL C.J. and J.F. UTHE (1983) - Interlaboratory calibration results of PCB analyses in herring. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 66 (1), 22-31.
- SISSONS D. and D. WELTI (1971) - Structural identification of PCB in commercial mixtures by gas-liquid chromatography, nuclear magnetic resonance and mass spectrometry. J. Chromatogr., 60, 15-32.
- SCHULTE E. and R. MALISCH (1984) - Calculation of the real PCB content in environmental samples : II. Gas chromatographic determination of the PCB concentration in human milk and butter. Fresenius Z. Anal. Chem., 319, 54-59.
- TUINSTRA L.G.M.Th. and W.A. TRAAG (1983) - Capillary gas chromatographic. Mass spectrometric determination of individual chlorobiphenyls in technical Aroclors. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 66 (3), 708-717.

TUINSTRA L.G.M.Th., J.J.M. DRIESSEN, H.H. KEUKENS, T.J. VAN MUNSTEREN, A.H. ROOS and W.A. TRAAG (1983) - Quantitative determination of specified chlorobiphenyls in fish with capillary gas chromatography and its use for tolerance purposes. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 14, 147-157.

TUINSTRA L.G.M.Th., A.H. ROOS, B. GRIEPINK and D.E. WELLS (1985) - Inter-laboratory studies of the determination of selected chlorobiphenyl congeners with capillary gas chromatography using splitless and on column injection techniques. J. HRC and CC, 8, 475-479.

ANNEXE II :

RESULTATS BRUTS
DANS L'EAU ET LES SEDIMENTS

RADIALE ESTUAIRE SEINE JUILLET 1985

| STA | CB28 | CB52 | CB101 | CB118 | CB153 | CB138 | CB180 | CB194 | PCB |
|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 701 | 2784 | 604 | 1402 | 453 | 542 | 1010 | 220 | 186 | 12.5 |
| 702 | 485 | 104 | 600 | 404 | 805 | 1821 | 536 | 185 | 9.8 |
| 704 | 0 | 423 | 139 | 721 | 592 | 2238 | 485 | 186 | 13.5 |
| 705 | 363 | 562 | 770 | 360 | 663 | 750 | 315 | 91 | 9.7 |
| 706 | 6937 | 903 | 1567 | 879 | 1450 | 1889 | 726 | 233 | 21.3 |
| 707 | 2405 | 624 | 786 | 447 | 494 | 609 | 194 | 79 | 20.0 |
| 708 | 606 | 1550 | 872 | 425 | 800 | 1248 | 420 | 160 | 14.8 |
| 709 | 5945 | 2326 | 1658 | 1321 | 1203 | 1319 | 604 | 258 | 19.1 |

| STA | SAL | MES | D |
|-----|-------|------|--------|
| 701 | 31.35 | 13.3 | 11.420 |
| 702 | 30.20 | 61.0 | 9.900 |
| 704 | 19.91 | 39.6 | 10.790 |
| 705 | 12.33 | 33.9 | 17.890 |
| 706 | 6.78 | 30.7 | 11.630 |
| 707 | 1.09 | 33.1 | 20.180 |
| 708 | 0.41 | 15.9 | 17.700 |
| 709 | 0.38 | 21.4 | 19.140 |

CYCLE DE MAREE JUILLET 1985

| STA | CB28 | CB52 | CB101 | CB118 | CB153 | CB138 | CB180 | CB194 | PCB |
|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 500 | 0 | 215 | 288 | 334 | 471 | 610 | 252 | 123 | 4.1 |
| 501 | 0 | 346 | 471 | 1023 | 578 | 786 | 249 | 53 | 6.3 |
| 502 | 0 | 214 | 556 | 489 | 647 | 1016 | 318 | 56 | 6.2 |
| 503 | 0 | 196 | 445 | 457 | 632 | 832 | 348 | 63 | 5.5 |
| 504 | 0 | 467 | 718 | 752 | 1010 | 1400 | 477 | 84 | 9.2 |
| 505 | 0 | 504 | 1127 | 1182 | 1804 | 2197 | 1347 | 241 | 14.4 |
| 506 | 0 | 1646 | 4057 | 2208 | 3159 | 3941 | 1751 | 246 | 28.2 |
| 507 | 0 | 2621 | 4743 | 3983 | 6507 | 7694 | 3709 | 603 | 54.4 |
| 508 | 0 | 1206 | 2490 | 2129 | 3581 | 4128 | 2230 | 377 | 29.0 |
| 509 | 0 | 940 | 1999 | 1860 | 3241 | 3768 | 1883 | 306 | 25.0 |
| 510 | 0 | 520 | 862 | 703 | 1143 | 1431 | 640 | 97 | 10.3 |
| 511 | 0 | 174 | 512 | 378 | 666 | 860 | 357 | 58 | 5.6 |

| STA | SAL | MES | D | HMN |
|-----|-------|-------|--------|------|
| 500 | 28.99 | 10.6 | 38.330 | 915 |
| 501 | 30.23 | 33.6 | 52.860 | 1015 |
| 502 | 30.99 | 14.4 | 66.730 | 1125 |
| 503 | 30.84 | 29.1 | 38.380 | 1325 |
| 504 | 29.51 | 33.1 | 25.030 | 1525 |
| 505 | 28.64 | 47.3 | 25.480 | 1625 |
| 506 | 28.24 | 88.6 | 0.000 | 1655 |
| 507 | 25.09 | 190.5 | 30.660 | 1725 |
| 508 | 26.19 | 130.5 | 0.000 | 1755 |
| 509 | 29.42 | 88.6 | 23.010 | 1820 |
| 510 | 27.23 | 33.0 | 28.880 | 1925 |
| 511 | 23.75 | 17.0 | 54.170 | 2130 |

REMONTEE DE SEINE NOVEMBRE 1985

| STA | CB28 | CB52 | CB101 | CB118 | CB153 | CB138 | CB180 | CB194 | MES | PCB |
|-----|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 801 | 407 | 880 | 1393 | 1123 | 1921 | 1933 | 1091 | 194 | 51.5 | 41.4 |
| 802 | 652 | 1444 | 2121 | 1848 | 3039 | 3267 | 1805 | 303 | 69.1 | 48.0 |
| 803 | 2008 | 4403 | 5626 | 3866 | 7228 | 6755 | 3813 | 634 | 140.0 | 110.0 |
| 804 | 489 | 1104 | 1614 | 1129 | 2100 | 2057 | 1110 | 79 | 18.0 | 32.0 |
| 805 | 11251 | 1933 | 1983 | 1392 | 2932 | 2683 | 2863 | 354 | 16.7 | 47.0 |
| 806 | 1022 | 2043 | 3083 | 1964 | 4874 | 4338 | 3060 | 426 | 18.0 | 70.0 |

PRELEVEMENTS RND FEVRIER 1986

| STA | CB28 | CB52 | CB101 | CB118 | CB153 | CB138 | CB180 | CB194 | PCB |
|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 916 | 2261 | 4065 | 6112 | 4249 | 9916 | 9161 | 6397 | 1210 | 129.3 |
| 912 | 4611 | 2049 | 4132 | 2757 | 5727 | 5653 | 3253 | 693 | 93.2 |
| 913 | 0 | 1585 | 2631 | 1943 | 3800 | 5548 | 2431 | 475 | 36.4 |
| 922 | 1242 | 2740 | 4131 | 2912 | 4905 | 5872 | 3343 | 673 | 79.3 |
| 902 | 441 | 442 | 662 | 497 | 755 | 756 | 411 | 103 | 29.5 |
| 923 | 234 | 683 | 1033 | 710 | 1547 | 1237 | 715 | 218 | 21.5 |
| 924 | 150 | 211 | 468 | 311 | 188 | 737 | 375 | 64 | 9.4 |
| 904 | 184 | 367 | 456 | 307 | 600 | 580 | 446 | 146 | 21.5 |

| STA | SAL | LIND | HMN |
|-----|-------|------|------|
| 916 | 2.90 | 43.0 | 1203 |
| 912 | 6.90 | 43.0 | 1238 |
| 913 | 7.40 | 15.2 | 1254 |
| 922 | 18.00 | 39.1 | 1400 |
| 902 | 31.00 | 13.6 | 1500 |
| 923 | 27.00 | 16.4 | 1530 |
| 924 | 32.00 | 5.2 | 1555 |
| 904 | 31.90 | 6.6 | 1620 |

BAIE DE SEINE FEVRIER 1986

| STA | CB28 | CB52 | CB101 | CB118 | CB153 | CB138 | CB180 | CB194 | PCB |
|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 1 | 32 | 130 | 345 | 64 | 93 | 292 | 213 | 40 | 2.0 |
| 2 | 34 | 74 | 316 | 68 | 95 | 122 | 49 | 17 | 2.7 |
| 3 | 20 | 130 | 140 | 21 | 54 | 114 | 62 | 20 | 3.9 |
| 4 | 100 | 240 | 264 | 300 | 277 | 499 | 256 | 20 | 7.7 |
| 5 | 65 | 150 | 157 | 130 | 155 | 234 | 184 | 20 | 4.8 |
| 6 | 110 | 105 | 594 | 517 | 618 | 595 | 284 | 31 | 11.1 |
| 7 | 20 | 21 | 122 | 264 | 315 | 303 | 170 | 20 | 5.8 |
| 8 | 91 | 169 | 248 | 211 | 179 | 69 | 103 | 20 | 3.3 |
| 9 | 100 | 210 | 306 | 222 | 417 | 480 | 267 | 43 | 6.9 |
| 10 | 161 | 121 | 400 | 227 | 247 | 408 | 133 | 31 | 6.8 |
| 11 | 150 | 208 | 374 | 221 | 386 | 557 | 212 | 36 | 8.5 |
| 12 | 250 | 508 | 920 | 471 | 1053 | 1574 | 652 | 107 | 9.6 |
| 20 | 140 | 188 | 370 | 163 | 277 | 411 | 174 | 20 | 13.7 |
| 21 | 103 | 206 | 456 | 165 | 221 | 410 | 203 | 20 | 13.6 |
| 22 | 86 | 173 | 470 | 320 | 301 | 328 | 154 | 20 | 14.8 |
| 23 | 214 | 427 | 657 | 449 | 681 | 643 | 348 | 65 | 27.2 |
| 27 | 92 | 183 | 181 | 213 | 223 | 436 | 283 | 20 | 2.0 |
| 28 | 34 | 67 | 175 | 95 | 180 | 219 | 95 | 56 | 5.7 |
| 29 | 30 | 50 | 268 | 45 | 79 | 403 | 283 | 20 | 6.0 |

| STA | SAL | LIND | MES |
|-----|-------|------|------|
| 1 | 32.50 | 3.7 | 0.5 |
| 2 | 32.00 | 3.9 | 1.0 |
| 3 | 31.60 | 1.6 | 1.5 |
| 4 | 31.20 | 2.9 | 1.7 |
| 5 | 31.50 | 4.5 | 1.5 |
| 6 | 32.15 | 1.3 | 1.8 |
| 7 | 31.30 | 0.7 | 1.8 |
| 8 | 31.40 | 4.1 | 3.0 |
| 9 | 30.90 | 2.1 | 4.0 |
| 10 | 31.50 | 3.6 | 5.0 |
| 11 | 28.20 | 3.9 | 10.5 |
| 12 | 27.50 | 3.9 | 17.5 |
| 20 | 29.60 | 6.7 | 5.0 |
| 21 | 30.25 | 1.9 | 9.0 |
| 22 | 30.00 | 6.1 | 9.0 |
| 23 | 28.50 | 15.3 | 19.0 |
| 27 | 32.50 | 0.0 | 1.0 |
| 28 | 32.00 | 0.0 | 1.0 |
| 29 | 32.50 | 0.0 | 1.0 |

RADIALE ESTUAIRE FEVRIER 1986

| STA | CB28 | CB52 | CB101 | CB118 | CB153 | CB138 | CB180 | CB194 | PCB |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 13 | 280 | 1127 | 1452 | 1031 | 2006 | 1942 | 1253 | 240 | 31.8 |
| 14 | 1334 | 1440 | 2256 | 1828 | 2945 | 3007 | 2382 | 364 | 55.8 |
| 15 | 7820 | 9552 | 15973 | 13200 | 22680 | 24206 | 17015 | 3313 | 436.4 |
| 16 | 4137 | 8074 | 12743 | 9810 | 19612 | 17467 | 12010 | 2173 | 304.8 |
| 17 | 4095 | 4650 | 8196 | 9564 | 11095 | 11401 | 8578 | 1381 | 217.3 |
| 18 | 10457 | 25338 | 44358 | 36059 | 67503 | 71480 | 54243 | 11369 | 1041.7 |
| 19 | 11434 | 7724 | 11883 | 8018 | 15653 | 17455 | 13505 | 3097 | 300.0 |

| STA | SAL | LIND | MES | D | HMN |
|-----|-------|------|--------|--------|------|
| 13 | 22.34 | 18.2 | 54.2 | 7.410 | 940 |
| 14 | 24.32 | 17.2 | 100.9 | 9.710 | 1010 |
| 15 | 15.96 | 10.2 | 566.7 | 9.800 | 1030 |
| 16 | 11.69 | 33.3 | 548.3 | 12.440 | 1050 |
| 17 | 6.77 | 28.4 | 435.7 | 11.380 | 1115 |
| 18 | 4.26 | 30.0 | 1455.0 | 9.920 | 1130 |
| 19 | 1.04 | 52.5 | 392.7 | 13.300 | 1155 |

CYCLE DE MAREE FEVRIER 1986

| STA | CB28 | CB52 | CB101 | CB118 | CB153 | CB138 | CB180 | CB194 | PCB |
|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 401 | 543 | 1061 | 1517 | 1187 | 2203 | 2128 | 1323 | 333 | 35.8 |
| 402 | 492 | 749 | 1247 | 1009 | 1783 | 1671 | 1139 | 314 | 28.7 |
| 403 | 594 | 1508 | 2017 | 1563 | 2818 | 2556 | 1672 | 317 | 46.1 |
| 404 | 873 | 1456 | 2258 | 1867 | 3166 | 3109 | 2126 | 508 | 52.6 |
| 405 | 1337 | 1555 | 2322 | 1813 | 3227 | 3034 | 2071 | 514 | 52.9 |
| 406 | 128 | 3024 | 4466 | 3674 | 6086 | 5292 | 3946 | 746 | 98.6 |
| 407 | 1865 | 2103 | 3836 | 3337 | 5118 | 5265 | 3713 | 664 | 87.1 |
| 408 | 668 | 4602 | 8165 | 10359 | 11127 | 10258 | 7033 | 1587 | 193.0 |
| 409 | 2820 | 4477 | 7954 | 10842 | 12054 | 12409 | 9883 | 1953 | 209.7 |
| 410 | 1534 | 1758 | 3345 | 3700 | 4112 | 3974 | 2529 | 465 | 73.4 |
| 411 | 2636 | 2827 | 4700 | 3935 | 6980 | 6558 | 4806 | 1092 | 111.0 |
| 413 | 641 | 1091 | 1663 | 2291 | 2977 | 3387 | 2572 | 494 | 55.9 |
| 415 | 240 | 450 | 735 | 643 | 944 | 1909 | 447 | 20 | 21.6 |
| 417 | 237 | 473 | 840 | 693 | 913 | 1225 | 590 | 20 | 18.4 |
| 419 | 162 | 254 | 380 | 376 | 440 | 403 | 245 | 80 | 8.0 |
| 421 | 79 | 158 | 343 | 115 | 343 | 421 | 215 | 60 | 6.2 |
| 423 | 87 | 174 | 359 | 407 | 424 | 484 | 279 | 87 | 8.1 |
| 425 | 374 | 505 | 783 | 1018 | 1124 | 998 | 655 | 161 | 19.1 |

| STA | SAL | LIND | MES | D | HMN |
|-----|-------|------|-------|--------|------|
| 401 | 31.20 | 8.7 | 69.0 | 0.000 | 525 |
| 402 | 31.44 | 8.6 | 52.4 | 10.460 | 550 |
| 403 | 31.24 | 8.4 | 86.0 | 0.000 | 625 |
| 404 | 31.25 | 6.4 | 104.8 | 9.570 | 650 |
| 405 | 29.69 | 6.8 | 93.2 | 0.000 | 725 |
| 406 | 24.99 | 17.4 | 226.4 | 8.920 | 750 |
| 407 | 27.21 | 9.6 | 188.5 | 0.000 | 825 |
| 408 | 25.88 | 7.6 | 299.5 | 14.090 | 855 |
| 409 | 26.55 | 15.4 | 255.5 | 0.000 | 925 |
| 410 | 27.18 | 12.1 | 121.3 | 11.510 | 955 |
| 411 | 27.82 | 16.2 | 96.0 | 0.000 | 1025 |
| 413 | 28.67 | 11.0 | 66.3 | 0.000 | 1125 |
| 415 | 30.84 | 9.7 | 36.3 | 0.000 | 1225 |
| 417 | 32.03 | 5.5 | 25.6 | 12.140 | 1325 |
| 419 | 32.28 | 5.5 | 15.8 | 17.570 | 1430 |
| 421 | 31.83 | 12.1 | 16.3 | 7.130 | 1530 |
| 423 | 31.62 | 5.2 | 15.6 | 8.300 | 1630 |
| 425 | 31.65 | 21.2 | 29.8 | 0.000 | 1730 |

SEDIMENT PRELEVEMENTS DE JUILLET 1985 (Conc. en ng/g)

| STA | CB28 | CB52 | CB101 | CB118 | CB153 | CB138 | CB180 | CB194 | PCB |
|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 1.11 | 1.44 | 2.80 | 2.47 | 4.78 | 5.15 | 3.50 | 0.64 | 74.13 |
| 2 | 2.63 | 2.79 | 4.66 | 4.18 | 8.44 | 9.65 | 7.00 | 0.92 | 132.30 |
| 3 | 0.11 | 0.25 | 0.36 | 0.26 | 0.60 | 0.54 | 0.37 | 0.09 | 8.54 |
| 4 | 1.19 | 1.53 | 2.37 | 1.97 | 3.80 | 3.97 | 2.22 | 0.39 | 57.78 |
| 5 | 3.45 | 4.00 | 6.43 | 5.56 | 11.75 | 15.55 | 10.11 | 1.32 | 182.59 |
| 10 | 0.36 | 0.88 | 1.44 | 1.07 | 2.39 | 2.18 | 1.43 | 0.22 | 33.72 |
| 11 | 0.25 | 0.46 | 1.10 | 1.77 | 1.99 | 1.90 | 0.76 | 0.14 | 27.96 |
| 12 | 0.02 | 0.03 | 0.09 | 0.20 | 0.26 | 0.31 | 0.15 | 0.03 | 3.85 |
| 13 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.12 | 0.14 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | 2.02 |
| 14 | 0.02 | 0.03 | 0.07 | 0.11 | 0.13 | 0.13 | 0.05 | 0.01 | 1.84 |
| 15 | 0.03 | 0.03 | 0.08 | 0.10 | 0.18 | 0.19 | 0.08 | 0.02 | 2.44 |
| 16 | 0.06 | 0.07 | 0.19 | 0.39 | 0.49 | 0.60 | 0.17 | 0.04 | 6.83 |

SEDIMENT PRELEVEMENTS DE FEVRIER 1986 (Conc. en ng/g)

| STA | CB28 | CB52 | CB101 | CB118 | CB153 | CB138 | CB180 | CB194 | PCB |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 09 | 0.00 | 0.00 | 0.25 | 0.21 | 0.65 | 0.84 | 0.27 | 0.00 | 6.66 |
| 11 | 0.15 | 0.12 | 0.24 | 0.20 | 0.50 | 0.44 | 0.40 | 0.21 | 4.65 |
| 12 | 0.25 | 0.84 | 1.87 | 2.37 | 4.07 | 4.27 | 2.31 | 0.47 | 38.77 |
| 13 | 1.13 | 4.59 | 7.24 | 5.36 | 11.43 | 10.43 | 7.83 | 1.83 | 111.72 |
| 14 | 1.45 | 2.26 | 3.75 | 1.30 | 5.98 | 6.06 | 4.96 | 1.00 | 59.77 |
| 15 | 5.53 | 8.07 | 16.09 | 12.87 | 28.49 | 29.54 | 22.32 | 3.73 | 286.16 |
| 16 | 0.00 | 1.18 | 2.25 | 1.70 | 3.91 | 3.77 | 2.47 | 0.56 | 38.15 |
| 17 | 8.44 | 12.73 | 20.31 | 17.69 | 35.73 | 35.71 | 28.68 | 5.52 | 378.40 |
| 18 | 0.14 | 0.11 | 0.14 | 0.08 | 0.35 | 0.22 | 0.12 | 0.00 | 2.24 |
| 19 | 0.00 | 0.00 | 0.84 | 0.50 | 0.84 | 0.80 | 0.44 | 0.00 | 10.06 |
| 20 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.13 | 0.31 | 0.39 | 0.16 | 0.00 | 3.37 |
| 21 | 0.00 | 0.00 | 0.27 | 0.30 | 0.58 | 0.54 | 0.18 | 0.00 | 5.51 |
| 22 | 0.00 | 0.30 | 0.44 | 0.44 | 0.89 | 0.96 | 0.42 | 0.11 | 8.53 |
| 23 | 0.00 | 0.66 | 1.93 | 1.58 | 3.46 | 3.46 | 1.94 | 0.48 | 25.60 |

ANNEXE III :

DISTRIBUTION DISSOUS - PARTICULAIRE

| DISTRIBUTION DISSOUS PARTICULAIRE | | | | CB28 | LOG Kow=5.69 | |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|------|--------------|---------|
| STA | SAL | MES | C.TOT. | %PAR | C.PART. | C.DISS. |
| 701 | 31.35 | 13.3 | 2784 | 7.7 | 216 | 2568 |
| 702 | 30.20 | 61.0 | 485 | 27.8 | 135 | 350 |
| 704 | 19.91 | 39.6 | 0 | 20.0 | 0 | 0 |
| 705 | 12.33 | 33.9 | 363 | 17.6 | 64 | 299 |
| 706 | 6.78 | 30.7 | 6937 | 16.2 | 1126 | 5811 |
| 707 | 1.09 | 33.1 | 2405 | 17.3 | 415 | 1990 |
| 708 | 0.41 | 15.9 | 606 | 9.1 | 55 | 551 |
| 709 | 0.38 | 21.4 | 5945 | 11.9 | 707 | 5238 |
| 500 | 28.99 | 10.6 | 0 | 6.3 | 0 | 0 |
| 501 | 30.23 | 33.6 | 0 | 17.5 | 0 | 0 |
| 502 | 30.99 | 14.4 | 0 | 8.3 | 0 | 0 |
| 503 | 30.84 | 29.1 | 0 | 15.5 | 0 | 0 |
| 504 | 29.51 | 33.1 | 0 | 17.3 | 0 | 0 |
| 505 | 28.64 | 47.3 | 0 | 23.0 | 0 | 0 |
| 506 | 28.24 | 88.6 | 0 | 35.9 | 0 | 0 |
| 507 | 25.09 | 190.5 | 0 | 54.6 | 0 | 0 |
| 508 | 26.19 | 130.5 | 0 | 45.2 | 0 | 0 |
| 509 | 29.42 | 88.6 | 0 | 35.9 | 0 | 0 |
| 510 | 27.23 | 33.0 | 0 | 17.2 | 0 | 0 |
| 511 | 23.75 | 17.0 | 0 | 9.7 | 0 | 0 |
| 13 | 22.34 | 54.2 | 280 | 25.5 | 71 | 209 |
| 14 | 24.32 | 100.9 | 1334 | 38.9 | 519 | 815 |
| 15 | 15.96 | 566.7 | 7820 | 78.1 | 6111 | 1709 |
| 16 | 11.69 | 548.3 | 4137 | 77.6 | 3209 | 928 |
| 17 | 6.77 | 435.7 | 4095 | 73.3 | 3003 | 1092 |
| 18 | 4.26 | 1455.0 | 10457 | 90.2 | 9429 | 1028 |
| 19 | 1.04 | 392.7 | 11434 | 71.2 | 8146 | 3288 |
| 401 | 31.20 | 69.0 | 543 | 30.3 | 165 | 378 |
| 402 | 31.44 | 52.4 | 492 | 24.8 | 122 | 370 |
| 403 | 31.24 | 86.0 | 594 | 35.2 | 209 | 385 |
| 404 | 31.25 | 104.8 | 873 | 39.8 | 347 | 526 |
| 405 | 29.69 | 93.2 | 1337 | 37.0 | 495 | 842 |
| 406 | 24.99 | 226.4 | 128 | 58.8 | 75 | 53 |
| 407 | 27.21 | 188.5 | 1865 | 54.3 | 1013 | 852 |
| 408 | 25.88 | 299.5 | 668 | 65.4 | 437 | 231 |
| 409 | 26.55 | 255.5 | 2820 | 61.7 | 1740 | 1080 |
| 410 | 27.18 | 121.3 | 1534 | 43.4 | 665 | 869 |
| 411 | 27.82 | 96.0 | 2636 | 37.7 | 994 | 1642 |
| 413 | 28.67 | 66.3 | 641 | 29.5 | 189 | 452 |
| 415 | 30.84 | 36.3 | 240 | 18.6 | 45 | 195 |
| 417 | 32.03 | 25.6 | 237 | 13.9 | 33 | 204 |
| 119 | 32.28 | 15.8 | 162 | 9.1 | 15 | 147 |
| 21 | 31.83 | 16.3 | 79 | 9.3 | 7 | 72 |
| 13 | 31.62 | 15.6 | 87 | 9.0 | 8 | 79 |
| 5 | 31.65 | 29.8 | 374 | 15.8 | 59 | 315 |

| DISTRIBUTION DISSOUS PARTICULAIRE | | | | CB52 | LOGKow=6,09 | |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|------|-------------|--------|
| STA | SAL | MES | C.TOT. | %PAR | C.PART | C.DISS |
| 701 | 31.35 | 13.3 | 604 | 13.5 | 82 | 522 |
| 702 | 30.20 | 61.0 | 104 | 41.7 | 43 | 61 |
| 704 | 19.91 | 39.6 | 423 | 31.8 | 134 | 289 |
| 705 | 12.33 | 33.9 | 562 | 28.5 | 160 | 402 |
| 706 | 6.78 | 30.7 | 903 | 26.5 | 239 | 664 |
| 707 | 1.09 | 33.1 | 624 | 28.0 | 175 | 449 |
| 708 | 0.41 | 15.9 | 1550 | 15.7 | 244 | 1306 |
| 709 | 0.38 | 21.4 | 2326 | 20.1 | 467 | 1859 |
| 500 | 28.99 | 10.6 | 215 | 11.1 | 24 | 191 |
| 501 | 30.23 | 33.6 | 346 | 28.3 | 98 | 248 |
| 502 | 30.99 | 14.4 | 214 | 14.5 | 31 | 183 |
| 503 | 30.84 | 29.1 | 196 | 25.5 | 50 | 146 |
| 504 | 29.51 | 33.1 | 467 | 28.0 | 131 | 336 |
| 505 | 28.64 | 47.3 | 504 | 35.7 | 180 | 324 |
| 506 | 28.24 | 88.6 | 1646 | 51.0 | 840 | 806 |
| 507 | 25.09 | 190.5 | 2621 | 69.1 | 1812 | 809 |
| 508 | 26.19 | 130.5 | 1206 | 60.5 | 730 | 476 |
| 509 | 29.42 | 88.6 | 940 | 51.0 | 479 | 461 |
| 510 | 27.23 | 33.0 | 520 | 27.9 | 145 | 375 |
| 511 | 23.75 | 17.0 | 174 | 16.6 | 29 | 145 |
| 13 | 22.34 | 54.2 | 1127 | 38.9 | 438 | 689 |
| 14 | 24.32 | 100.9 | 1440 | 54.2 | 781 | 659 |
| 15 | 15.96 | 566.7 | 9552 | 86.9 | 8305 | 1247 |
| 16 | 11.69 | 548.3 | 8074 | 86.6 | 6989 | 1085 |
| 17 | 6.77 | 435.7 | 4650 | 83.7 | 3890 | 760 |
| 18 | 4.26 | 1455.0 | 25338 | 94.5 | 23938 | 1400 |
| 19 | 1.04 | 392.7 | 7724 | 82.2 | 6348 | 1376 |
| 401 | 31.20 | 69.0 | 1061 | 44.8 | 475 | 586 |
| 402 | 31.44 | 52.4 | 749 | 38.1 | 285 | 464 |
| 403 | 31.24 | 86.0 | 1508 | 50.3 | 758 | 750 |
| 404 | 31.25 | 104.8 | 1456 | 55.2 | 803 | 653 |
| 405 | 29.69 | 93.2 | 1555 | 52.3 | 813 | 742 |
| 406 | 24.99 | 226.4 | 3024 | 72.7 | 2198 | 826 |
| 407 | 27.21 | 188.5 | 2103 | 68.9 | 1449 | 654 |
| 408 | 25.88 | 299.5 | 4602 | 77.9 | 3584 | 1018 |
| 409 | 26.55 | 255.5 | 4477 | 75.0 | 3358 | 1119 |
| 410 | 27.18 | 121.3 | 1758 | 58.8 | 1033 | 725 |
| 411 | 27.82 | 96.0 | 2827 | 53.0 | 1498 | 1329 |
| 413 | 28.67 | 66.3 | 1091 | 43.8 | 478 | 613 |
| 415 | 30.84 | 36.3 | 450 | 29.9 | 135 | 315 |
| 417 | 32.03 | 25.6 | 473 | 23.1 | 109 | 364 |
| 419 | 32.28 | 15.8 | 254 | 15.7 | 40 | 214 |
| 421 | 31.83 | 16.3 | 158 | 16.1 | 25 | 133 |
| 423 | 31.62 | 15.6 | 174 | 15.5 | 27 | 147 |
| 425 | 31.65 | 29.8 | 505 | 25.9 | 131 | 374 |

| DISTRIBUTION DISSOUS PARTICULAIRE CB101 LOGKow=7,07 | | | | | | |
|---|-------|--------|--------|------|--------|--------|
| STA | SAL | MES | C.TOT. | %PAR | C.PART | C.DISS |
| 701 | 31.35 | 13.3 | 1402 | 41.1 | 576 | 826 |
| 702 | 30.20 | 61.0 | 600 | 76.2 | 457 | 143 |
| 704 | 19.91 | 39.6 | 139 | 67.5 | 94 | 45 |
| 705 | 12.33 | 33.9 | 770 | 64.0 | 493 | 277 |
| 706 | 6.78 | 30.7 | 1567 | 61.7 | 967 | 600 |
| 707 | 1.09 | 33.1 | 786 | 63.5 | 499 | 287 |
| 708 | 0.41 | 15.9 | 872 | 45.5 | 397 | 475 |
| 709 | 0.38 | 21.4 | 1658 | 52.9 | 877 | 781 |
| 500 | 28.99 | 10.6 | 288 | 35.7 | 103 | 185 |
| 501 | 30.23 | 33.6 | 471 | 63.8 | 301 | 170 |
| 502 | 30.99 | 14.4 | 556 | 43.0 | 239 | 317 |
| 503 | 30.84 | 29.1 | 445 | 60.4 | 269 | 176 |
| 504 | 29.51 | 33.1 | 718 | 63.5 | 456 | 262 |
| 505 | 28.64 | 47.3 | 1127 | 71.3 | 803 | 324 |
| 506 | 28.24 | 88.6 | 4057 | 82.3 | 3339 | 718 |
| 507 | 25.09 | 190.5 | 4743 | 90.9 | 4312 | 431 |
| 508 | 26.19 | 130.5 | 2490 | 67.3 | 2173 | 317 |
| 509 | 29.42 | 88.6 | 1999 | 82.3 | 1645 | 354 |
| 510 | 27.23 | 33.0 | 862 | 63.4 | 546 | 316 |
| 511 | 23.75 | 17.0 | 512 | 47.2 | 241 | 271 |
| 13 | 22.34 | 54.2 | 1452 | 74.0 | 1074 | 378 |
| 14 | 24.32 | 100.9 | 2256 | 84.1 | 1898 | 358 |
| 15 | 15.96 | 566.7 | 15973 | 96.7 | 15453 | 520 |
| 16 | 11.69 | 548.3 | 12743 | 96.6 | 12315 | 428 |
| 17 | 6.77 | 435.7 | 8196 | 95.8 | 7853 | 343 |
| 18 | 4.26 | 1455.0 | 44358 | 98.7 | 43784 | 574 |
| 19 | 1.04 | 392.7 | 11883 | 95.4 | 11333 | 550 |
| 401 | 31.20 | 69.0 | 1517 | 78.4 | 1189 | 328 |
| 402 | 31.44 | 52.4 | 1247 | 73.3 | 914 | 333 |
| 403 | 31.24 | 86.0 | 2017 | 81.9 | 1651 | 366 |
| 404 | 31.25 | 104.8 | 2258 | 84.6 | 1911 | 347 |
| 405 | 29.69 | 93.2 | 2322 | 83.0 | 1928 | 394 |
| 406 | 24.99 | 226.4 | 4466 | 92.2 | 4119 | 347 |
| 407 | 27.21 | 188.5 | 3836 | 90.8 | 3484 | 352 |
| 408 | 25.88 | 299.5 | 8165 | 94.0 | 7677 | 488 |
| 409 | 26.55 | 255.5 | 7954 | 93.1 | 7402 | 552 |
| 410 | 27.18 | 121.3 | 3345 | 86.4 | 2891 | 454 |
| 411 | 27.82 | 96.0 | 4700 | 83.4 | 3922 | 778 |
| 413 | 28.67 | 66.3 | 1663 | 77.7 | 1292 | 371 |
| 415 | 30.84 | 36.3 | 735 | 65.6 | 482 | 253 |
| 417 | 32.03 | 25.6 | 840 | 57.3 | 482 | 358 |
| 419 | 32.28 | 15.8 | 380 | 45.3 | 172 | 208 |
| 421 | 31.83 | 16.3 | 343 | 46.1 | 158 | 185 |
| 423 | 31.62 | 15.6 | 359 | 45.0 | 162 | 197 |
| 425 | 31.65 | 29.8 | 783 | 61.0 | 478 | 305 |

| DISTRIBUTION DISSOUS PARTICULAIRE | | | CB118 | LOGKow=7,12 | | |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|-------------|--------|--------|
| STA | SAL | MES | C.TOT. | %PAR | C.PART | C.DISS |
| 701 | 31.35 | 13.3 | 453 | 42.8 | 194 | 259 |
| 702 | 30.20 | 61.0 | 404 | 77.4 | 313 | 91 |
| 704 | 19.91 | 39.6 | 721 | 69.0 | 498 | 223 |
| 705 | 12.33 | 33.9 | 360 | 65.6 | 236 | 124 |
| 706 | 6.78 | 30.7 | 879 | 63.3 | 557 | 322 |
| 707 | 1.09 | 33.1 | 447 | 65.1 | 291 | 156 |
| 708 | 0.41 | 15.9 | 425 | 47.2 | 201 | 224 |
| 709 | 0.38 | 21.4 | 1321 | 54.6 | 721 | 600 |
| 500 | 28.99 | 10.6 | 334 | 37.3 | 125 | 209 |
| 501 | 30.23 | 33.6 | 1023 | 65.4 | 669 | 354 |
| 502 | 30.99 | 14.4 | 489 | 44.7 | 219 | 270 |
| 503 | 30.84 | 29.1 | 457 | 62.1 | 284 | 173 |
| 504 | 29.51 | 33.1 | 752 | 65.1 | 489 | 263 |
| 505 | 28.64 | 47.3 | 1182 | 72.7 | 859 | 323 |
| 506 | 28.24 | 88.6 | 2208 | 83.3 | 1839 | 369 |
| 507 | 25.09 | 190.5 | 3983 | 91.5 | 3643 | 340 |
| 508 | 26.19 | 130.5 | 2129 | 88.0 | 1874 | 255 |
| 509 | 29.42 | 88.6 | 1860 | 83.3 | 1549 | 311 |
| 510 | 27.23 | 33.0 | 703 | 65.0 | 457 | 246 |
| 511 | 23.75 | 17.0 | 378 | 48.9 | 185 | 193 |
| 13 | 22.34 | 54.2 | 1031 | 75.3 | 776 | 255 |
| 14 | 24.32 | 100.9 | 1828 | 85.0 | 1554 | 274 |
| 15 | 15.96 | 566.7 | 13200 | 97.0 | 12798 | 402 |
| 16 | 11.69 | 548.3 | 9810 | 96.9 | 9502 | 308 |
| 17 | 6.77 | 435.7 | 9564 | 96.1 | 9189 | 375 |
| 18 | 4.26 | 1455.0 | 36059 | 98.8 | 35624 | 435 |
| 19 | 1.04 | 392.7 | 8018 | 95.7 | 7671 | 347 |
| 401 | 31.20 | 69.0 | 1187 | 79.5 | 944 | 243 |
| 402 | 31.44 | 52.4 | 1009 | 74.7 | 753 | 256 |
| 403 | 31.24 | 86.0 | 1563 | 82.9 | 1295 | 268 |
| 404 | 31.25 | 104.8 | 1867 | 85.5 | 1596 | 271 |
| 405 | 29.69 | 93.2 | 1813 | 84.0 | 1523 | 290 |
| 406 | 24.99 | 226.4 | 3674 | 92.7 | 3406 | 268 |
| 407 | 27.21 | 188.5 | 3337 | 91.4 | 3049 | 288 |
| 408 | 25.88 | 299.5 | 10359 | 94.4 | 9778 | 581 |
| 409 | 26.55 | 255.5 | 10842 | 93.5 | 10137 | 705 |
| 410 | 27.18 | 121.3 | 3700 | 87.2 | 3227 | 473 |
| 411 | 27.82 | 96.0 | 3935 | 84.4 | 3320 | 615 |
| 413 | 28.67 | 66.3 | 2291 | 78.9 | 1806 | 485 |
| 415 | 30.84 | 36.3 | 643 | 67.1 | 432 | 211 |
| 417 | 32.03 | 25.6 | 693 | 59.0 | 409 | 284 |
| 419 | 32.28 | 15.8 | 376 | 47.0 | 177 | 199 |
| 421 | 31.83 | 16.3 | 115 | 47.8 | 55 | 60 |
| 423 | 31.62 | 15.6 | 407 | 46.7 | 190 | 217 |
| 425 | 31.65 | 29.8 | 1018 | 62.6 | 638 | 380 |

| DISTRIBUTION DISSOUS PARTICULAIRE | | | | CB138 | LOGKow=7,44 | |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------------|--------|
| STA | SAL | MES | C.TOT. | %PAR | C.PART | C.DISS |
| 701 | 31.35 | 13.3 | 1010 | 54.8 | 554 | 456 |
| 702 | 30.20 | 61.0 | 1821 | 84.8 | 1544 | 277 |
| 704 | 19.91 | 39.6 | 2238 | 78.3 | 1753 | 485 |
| 705 | 12.33 | 33.9 | 750 | 75.6 | 567 | 183 |
| 706 | 6.78 | 30.7 | 1889 | 73.7 | 1392 | 497 |
| 707 | 1.09 | 33.1 | 609 | 75.1 | 457 | 152 |
| 708 | 0.41 | 15.9 | 1248 | 59.2 | 739 | 509 |
| 709 | 0.38 | 21.4 | 1319 | 66.1 | 872 | 447 |
| 500 | 28.99 | 10.6 | 610 | 49.2 | 300 | 310 |
| 501 | 30.23 | 33.6 | 786 | 75.4 | 593 | 193 |
| 502 | 30.99 | 14.4 | 1016 | 56.8 | 577 | 439 |
| 503 | 30.84 | 29.1 | 832 | 72.6 | 604 | 228 |
| 504 | 29.51 | 33.1 | 1400 | 75.1 | 1052 | 348 |
| 505 | 28.64 | 47.3 | 2197 | 81.2 | 1784 | 413 |
| 506 | 28.24 | 88.6 | 3941 | 89.0 | 3507 | 434 |
| 507 | 25.09 | 190.5 | 7694 | 94.6 | 7275 | 419 |
| 508 | 26.19 | 130.5 | 4128 | 92.2 | 3808 | 320 |
| 509 | 29.42 | 88.6 | 3768 | 89.0 | 3353 | 415 |
| 510 | 27.23 | 33.0 | 1431 | 75.1 | 1074 | 357 |
| 511 | 23.75 | 17.0 | 860 | 60.8 | 523 | 337 |
| 13 | 22.34 | 54.2 | 1942 | 83.2 | 1615 | 327 |
| 14 | 24.32 | 100.9 | 3007 | 90.2 | 2712 | 295 |
| 15 | 15.96 | 566.7 | 24206 | 98.1 | 23747 | 459 |
| 16 | 11.69 | 548.3 | 17467 | 98.0 | 17125 | 342 |
| 17 | 6.77 | 435.7 | 11401 | 97.5 | 11121 | 280 |
| 18 | 4.26 | 1455.0 | 71480 | 99.3 | 70945 | 535 |
| 19 | 1.04 | 392.7 | 17455 | 97.3 | 16981 | 474 |
| 401 | 31.20 | 69.0 | 2128 | 86.3 | 1836 | 292 |
| 402 | 31.44 | 52.4 | 1671 | 82.7 | 1382 | 289 |
| 403 | 31.24 | 86.0 | 2556 | 88.7 | 2267 | 289 |
| 404 | 31.25 | 104.8 | 3109 | 90.5 | 2815 | 294 |
| 405 | 29.69 | 93.2 | 3034 | 89.5 | 2715 | 319 |
| 406 | 24.99 | 226.4 | 5292 | 95.4 | 5048 | 244 |
| 407 | 27.21 | 188.5 | 5265 | 94.5 | 4976 | 289 |
| 408 | 25.88 | 299.5 | 10258 | 96.5 | 9896 | 362 |
| 409 | 26.55 | 255.5 | 12409 | 95.9 | 11898 | 511 |
| 410 | 27.18 | 121.3 | 3974 | 91.7 | 3645 | 329 |
| 411 | 27.82 | 96.0 | 6558 | 89.7 | 5886 | 672 |
| 413 | 28.67 | 66.3 | 3387 | 85.8 | 2906 | 481 |
| 415 | 30.84 | 36.3 | 1909 | 76.8 | 1466 | 443 |
| 417 | 32.03 | 25.6 | 1225 | 70.0 | 858 | 367 |
| 419 | 32.28 | 15.8 | 403 | 59.0 | 238 | 165 |
| 421 | 31.83 | 16.3 | 421 | 59.8 | 252 | 169 |
| 423 | 31.62 | 15.6 | 484 | 58.7 | 284 | 200 |
| 425 | 31.65 | 29.8 | 998 | 73.1 | 730 | 268 |

DISTRIBUTION DISSOUS PARTICULAIRE CB153 LOGKow=7,75

| STA | SAL | MES | C.TOT. | %PAR | C.PART | C.DISS |
|-----|-------|--------|--------|------|--------|--------|
| 701 | 31.35 | 13.3 | 542 | 66.3 | 359 | 183 |
| 702 | 30.20 | 61.0 | 805 | 90.0 | 725 | 80 |
| 704 | 19.91 | 39.6 | 592 | 85.4 | 506 | 86 |
| 705 | 12.33 | 33.9 | 663 | 83.4 | 553 | 110 |
| 706 | 6.78 | 30.7 | 1450 | 82.0 | 1188 | 262 |
| 707 | 1.09 | 33.1 | 494 | 83.0 | 410 | 84 |
| 708 | 0.41 | 15.9 | 800 | 70.2 | 561 | 239 |
| 709 | 0.38 | 21.4 | 1203 | 76.0 | 914 | 289 |
| 500 | 28.99 | 10.6 | 471 | 61.1 | 288 | 183 |
| 501 | 30.23 | 33.6 | 578 | 83.2 | 481 | 97 |
| 502 | 30.99 | 14.4 | 647 | 68.1 | 440 | 207 |
| 503 | 30.84 | 29.1 | 632 | 81.1 | 513 | 119 |
| 504 | 29.51 | 33.1 | 1010 | 83.0 | 839 | 171 |
| 505 | 28.64 | 47.3 | 1804 | 87.5 | 1578 | 226 |
| 506 | 28.24 | 88.6 | 3159 | 92.9 | 2935 | 224 |
| 507 | 25.09 | 190.5 | 6507 | 96.6 | 6284 | 223 |
| 508 | 26.19 | 130.5 | 3581 | 95.1 | 3405 | 176 |
| 509 | 29.42 | 88.6 | 3241 | 92.9 | 3011 | 230 |
| 510 | 27.23 | 33.0 | 1143 | 83.0 | 949 | 194 |
| 511 | 23.75 | 17.0 | 666 | 71.5 | 476 | 190 |
| 13 | 22.34 | 54.2 | 2006 | 88.9 | 1784 | 222 |
| 14 | 24.32 | 100.9 | 2945 | 93.7 | 2760 | 185 |
| 15 | 15.96 | 566.7 | 22680 | 98.8 | 22413 | 267 |
| 16 | 11.69 | 548.3 | 19612 | 98.8 | 19373 | 239 |
| 17 | 6.77 | 435.7 | 11095 | 98.5 | 10925 | 170 |
| 18 | 4.26 | 1455.0 | 67503 | 99.5 | 67191 | 312 |
| 19 | 1.04 | 392.7 | 15653 | 98.3 | 15388 | 265 |
| 401 | 31.20 | 69.0 | 2203 | 91.1 | 2006 | 197 |
| 402 | 31.44 | 52.4 | 1783 | 88.6 | 1579 | 204 |
| 403 | 31.24 | 86.0 | 2818 | 92.7 | 2613 | 205 |
| 404 | 31.25 | 104.8 | 3166 | 93.9 | 2974 | 192 |
| 405 | 29.69 | 93.2 | 3227 | 93.2 | 3009 | 218 |
| 406 | 24.99 | 226.4 | 6086 | 97.1 | 5910 | 176 |
| 407 | 27.21 | 188.5 | 5118 | 96.5 | 4941 | 177 |
| 408 | 25.88 | 299.5 | 11127 | 97.8 | 10881 | 246 |
| 409 | 26.55 | 255.5 | 12054 | 97.4 | 11743 | 311 |
| 410 | 27.18 | 121.3 | 4112 | 94.7 | 3895 | 217 |
| 411 | 27.82 | 96.0 | 6980 | 93.4 | 6521 | 459 |
| 413 | 28.67 | 66.3 | 2977 | 90.7 | 2702 | 275 |
| 415 | 30.84 | 36.3 | 944 | 84.3 | 796 | 148 |
| 417 | 32.03 | 25.6 | 913 | 79.1 | 722 | 191 |
| 419 | 32.28 | 15.8 | 440 | 70.0 | 308 | 132 |
| 421 | 31.83 | 16.3 | 343 | 70.7 | 242 | 101 |
| 423 | 31.62 | 15.6 | 424 | 69.8 | 296 | 128 |
| 425 | 31.65 | 29.8 | 1124 | 81.5 | 916 | 208 |

| DISTRIBUTION DISSOUS PARTICULAIRE | | | | CB194 | LOGKow=8,50 | |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------------|--------|
| STA | SAL | MES | C.TOT. | %PAR | C.PART | C.DISS |
| 701 | 31.35 | 13.3 | 186 | 85.9 | 160 | 26 |
| 702 | 30.20 | 61.0 | 185 | 96.5 | 179 | 6 |
| 704 | 19.91 | 39.6 | 186 | 94.8 | 176 | 10 |
| 705 | 12.33 | 33.9 | 91 | 93.9 | 85 | 6 |
| 706 | 6.78 | 30.7 | 233 | 93.3 | 218 | 15 |
| 707 | 1.09 | 33.1 | 79 | 93.8 | 74 | 5 |
| 708 | 0.41 | 15.9 | 160 | 87.9 | 141 | 19 |
| 709 | 0.38 | 21.4 | 258 | 90.7 | 234 | 24 |
| 500 | 28.99 | 10.6 | 123 | 82.9 | 102 | 21 |
| 501 | 30.23 | 33.6 | 53 | 93.9 | 50 | 3 |
| 502 | 30.99 | 14.4 | 56 | 86.8 | 49 | 7 |
| 503 | 30.84 | 29.1 | 63 | 93.0 | 59 | 4 |
| 504 | 29.51 | 33.1 | 84 | 93.8 | 79 | 5 |
| 505 | 28.64 | 47.3 | 241 | 95.6 | 230 | 11 |
| 506 | 28.24 | 88.6 | 246 | 97.6 | 240 | 6 |
| 507 | 25.09 | 190.5 | 603 | 98.9 | 596 | 7 |
| 508 | 26.19 | 130.5 | 377 | 98.4 | 371 | 6 |
| 509 | 29.42 | 88.6 | 306 | 97.6 | 299 | 7 |
| 510 | 27.23 | 33.0 | 97 | 93.8 | 91 | 6 |
| 511 | 23.75 | 17.0 | 58 | 88.6 | 51 | 7 |
| 13 | 22.34 | 54.2 | 240 | 96.1 | 231 | 9 |
| 14 | 24.32 | 100.9 | 364 | 97.9 | 356 | 8 |
| 15 | 15.96 | 566.7 | 3313 | 99.6 | 3300 | 13 |
| 16 | 11.69 | 548.3 | 2173 | 99.6 | 2164 | 9 |
| 17 | 6.77 | 435.7 | 1381 | 99.5 | 1374 | 7 |
| 18 | 4.26 | 1455.0 | 11369 | 99.8 | 11352 | 17 |
| 19 | 1.04 | 392.7 | 3097 | 99.4 | 3080 | 17 |
| 401 | 31.20 | 69.0 | 333 | 96.9 | 323 | 10 |
| 402 | 31.44 | 52.4 | 314 | 96.0 | 301 | 13 |
| 403 | 31.24 | 86.0 | 317 | 97.5 | 309 | 8 |
| 404 | 31.25 | 104.8 | 1508 | 98.0 | 1477 | 31 |
| 405 | 29.69 | 93.2 | 514 | 97.7 | 502 | 12 |
| 406 | 24.99 | 226.4 | 746 | 99.0 | 739 | 7 |
| 407 | 27.21 | 188.5 | 664 | 98.9 | 656 | 8 |
| 408 | 25.88 | 299.5 | 1587 | 99.3 | 1575 | 12 |
| 409 | 26.55 | 255.5 | 1953 | 99.2 | 1936 | 17 |
| 410 | 27.18 | 121.3 | 465 | 98.2 | 457 | 8 |
| 411 | 27.82 | 96.0 | 1092 | 97.8 | 1068 | 24 |
| 413 | 28.67 | 66.3 | 494 | 96.8 | 478 | 16 |
| 415 | 30.84 | 36.3 | 20 | 94.3 | 19 | 1 |
| 417 | 32.03 | 25.6 | 20 | 92.1 | 18 | 2 |
| 419 | 32.28 | 15.8 | 80 | 87.8 | 70 | 10 |
| 421 | 31.83 | 16.3 | 60 | 88.2 | 53 | 7 |
| 423 | 31.62 | 15.6 | 87 | 87.7 | 76 | 11 |
| 425 | 31.65 | 29.8 | 161 | 93.2 | 150 | 11 |

| DISTRIBUTION DISSOUS PARTICULAIRE | | | | CB180 | LOGKow=7, 90 | |
|-----------------------------------|-------|--------|---------|-------|--------------|---------|
| STA | SAL | MES | C. TOT. | %PAR | C. PART | C. DISS |
| 701 | 31.35 | 13.3 | 220 | 70.8 | 156 | 64 |
| 702 | 30.20 | 61.0 | 536 | 91.7 | 492 | 44 |
| 704 | 19.91 | 39.6 | 485 | 87.8 | 426 | 59 |
| 705 | 12.33 | 33.9 | 315 | 86.1 | 271 | 44 |
| 706 | 6.78 | 30.7 | 726 | 84.8 | 616 | 110 |
| 707 | 1.09 | 33.1 | 194 | 85.8 | 166 | 28 |
| 708 | 0.41 | 15.9 | 420 | 74.3 | 312 | 108 |
| 709 | 0.38 | 21.4 | 604 | 79.6 | 481 | 123 |
| 500 | 28.99 | 10.6 | 252 | 65.9 | 166 | 86 |
| 501 | 30.23 | 33.6 | 249 | 85.9 | 214 | 35 |
| 502 | 30.99 | 14.4 | 318 | 72.4 | 230 | 88 |
| 503 | 30.84 | 29.1 | 348 | 84.1 | 293 | 55 |
| 504 | 29.51 | 33.1 | 477 | 85.8 | 409 | 68 |
| 505 | 28.64 | 47.3 | 1347 | 89.6 | 1207 | 140 |
| 506 | 28.24 | 88.6 | 1751 | 94.2 | 1649 | 102 |
| 507 | 25.09 | 190.5 | 3709 | 97.2 | 3605 | 104 |
| 508 | 26.19 | 130.5 | 2230 | 96.0 | 2140 | 90 |
| 509 | 29.42 | 88.6 | 1883 | 94.2 | 1773 | 110 |
| 510 | 27.23 | 33.0 | 640 | 85.7 | 549 | 91 |
| 511 | 23.75 | 17.0 | 357 | 75.6 | 270 | 87 |
| 13 | 22.34 | 54.2 | 1253 | 90.8 | 1138 | 115 |
| 14 | 24.32 | 100.9 | 2382 | 94.8 | 2259 | 123 |
| 15 | 15.96 | 566.7 | 17015 | 99.0 | 16852 | 163 |
| 16 | 11.69 | 548.3 | 12010 | 99.0 | 11891 | 119 |
| 17 | 6.77 | 435.7 | 8578 | 98.8 | 8471 | 107 |
| 18 | 4.26 | 1455.0 | 54243 | 99.6 | 54039 | 204 |
| 19 | 1.04 | 392.7 | 13505 | 98.6 | 13319 | 186 |
| 401 | 31.20 | 69.0 | 1323 | 92.6 | 1225 | 98 |
| 402 | 31.44 | 52.4 | 1139 | 90.5 | 1031 | 108 |
| 403 | 31.24 | 86.0 | 1672 | 94.0 | 1572 | 100 |
| 404 | 31.25 | 104.8 | 2126 | 95.0 | 2020 | 106 |
| 405 | 29.69 | 93.2 | 2071 | 94.4 | 1956 | 115 |
| 406 | 24.99 | 226.4 | 3946 | 97.6 | 3852 | 94 |
| 407 | 27.21 | 188.5 | 3713 | 97.2 | 3608 | 105 |
| 408 | 25.88 | 299.5 | 7033 | 98.2 | 6906 | 127 |
| 409 | 26.55 | 255.5 | 9883 | 97.9 | 9675 | 208 |
| 410 | 27.18 | 121.3 | 2529 | 95.7 | 2419 | 110 |
| 411 | 27.82 | 96.0 | 4806 | 94.6 | 4546 | 260 |
| 413 | 28.67 | 66.3 | 2572 | 92.3 | 2375 | 197 |
| 415 | 30.84 | 36.3 | 447 | 86.9 | 388 | 59 |
| 417 | 32.03 | 25.6 | 590 | 82.3 | 486 | 104 |
| 419 | 32.28 | 15.8 | 245 | 74.2 | 182 | 63 |
| 421 | 31.83 | 16.3 | 215 | 74.8 | 161 | 54 |
| 423 | 31.62 | 15.6 | 279 | 73.9 | 206 | 73 |
| 425 | 31.65 | 29.8 | 655 | 84.4 | 553 | 102 |

| DISTRIBUTION DISSOUS PARTICULAIRE | | | | LINDANE | | LOGKow=3,57 (Fevrier 1986) | |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|---------|--------|----------------------------|--|
| STA | SAL | MES | C.TOT. | %PAR | C.PART | C.DISS | |
| 13 | 22.34 | 54.2 | 18.2 | 5.4 | 1 | 17 | |
| 14 | 24.32 | 100.9 | 17.2 | 9.6 | 2 | 16 | |
| 15 | 15.96 | 566.7 | 10.2 | 37.2 | 4 | 6 | |
| 16 | 11.69 | 548.3 | 33.3 | 36.5 | 12 | 21 | |
| 17 | 6.77 | 435.7 | 28.4 | 31.3 | 9 | 20 | |
| 18 | 4.26 | 1455.0 | 30.0 | 60.4 | 18 | 12 | |
| 19 | 1.04 | 392.7 | 52.5 | 29.1 | 15 | 37 | |
| 401 | 31.20 | 69.0 | 8.7 | 6.7 | 1 | 8 | |
| 402 | 31.44 | 52.4 | 8.6 | 5.2 | 0 | 8 | |
| 403 | 31.24 | 86.0 | 8.4 | 8.3 | 1 | 8 | |
| 404 | 31.25 | 104.8 | 6.4 | 9.9 | 1 | 6 | |
| 405 | 29.69 | 93.2 | 6.8 | 8.9 | 1 | 6 | |
| 406 | 24.99 | 226.4 | 17.4 | 19.2 | 3 | 14 | |
| 407 | 27.21 | 188.5 | 9.6 | 16.5 | 2 | 8 | |
| 408 | 25.88 | 299.5 | 7.6 | 23.9 | 2 | 6 | |
| 409 | 26.55 | 255.5 | 15.4 | 21.1 | 3 | 12 | |
| 410 | 27.18 | 121.3 | 12.1 | 11.3 | 1 | 11 | |
| 411 | 27.82 | 96.0 | 16.2 | 9.1 | 1 | 15 | |
| 413 | 28.67 | 66.3 | 11.0 | 6.5 | 1 | 10 | |
| 415 | 30.84 | 36.3 | 9.7 | 3.7 | 0 | 9 | |
| 417 | 32.03 | 25.6 | 5.5 | 2.6 | 0 | 5 | |
| 419 | 32.28 | 15.8 | 5.5 | 1.6 | 0 | 5 | |
| 421 | 31.83 | 16.3 | 12.1 | 1.7 | 0 | 12 | |
| 423 | 31.62 | 15.6 | 5.2 | 1.6 | 0 | 5 | |
| 425 | 31.65 | 29.8 | 21.2 | 3.0 | 1 | 21 | |

ANNEXE IV :

CONTAMINATION DES POISSONS PLATS

| <u>Douarnenez 1987</u> | | | | 28 | 52 | 101 | 118 | 153 | 138 | 180 |
|------------------------|--------|---------------|------|----|-----|------|------|------|------|------|
| N°Echantillon | Espèce | Long standard | sexe | | | | | | | |
| M1 | P.f | 310 | F | — | — | 2,4 | 6,1 | 10,1 | 8,3 | 1,9 |
| M2 | P.f | 280 | F | — | — | 7,5 | 19,6 | 62,7 | 39,9 | 18,7 |
| M3 | P.f | 325 | F | — | — | 9,4 | 24,0 | 74,6 | 49,3 | 19,1 |
| M4 | P.f | 305 | M | — | 3,4 | 7,3 | 18,7 | 54,5 | 40,7 | 17,4 |
| M5 | P.f | 220 | M | — | — | 11,7 | 12,8 | 27,1 | 25,4 | 11,3 |
| M6 | P.f | 260 | F | — | — | 4,2 | 11,6 | 37,9 | 28,0 | 12,4 |
| M7 | L.l | 260 | M | — | — | 15,4 | 16,6 | 26,1 | 28,6 | 7,6 |
| M8 | L.l | 320 | F | — | — | — | — | 14,0 | 10,4 | — |
| M9 | L.l | 255 | M | — | — | — | — | 13,5 | 12,5 | — |

| <u>Le Havre 1987</u> | | | | 28 | 52 | 101 | 118 | 153 | 138 | 180 | |
|----------------------|--------|------|--------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| N°Echantillon | Espèce | Long | poids | sexe | | | | | | | |
| 87-1 | P.f | 290 | 458 | F | 3,5 | 30,7 | 89,4 | 63,4 | 194,1 | 142,6 | 36,9 |
| 87-2 | P.p | 225 | 255 | M | 2,3 | 6,3 | 14,2 | 15,9 | 53,8 | 37,6 | 8,4 |
| 87-3 | P.f | 330 | 542 | F | 18,2 | 96,1 | 142,4 | 95,6 | 96,8 | 99,5 | 69,2 |
| 87-4 | P.f | 345 | (N600) | F | 6,5 | 48,8 | 143,0 | 125,4 | 337,2 | 280,9 | 82,9 |
| 87-5 | P.F | 325 | — | F | 13,4 | 87,3 | 294,4 | 273,1 | 613,9 | 595,2 | 88,9 |

| <u>Le Havre 1985</u> | | | | 28 | 52 | 101 | 118 | 153 | 138 | 180 | |
|----------------------|--------|------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N°Echantillon | Espèce | Long | poids | sexe | | | | | | | |
| 85-4 | P.f | 365 | 500 | — | 4,4 | 22,4 | 78,0 | 101,7 | 214,7 | 177,9 | 45,3 |
| 85-8 | P.f | 300 | 260 | — | 8,0 | 38,6 | 119,8 | 152,4 | 346,4 | 283,0 | 162,4 |
| 85-12 | P.f | 340 | 340 | — | 10,2 | 39,2 | 91,3 | 112,8 | 252 | 206,1 | 72,5 |
| 85-19 | L.l | 280 | 192 | — | 14,5 | 39,6 | 65,3 | 138,5 | 340,7 | 285,4 | 106,8 |
| 85-23 | L.l | 275 | 165 | — | — | — | 53,5 | 54,3 | 154,4 | 131,9 | 42,0 |
| 85-32 | L.l | 260 | 208 | — | 4,3 | 11,6 | 29,7 | 32,7 | 89,2 | 45,1 | ND |

Niveaux de contamination dans la chair en ng/g