

Rapports scientifiques et techniques
de l'IFREMER

N° 18 1990

**LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB)
EN MILIEU MARIN
BIOGÉOCHIMIE et ÉCOTOXICOLOGIE**

Michel MARCHAND, Alain ABARNOU, Claire MARCAILLOU-LEBAUT
Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer



Cette monographie est la première d'un ensemble dirigé
par *Daniel Cossa* dans le programme IFREMER.

ÉTUDES en SOUTIEN à la DÉFINITION des NORMES

destinées aux gestionnaires de l'environnement qui ont la charge de proposer les mesures réglementaires pour la protection de l'environnement.

Cet ensemble, publié dans la série "Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER", sera composé des monographies suivantes :

- Le cadmium en milieu marin *Daniel Cossa et Patrick Lassus,*
- L'étain et les organoétains en milieu marin *Claude Alzieu,*
- Les PCB en milieu marin *Michel Marchand (1), Alain Abarnou(1),
Claire Marcaillou-Le Baut, (2)*
- Le mercure en milieu marin *Daniel Cossa, Yves Thibaud, Michèle Roméo
et Mauricette Gnassia-Barelli,*
- Le plomb en milieu marin *Daniel Cossa, Françoise Elbaz-Poulichet,
Michèle Roméo,*
- L'arsenic en milieu marin *Pierre Michel*

(1) IFREMER - Centre de Brest - BP 70 - F - 29280 Plouzané Cedex
(2) IFREMER - Centre de Nantes, BP 1049 - F - 44037 Nantes Cedex 01

Service de la Documentation
et des Publications (S.D.P.)
IFREMER - Centre de Brest
BP 70 - 29280 PLOUZANÉ
Tél. 98 22 40 13 - Télex 940 627F

ISSN - 0761-3970

Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer, 1990

PREFACE

La nécessité de réglementer les activités humaines en vue de protéger l'environnement marin est devenue de plus en plus pressante au fur et à mesure du développement industriel et agricole de nos sociétés. Le but de la réglementation est d'établir un équilibre entre les différents usages de la mer. Gérer les ressources vivantes afin de garantir leur exploitation veut dire aussi les préserver, les faire fructifier.

Les réglementations ont pris depuis la dernière décennie un caractère plurinational que ce soit dans le cadre européen ou, dans celui plus large des Conventions Internationales du type Oslo-Paris. Ces décisions engagent l'avenir de chaque nation par leur coût et les choix économiques qu'elles impliquent. Chaque pays doit pouvoir évaluer ces coûts sociaux afin d'être en mesure de faire les choix en toute connaissance de cause et de conséquence. C'est à l'autorité politique de les faire. C'est à la communauté scientifique de fournir les connaissances susceptibles de guider ces choix.

Pour le milieu littoral français le rôle de l'IFREMER est capital. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser une série de monographies consacrées aux polluants chimiques prioritaires. Ces monographies reprennent de façon synthétique et critique les dernières connaissances scientifiques dans le domaine de la biogéochimie et de l'écotoxicologie marines. Elle constituent l'un des premiers bilans d'évaluation des niveaux de contamination du littoral français, largement documenté par le Réseau National d'Observation (RNO). Une tentative d'identification des zones à risques attire l'attention sur les relations entre les déversements et la santé du littoral et de son principal utilisateur l'homme.

Cette série porte sur le cadmium, les PCB, l'étain, le mercure, l'arsenic et le plomb. Je souhaite qu'elles guident les gestionnaires de l'environnement dans leur démarche et constituent une référence pour ceux qui, à des titres divers, s'intéressent à l'état de l'environnement marin.

Pierre PAPON
*Président Directeur Général
de l'IFREMER*

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	8
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I : BIOGÉOCHIMIE	
Sommaire	11
Summary	12
Introduction	13
1. Production, consommation et utilisation	14
2. Propriétés physiques et chimiques	18
3. Cycle biogéochimique	19
4. Distribution dans le milieu marin	34
5. Contamination du littoral français	42
Conclusion	63
CHAPITRE II : BIOACCUMULATION	
Sommaire	67
Summary	68
Introduction	69
1. Constat de la bioaccumulation	70
2. Processus de la bioaccumulation	72
3. Transformations et transport dans les organismes	76
4. Prédiction de la bioaccumulation	78
Conclusion	81
CHAPITRE III : ÉCOTOXICOLOGIE	
Sommaire	85
Summary	86
Introduction	87
1. Toxicité létale	87
2. Toxicité sublétale	102
Conclusion	109
CHAPITRE IV : ÉTUDE PAR CONGÉNÈRES	
Sommaire	113
Summary	114
Introduction	115
1. Nature et analyse des PCB	115
2. Distribution dans l'environnement	117
3. Transformation dans l'environnement	122
4. Effets biologiques	123
5. Choix des congénères à analyser en priorité dans l'environnement	124
Conclusion	126
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	131
BIBLIOGRAPHIE	135
ANNEXE : REGLEMENTATION CONCERNANT LE MILIEU MARIN	

RESUME - Le présent document constitue une synthèse des connaissances sur le comportement chimique, les processus de bioconcentration et l'écotoxicité des PCB en milieu marin. Il fait en particulier le point sur le niveau de contamination du littoral français. Les niveaux de concentration, les mécanismes et les quantités échangées entre les réservoirs géochimiques sont évalués. L'accent est mis sur les effets sublétaux et les mécanismes de toxicité. Les normes relatives au milieu marin actuellement en vigueur dans les pays de la Communauté Européenne sont répertoriées. Avec les conclusions, quelques recommandations de gestion et de recherche sont faites.

Mots clés : PCB, biogéochimie, contamination, écotoxicologie.

ABSTRACT - This report synthesizes the knowledge on the behaviour, bioconcentration processes and ecotoxicity of PCB in the marine environment. Contamination levels of the French coasts are examined. Concentration levels, mechanisms and fluxes between geochemical reservoirs are assessed. Emphasis is given on sublethal effects and toxicity mechanisms. Quality standards used in European Community countries are listed. Conclusions and recommendations for environmental management and research are given.

Key words : PCBs, biogeochemistry, contamination, ecotoxicology.

RESUMEN - El presente documento constituye una síntesis de los conocimientos sobre el comportamiento químico, los procesos de bioconcentración, y la ecotoxicidad de los PCB en medio marino. Los niveles de la contaminación de la costa francesa están discutidos. Los niveles de concentración, los mecanismos, y las cantidades intercambiadas entre los «tanques» geoquímicos están estimados. Los efectos subletales y los mecanismos de toxicidad están subrayados. Las normas relativas al medio marino actualmente vigentes en los países de la Comunidad Europea están catalogadas. Con las conclusiones, parecen algunas recomendaciones de gestión y de investigación.

Palabras llaves : PCB, biogeoquímica, contaminación, ecotoxicidad.

AVANT-PROPOS

Les polychlorobiphényles, plus communément appelés PCB, sont des substances organiques de synthèse, considérés comme des polluants chimiques prioritaires aussi bien aux Etats-Unis qu'en Europe si l'on se réfère aux listes établies respectivement par l'Agence pour la Protection de l'Environnement (EPA) et la Commission des Communautés Européennes (Journal officiel du 14/7/82).

La contamination de l'environnement, aussi bien terrestre que marin, les cas d'intoxication de l'homme et d'animaux survenus par ingestion d'aliments accidentellement contaminés par les PCB ont motivé, depuis 30 ans, l'étude du comportement et des effets toxiques de ces composés dans l'environnement.

Les connaissances ainsi acquises ont fait l'objet, depuis une quinzaine d'années, de la publication de plusieurs articles ou ouvrages de synthèse. Sans rechercher l'exhaustivité, nous citerons les rapports les plus significatifs concernant la chimie, la toxicité et la distribution de ces composés dans l'environnement (Hutzinger *et al.*, 1974 ; Kimbrough, 1974 ; Pearson, 1982 ; Duinker et Boon, 1986). Les critères biologiques pour évaluer les effets sur l'environnement ont fait l'objet d'une monographie canadienne (Roberts *et al.*, 1979). Des rapports de synthèse ont été réalisés à la demande d'organismes nationaux : l'Académie des Sciences (NAS, 1979), l'Agence pour la Protection de l'Environnement (EPA, 1983) aux Etats-Unis, et internationaux, notamment pour les pays de l'OCDE (OCDE, 1973, 1979, 1982), et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 1973, 1978). La synthèse la plus récente concernant les PCB dans l'environnement est rassemblée dans un ouvrage édité en trois volumes par Waid (1986 a, b ; 1987). En France, nous relevons une monographie générale sur la pollution par les composés organochlorés réalisée il y a 15 ans par la Documentation Française (1974) et, plus récemment, le recueil des actes des journées nationales d'information consacrées aux PCB et organisées par l'Ecole Nationale de la Santé Publique de Rennes (ENSP, 1988).

Dans ce contexte, à quoi bon vouloir réaliser une nouvelle monographie sur la contamination et la pollution du milieu marin par les PCB ? Deux raisons ont motivé ce nouvel effort de synthèse, d'une part, rendre disponible en langue française les plus récents développements des connaissances sur la biogéochimie, la bioaccumulation et l'écotoxicité des PCB en milieu marin, d'autre part, procéder à un inventaire-synthèse de la contamination du littoral français par ce type de contaminants organiques.

Ce document est donc un outil dans les mains du gestionnaire de l'environnement. Il peut également constituer une base de référence pour l'étudiant, l'enseignant et le chercheur qui souhaite s'informer rapidement sur le sujet avant d'approfondir un aspect particulier.

Les différents chapitres de cette monographie ont été au préalable soumis à des personnalités scientifiques extérieures pour recueillir leurs avis et leurs commentaires. Nous remercions tout particulièrement pour ce travail critique J. De Boer de Institute for Fisheries Investigations à Ijmuiden (Pays-Bas), P. De Voogt de l'Université Libre d'Amsterdam (Pays-Bas), E.K. Duursma du Netherlands Institute for Sea Research à Texel (Pays-Bas), S. Fowler du Laboratoire International de Radioactivité Marine (AIEA) à Monaco, M. O'Sullivan du Fisheries Research Centre à Dublin (Irlande), R. Albrecht de l'Institut Scientifique et Technique de l'Alimentation du CNAM à Paris et de nos collègues D. Cossa, A. Menesguen et P. Michel des centres IFREMER de Nantes et Brest. Les figures ont été réalisées par L. Giboire (IFREMER, Nantes).

INTRODUCTION

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des produits chimiques de synthèse et leur production commerciale a commencé en 1929. Ces produits sont ininflammables, inertes vis-à-vis des acides, des bases et autres produits chimiques corrosifs et il faut une température supérieure à 1000°C pour permettre leur dégradation complète. Cette stabilité chimique remarquable explique leur très large utilisation industrielle, comme agents diélectriques, fluides hydrauliques, fluides caloporteurs, adjuvants dans les lubrifiants, peintures, encres. Au total, la production mondiale cumulée est évaluée à 1,2 millions de tonnes. La production totale française, qui a commencé en 1945, est évaluée jusqu'à 1984 à 123.000 tonnes (Bletchly, 1984), soit sensiblement 10 % de la production mondiale.

La présence des PCB dans l'environnement a été longtemps méconnue, et la première identification remonte à 1966 dans l'archipel de Stockholm (Jensen, 1966). Par la suite, les études ont rapidement démontré que l'ensemble de l'environnement terrestre et marin était contaminé par ce type de composés.

Cette contamination résulte d'une persistance exceptionnelle des PCB dans l'environnement, conséquence de leur stabilité chimique. A ce premier caractère, s'ajoute celui d'une très grande liposolubilité qui explique leur tendance à s'accumuler dans les tissus lipidiques des organismes vivants. Les coefficients de partage entre les organismes aquatiques et l'eau varient entre 10^4 et 10^6 . Ainsi, des concentrations faibles dans l'environnement peuvent donner lieu à une accumulation élevée chez les membres de communautés biotiques vivant dans des écosystèmes contaminés. Les gammes de concentrations de

PCB observées dans les différents compartiments de l'environnement et dans les tissus biologiques peuvent varier de $0,1 \text{ ng.l}^{-1}$ dans l'eau de mer à 1000 mg.kg^{-1} dans les graisses de certains mammifères marins.

Les effets toxiques des PCB sur la santé humaine ont pu être observés au Japon, en 1968, à la suite d'une rupture accidentelle de canalisation, qui a entraîné la contamination d'une huile de riz de fabrication industrielle.

Les modèles biogéochimiques indiquent que le milieu marin est le milieu récepteur principal des PCB dispersés dans l'environnement. Ceci peut conduire à une dégradation de la qualité des écosystèmes marins. La rémanence de ces produits dans le milieu aquatique, leur toxicité et leur accumulation dans les organismes vivants constituent des facteurs essentiels de risques pour la santé humaine par le biais de la consommation des espèces exploitées.

C'est pour cette raison que plusieurs pays et organisations internationales ont commencé à réglementer en vue, d'une part, de réduire la dispersion des PCB dans l'environnement (normes à l'émission), d'autre part, de fixer des normes de concentrations maximales admissibles dans les aliments et les eaux de boisson.

Les mesures réglementaires, aussi bien pour la protection du milieu aquatique que pour la protection de la santé humaine, ne sont pas faciles à définir. Elles doivent s'appuyer sur des informations scientifiques fiables. Cette monographie, consacrée à la contamination du milieu marin par les PCB et à ses effets, réunit les informations les plus récentes et constitue (en

particulier) une synthèse des connaissances actuelles concernant la contamination du milieu littoral français.

Le document est divisé en quatre chapitres.

Dans le *premier*, le cycle biogéochimique des PCB dans l'environnement est décrit, ainsi que la distribution de ces composés dans le milieu marin. La contamination du milieu littoral français est présentée en termes de niveaux de concentrations dans les différents compartiments. Une approche des flux d'apports contaminants est également tentée sur la base des quelques données disponibles.

Le *deuxième chapitre* concerne la bioaccumulation, regroupant les processus de transfert, d'excrétion et de transformation des PCB chez les organismes marins. Le transfert biologique des PCB peut être modélisé ; pour cela le modèle thermodynamique de la bioaccumulation et le modèle dynamique des PCB dans une chaîne alimentaire sont tour à tour décrits.

Le *troisième chapitre* est consacré à la toxicité létale et sublétale des PCB vis-à-vis des organismes marins isolés ou sur des populations ou des écosystèmes. Les PCB constituent un mélange de composés chimiques distincts. Les progrès de l'analyse chimique permettent actuellement une séparation et une quantification par constituant (appelé congénère). Cette approche plus fine et récente permet une autre vision de la distribution des PCB dans l'environnement.

Les processus d'échange et de transformation ainsi que les effets biologiques sont décrits non plus globalement mais cette fois par congénère. Cette nouvelle approche fait l'objet du *quatrième chapitre*. Les principales réglementations nationales et internationales, directives ou propositions de réglementations qui concernent les PCB dans le milieu marin sont récapitulées en annexe du document.

A l'issue de cette synthèse, des recommandations de recherche sont faites pour améliorer l'aide à la prise de décisions à caractère réglementaire.

Chapitre I

BIOGEOCHIMIE

M. Marchand

Contenu	
Sommaire.....	11
Summary	12
Introduction.....	13
1. Production, consommation et utilisation.....	14
2. Propriétés physiques et chimiques	18
3. Cycle biogéochimique	19
4. Distribution dans le milieu marin	34
5. Contamination du littoral français	42
6. Conclusion	63

SOMMAIRE

Les PCB représentent un groupe de substances chimiques chlorées particulièrement rémanentes dans l'environnement. La production mondiale cumulée est évaluée à 1 200 000 tonnes et environ 30 % de cette production sont dispersés dans l'environnement, essentiellement dans le milieu océanique. La distribution de ces substances dans l'environnement marin est fonction des mécanismes d'échanges aux interfaces eau/atmosphère, eau/sédiment, aux processus de transformation abiotiques et biotiques, et aux processus de bioconcentration dans les organismes vivants. Les travaux réalisés depuis une vingtaine d'années permettent de décrire assez précisément le cycle biogéochimique des PCB dans le milieu océanique. La contamination du milieu marin côtier

français est examiné plus particulièrement. La production totale des PCB en France est estimée à 123 000 tonnes et les apports polluants vers le milieu marin côtier, par les fleuves et l'atmosphère, sont évalués entre 2,5 et 3 tonnes par an. Les zones côtières les moins touchées par la contamination des PCB sont localisées en Manche sur le littoral de la Manche occidentale et en Méditerranée sur le littoral est de la Corse. La zone la plus contaminée est l'estuaire et la baie de Seine qui reçoivent les apports contaminants du fleuve. De fortes contaminations sont également observées dans les zones industrielles et urbaines, et dans les secteurs qui reçoivent les effluents urbains non traités. Plusieurs études réalisées régulièrement suggèrent une décroissance générale des niveaux de contamination le long du littoral français depuis une décennie.

SUMMARY

PCB's are a groupe of chlorinated chemicals especially persistant in the environment. The total global production of PCB compounds is evaluated at 1 200 000 tons and about 30 % are dispersed in the environment, mainly in the oceans. Distribution of these substances in aquatic environment depends on exchange mechanisms at the seawater/atmosphere/sediment interfaces, abiotic and biotic transformation processes and bio-concentration processes into biota. Research works carried out since about twenty years allow to describe with sufficient precision the biogeochemical cycle of PCB's in the marine environment. The PCB contamination of French coastal

marine environment is investigated more precisely. Total PCB production in France is evaluated at 123 000 tons and pollutant inputs to the coastal marine environment, via rivers and atmosphere, are estimated between 2.5 and 3 tons/year. The least polluted zones are located in the English Channel along the North Coast of Brittany up to Normandy (West Cotentin), and in the Mediterranean along the East Corsica Coast. The most polluted area is the estuary and the Bay of Seine which receive river pollutant inputs. High PCB contaminations are also observed in industrial and urban zones, and in areas which receive untreated urban sewage. Several short-term temporal surveys suggest a general decrease in PCB levels along the French coastal marine environment over the last decade.

INTRODUCTION

La production industrielle des polychlorobiphényles (PCB)* a commencé en 1929. Une large utilisation de ces produits, comme liquides diélectriques ou fluides caloporteurs dans les lubrifiants, peintures, vernis, adhésifs, plastiques, découle directement de leurs propriétés physiques et chimiques particulières. Ces propriétés se caractérisent par une volatilité relativement faible, une insolubilité dans l'eau, une grande solubilité dans les solvants organiques et une constante diélectrique élevée. Les PCB sont inertes vis-à-vis des acides, des bases et autres produits chimiques corrosifs et il faut une température supérieure à 1000°C pour assurer leur dégradation complète.

La présence des PCB dans l'environnement a été longtemps méconnue. Il faut attendre 1966 pour que ce type de substances soit identifié pour la première fois dans l'environnement (Jensen, 1966)**. A la suite de cette découverte réalisée dans l'archipel de Stockholm, les études ont rapidement démontré que l'ensemble de l'environnement terrestre et marin était contaminé par les PCB. La stabilité chimique de ces produits qui a donné lieu à une très large utilisation industrielle explique également leur présence rémanente dans l'environnement. En raison du caractère liposoluble, les PCB ont tendance à s'accumuler dans les tissus lipidiques des organismes vivants. Les coefficients de partage relatifs des PCB entre les organismes aquatiques et l'eau sont de l'ordre de

$10^4 - 10^6$. Ainsi, des concentrations faibles peuvent donner lieu à une accumulation élevée chez les membres de communautés biotiques vivant dans des écosystèmes contaminés. Il est établi à présent que ces substances sont des contaminants que l'on retrouve systématiquement dans les écosystèmes aquatiques d'eau douce et d'eau salée.

Par ailleurs, la plus grande catastrophe provoquée par les PCB directement sur la santé humaine eut lieu au Japon en 1968. Une rupture accidentelle de canalisation qui contenait des PCB contaminait une huile de riz de fabrication industrielle jusqu'à des taux de 2 000 à 3 000 mg·kg⁻¹. Environ 15 000 personnes eurent à souffrir de cette contamination, bien que 1 000 personnes aient été reconnues officiellement victimes de la maladie «Yusho» (maladie de l'huile de riz), nom qui fut donné par la suite aux effets de cette intoxication (Umeda, 1972). Les signes et symptômes du Yusho ont été décrits par Goto et Higuchi (1969) et par Okumura et Katsuki (1969).

La contamination de l'environnement par les PCB, les cas d'intoxication de l'homme et d'animaux survenus par ingestion d'aliments accidentellement contaminés par des PCB ont stimulé l'étude du comportement et des effets toxiques de ces composés dans l'environnement. Il s'en est suivi, à partir des années 70, une limitation de l'exploitation commerciale des PCB et la promulgation de règlements visant à limiter la quantité de résidus de ces substances dans les produits alimentaires consommés par l'homme.

(*) : Synonymes également utilisés : biphényles polychlorés, diphényles polychlorés.

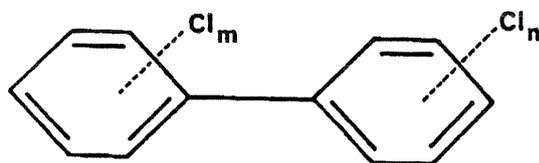
(**) : Pour la France, à notre connaissance, le premier article rapportant la présence de PCB est celui de Mestres *et al.* (1970), au titre évocateur : «Le DDT n'était pas coupable...».

1. PRODUCTION, CONSOMMATION ET UTILISATION

1.1. PRODUCTION

Le terme polychlorobiphényles (PCB) est un nom collectif pour désigner un groupe de substances chimiques définies comme hydrocarbures halogénés à haut poids moléculaire. Ils sont fabriqués par chloration progressive du radical biphényle en présence d'un catalyseur (limaille de fer ou chlorure ferrique). La chloration du biphényle peut conduire à la substitution des atomes d'hydrogène par 1 à 10 atomes de chlore (figure 1).

Figure 1 : Structure chimique des PCB



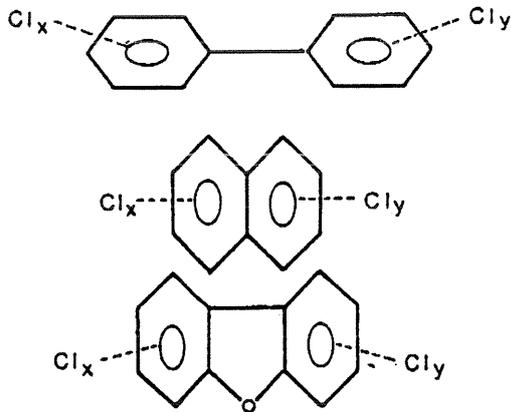
En théorie, il peut exister 209 constituants distincts (appelés congénères), mais en réalité tous ne sont pas formés par chloration directe du radical biphényle. Les PCB commerciaux sont des mélanges techniques de PCB, habituellement désignés par leur pourcentage moyen en poids de chlore. Ils sont connus sous différents noms selon les pays d'origine : Aroclor (E.U.), Pyralène, Phénochlor (France), Clophen (R.F.A.), Fenchlor (Italie), Pyrochlor (Grande-Bretagne), Kanechlor (Japon), Sovol (U.R.S.S.), Delor (Tchécoslovaquie). Chaque fabricant a adopté son propre système d'identification. Ainsi, le Chlophen A60, le Phénochlor DP6, l'Aroclor 1260, le Kanechlor KC600, représentant des mélanges commerciaux de PCB contenant en moyenne 60 % de chlore (tableau 1).

La synthèse industrielle des PCB ne conduit pas à la formation de produits secondaires mesurables à des niveaux supérieurs à 100 mg.kg⁻¹ (NAS, 1979). Toutefois, des petites quantités de polychlorodibenzofuranes (PCDF), de polychloronaphtalènes (PCN) sont décelables dans les mélanges commerciaux, à des concentrations variant entre 1 et 20 mg.kg⁻¹ (figure 2.) (Vos *et al.*, 1970; Bowes *et al.*, 1979). Les polychlorodibenzodioxines n'ont pas été identifiés dans les formulations commerciales de PCB.

La production industrielle des PCB a commencé aux Etats-Unis à partir de 1929, elle a augmenté régulièrement chaque année pour atteindre en 1970 un maximum de 38 000 tonnes. Depuis cette date, elle a baissé rapidement, la Monsanto Company, seule société productrice aux Etats-Unis, ayant volontairement limité ses ventes. La production totale cumulée de PCB jusqu'en 1971 a atteint 0,5 10⁶ tonnes en Amérique du Nord et vraisemblablement le double pour le monde entier (OMS, 1978). Le dernier rapport de l'OCDE (1982) fournit des informations relatives à la décennie des années 70 (tableau 2). A la suite de la décision du Conseil de l'OCDE en 1973 concernant «la protection de l'environnement par un contrôle des diphényles polychlorés», la production totale en PCB a montré un net déclin. En 1980, dans les pays membres elle a été réduite de 60 % (de 44 300 à 16 600 tonnes), plus de 80 % de cette diminution provient de la réduction des taux de production en Grande-Bretagne et aux Etats-Unis et la production des PCB pour les pays membres de l'OCDE est limitée à la France, l'Allemagne, l'Italie et l'Espagne. A présent, les PCB ne sont plus fabriqués aux Etats-Unis, en Grande-Bretagne et au Japon. Les données concernant les pays non-membres de l'OCDE ne sont pas disponibles. La France et l'Allemagne sont devenus les principaux producteurs de PCB avec des chiffres de production de 6 000 à 7 000 tonnes par an (année 1980). En estimation cumulée, la production française est estimée à 300 tonnes de 1945 à 1949, 2 540 tonnes de 1950 à 1954, 98 780 tonnes de 1955 à 1980 et enfin

21 560 tonnes de 1980 à 1984, soit un total cumulé jusqu'en 1984 de l'ordre de 123 000 tonnes (Bletchly, 1984).

Figure 2 : Structures chimiques des PCB et de produits secondaires



puis en soustrayant ceux des exportations (tableau 3). Cette consommation apparente ne tient pas compte de l'utilisation des stocks. La comparaison des chiffres, les plus anciens et les plus récents, indique une diminution totale de plus de 80 % de la consommation apparente dans les dix-sept pays membres de l'OCDE. Dans douze pays, il n'y a plus ou pratiquement plus de consommation apparente.

1.3. UTILISATION

Les applications commerciales des PCB ont été passées en revue dans le premier rapport de l'OCDE (1973). Pour l'environnement, ces ap-

Tableau 1 : Comparaison de mélanges commerciaux de PCB (source : De Kok 1983)

Noms commerciaux						Nbre moyen d'atomes de Cl par molécule	% moyen pondéral moyen en Cl
Aroclor	Clophen	Phenochlor	Pyralène	Kanechlor	Fenclor		
1221						1,15	21
1232			2 000	200		2	32 - 33
1242	A30	DP3	3 000	300	42	3	40-42
1248	A40	DP4		400		4	48
1254	A50	DP5		500	54	5	52 - 54
1260	A60	DP6		600	64	6 - 6,3	60
1262						6,8	62
1268						8,7	68
1270						9,5	70

1.2. CONSOMMATION

La consommation apparente en PCB a été calculée pour les pays-membres de l'OCDE en ajoutant les chiffres de production et d'importation,

plifications peuvent se diviser en trois catégories :

Les systèmes clos contrôlables concernent les PCB utilisés comme diélectriques dans les transformateurs et les grands condensateurs (> 1 kg) destinés à corriger les facteurs de puissance.

Tableau 2 : Production annuelle de PCB dans les pays membres de l'OCDE.
Chiffres exprimés en 10³ tonnes (source : OCDE, 1982)

Pays	1970	1971	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
Etats-Unis	38	18	19,1	18,4	14,2	13,4	6,0	-	-	0
France	-	7,6	9,6	9,5	7,2	7,2	7,6	7,9	-	6,5
Allemagne	-	8,0	6,9	8,4	7,3	6,6	5,7	7,6	-	7,3
Grande-Bretagne	-	5,0	4,1	4,8	3,3	3,0	0,3	0	0	0
Italie	-	1,5	2,5	-	1,9	1,9	2,3	1,8	1,4	1,5
Espagne	-	1,5	-	1,9	-	-	1,5	-	-	1,2
Japon	11	6,8	-	-	-	-	-	-	-	0
TOTAL (OCDE)		48,4			34,0	32,1	23,5	17,3		16,6

- : Chiffre non communiqué à l'OCDE.

Production française
Chiffres exprimés en tonnes (source : Ministère de l'Environnement).

1980	1981	1982	1983	1984
6 419	4 420	4 473	2 535	3 713

Tableau 3 : Consommation apparente annuelle (production + importations - exportations) dans quelques pays membres de l'OCDE.
Chiffres exprimés en tonnes et arrondis à la dizaine (source : OCDE)

Pays	1973	1976	1980
Etats-Unis	16 930 *	11 340	0
Canada	1 280	1 160	0
France	5 390	2 810	1 690
Allemagne	4 970	4 280	2 590
Gde-Bretagne	1 110	590	0
Espagne	2 150 *	1 500 **	1 240
Italie	3 010	980	120
Japon	0	0	0

* : année 1974.

** : année 1977.

Les systèmes clos incontrôlables, où la récupération des PCB, bien que théoriquement possible, n'est guère envisageable sur un plan pratique. Ces systèmes concernent l'utilisation des PCB comme fluides caloporteurs, fluides hydrauliques (notamment dans l'industrie minière et l'aviation) et comme fluides dans les pompes à vide. L'utilisation des PCB dans les petits condensateurs (inférieur ou égal à 1 kg) représente un exemple type d'application en système clos où ils sont presque entièrement irrécupérables.

Les utilisations dispersives sont celles où la récupération des PCB n'est pas possible, étant

donné qu'ils ne sont pas contenus dans un système clos, mais sont en contact direct avec l'environnement. On les retrouve ainsi dans la formulation d'huiles de lubrification et de coupe, dans les pesticides et surtout comme plastifiants dans les peintures, encres, papiers à polycopier, adhésifs, mastics et plastiques.

Jusqu'en 1970, les utilisations de PCB aux Etats-Unis (Nisbet et et Sarofim, 1972) et au Japon

dans les fluides hydrauliques a pratiquement cessé. Les transformateurs et les condensateurs électriques restent les consommateurs principaux de PCB dans la plupart des pays membres.

Les diverses utilisations des PCB en France sont résumées dans le tableau 4. La consommation dans les années 80 représente 18 à 30 % de la production française et l'essentiel de cette consommation concerne le matériel électrique. On

Tableau 4 : Consommation des PCB en France durant les quinze dernières années
(chiffres exprimés en tonnes). Source : OCDE (1973, 1982).

	1971	1973	1976	1980*
Agents diélectriques France				
- transformateurs		2 940	2 286	1 456
- condensateurs (gros et petits)	4 590	1 300	429	4 957
Fluides caloporteurs et hydrauliques	150	150	5	48
Huiles de lubrification et de coupe	270	222	0	0
Plastifiants	525	557	0	0
Autres usages	105	115	0	0
TOTAL	5 640	5 284	2 720	6 461

* : Il convient de remarquer la contradiction des chiffres de consommation avec ceux ci-dessous et ceux du tableau 4.

	1980	1981	1982	1983	1984
Agents diélectriques France					
- transformateurs	1 028	989	708	682	732
- condensateurs*	550	327	94	25	34
TOTAL	1 578	1 316	802	707	766

* : Uniquement gros condensateurs, les petits ne contiennent plus de PCB depuis 1980.

(Ishi, 1972) se répartissaient entre 50 et 70 % comme agents diélectriques (condensateurs et transformateurs), 20 à 30 % comme plastifiants et de 10 à 15 % comme fluides hydrauliques et caloporteurs. Par suite de diverses réglementations mises en place à partir de 1972 pour limiter la dispersion des PCB dans l'environnement, la plupart des usages en systèmes ouverts, qui constituaient la source principale de contamination, ont peu à peu cessé. Par ailleurs, des réductions substantielles des utilisations en systèmes clos ont été enregistrées dans un grand nombre de pays-membres de l'OCDE (1982). Ainsi, la consommation des PCB dans les systèmes caloporteurs et

estime qu'une centaine de milliers de transformateurs sont en service dans les immeubles d'habitation et de bureaux, dans les écoles, hôpitaux et entreprises. Les quantités de PCB utilisées varient selon la grosseur des transformateurs d'une centaine de kilogrammes à plusieurs tonnes. En moyenne, cette quantité est évaluée à 500 kg de PCB par unité, ce qui représente pour le parc national une utilisation de 50 000 tonnes de PCB dans les transformateurs électriques. Les petits condensateurs pour moteurs électriques ou tubes fluorescents contiennent quelques dizaines de cm³ de PCB. Les plus gros condensateurs, utilisés pour corriger le coefficient de puissance

basse et moyenne tension, contiennent en moyenne 10 kg de PCB par élément, soit pour environ 300 000 unités installées sur le territoire, une quantité totale de 3 000 tonnes. Au niveau national, la quantité totale de PCB utilisée se situerait donc entre 50 000 et 60 000 tonnes.

2. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

L'environnement, pris dans son sens le plus général, peut être schématisé en ses quatre principaux compartiments : l'atmosphère, l'eau, les sédiments (ou les sols) et la matière vivante. Le

chimiques dépend des conditions de l'environnement lui-même, mais également de la structure chimique des substances considérées, et par conséquent, de leurs propriétés physico-chimiques telles que la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de la loi de Henry, le coefficient de partage octanol/eau. Ces propriétés conditionnent les mécanismes d'échange à l'interface eau/atmosphère, les processus d'absorption sur les sols ou les sédiments, le transfert biologique (bioconcentration).

Les principales propriétés physico-chimiques des différentes formulations commerciales de PCB, du type Aroclor (pour les équivalences, cf tableau 1) sont résumées dans le tableau 5. D'im-

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques des PCB et autres composés organochlorés

Composés	Poids moléculaire moyen (g)	% moyen en chlore	Température d'ébullition (°C)	Pression de vapeur (Atm) (1)	Solubilité (mole l ⁻¹) (2)	Constante de la loi de Henry H (Atm m ³ mole ⁻¹) (3)	Coefficient de partage octanol/eau (4)
PCB							
Aroclor 1242	261	42	325 - 366	(5,4 - 11,8) 10 ⁻⁷	(0,8 - 2,7) 10 ⁻⁶	5,73 10 ⁻⁴	5,58
Aroclor 1248	288	48	340 - 375	(6,5 - 10,9) 10 ⁻⁷	(1,8 - 3,4) 10 ⁻⁷	3,51 10 ⁻³	6,11
Aroclor 1254	327	54	365 - 390	(1,0 - 2,4) 10 ⁻⁷	(0,4 - 2,1) 10 ⁻⁷	2,76 10 ⁻³	6,47
Aroclor 1260	372	60	385 - 420	(5,4 - 11,8) 10 ⁻⁸	(0,8 - 6,7) 10 ⁻⁸	7,13 10 ⁻³	6,91
DDT	354	-	260	1,3 10 ⁻¹⁰	3,4 10 ⁻⁹	3,89 10 ⁻⁵	6,19
Lindane	291	-	323	1,24 10 ⁻²	2,5 10 ⁻⁵	4,93 10 ⁻⁷	3,85
Tétrachloroéthylène	166	-	121	1,84 10 ⁻²	9,0 10 ⁻⁴	2,00 10 ⁻²	2,53

(1) Réf. : Pearson (1982)

(2) Réf. : Mackay *et al.* (1980)

(3) Réf. : Mackay et Leinonen (1975)

(4) Réf. : Mackay (1982)

cycle biogéochimique d'une substance chimique est décrit en termes, d'une part, de mécanismes de transport (ou de transfert) entre les différents compartiments, d'autre part, de processus de transformation, ou de dégradation biotique ou abiotique, à l'intérieur de ces compartiments. L'importance de ces différents processus biogéo-

portants progrès analytiques ont été réalisés ces dernières années pour identifier et doser les PCB par congénère (Mullin *et al.*, 1984). Les composés sont identifiés selon un chiffre établi selon la nomenclature de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) et proposé par Ballschmiter et Zell (1980).

Une présentation spécifique des propriétés physico-chimiques pour quelques congénères de PCB, en fonction de leur degré de chloration, est présentée dans le tableau 6.

est et mesurent une concentration moyenne dans l'eau de mer de 35 ng.l⁻¹ en surface et de 10 ng.l⁻¹ à 200 m de profondeur, ce qui représente, pour l'ensemble de la couche de mélange des

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques de quelques congénères de PCB
(Source : EPA, 1983)

Congénère (n°)	Solubilité dans l'eau (25°C) mole l ⁻¹	Pression de vapeur (25°C) Atm.	Coefficient de la loi de Henry H Atm. m ³ mole ⁻¹	Coefficient de partage octanol/eau log K _{ow}
Monochloro- 2- (1)	2,2 10 ⁻⁵	3,7 10 ⁻⁵	1,7 10 ⁻³	4,44
Dichloro- 2,5- (5)	8,7 10 ⁻⁶	1,4 10 ⁻⁵	1,7 10 ⁻³	5,16
2,6- (10)	6,2 10 ⁻⁶		2,3 10 ⁻³	4,93
Trichloro- 2,4,5- (29)	6,3 10 ⁻⁷	1,1 10 ⁻⁷	1,8 10 ⁻⁴	5,66
2,4,6- (30)	8,8 10 ⁻⁷		1,4 10 ⁻⁴	5,47
Tétrachloro- 2,2',4',5- (49)	5,6 10 ⁻⁸	4,9 10 ⁻⁹	8,6 10 ⁻⁵	5,73
2,3,4,5- (61)	7,2 10 ⁻⁸		6,8 10 ⁻⁵	5,72
Pentachloro- 2,3,4,5,6- (116)	1,7 10 ⁻⁸	1,0 10 ⁻⁹	6,0 10 ⁻⁵	6,30
Hexachloro- 2,2',3,3',4,4'- (128)	7,8 10 ⁻¹⁰	2,2 10 ⁻¹⁰	2,9 10 ⁻⁴	6,98
2,2',3,3',6,6'- (136)	1,7 10 ⁻⁸		1,3 10 ⁻⁵	6,55
Heptachloro- 2,2',3,3',4,4',6- (171)	5,5 10 ⁻⁹	4,7 10 ^{-11*}	8,6 10 ^{-6*}	6,68
Octachloro- 2,2',3,3',5,5',6,6'- (202)	9,2 10 ⁻¹⁰	1,0 10 ^{-11*}	1,1 10 ^{-5*}	7,11
Nonachloro- 2,2',3,3',4,5,5',6,6'- (208)	3,9 10 ⁻¹¹	2,5 10 ^{-12*}	6,4 10 ^{-5*}	8,16
Décachloro- 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'- (209)	1,5 10 ⁻¹¹	5,3 10 ^{-13*}	3,5 10 ^{-5*}	8,26

* : Valeurs à considérer avec prudence selon le rapport EPA (1983).

3. CYCLE BIOGEOCHIMIQUE

3.1. PREMIERS ELEMENTS DU CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DES PCB

En 1972, Harvey *et al.* (1973) identifient les PCB dans le bassin de l'Atlantique nord-ouest et nord-

200 premiers mètres du bassin océanique considéré (10¹⁵ m³), une quantité de 20 000 tonnes, soit sensiblement l'équivalent de la production annuelle des Etats-Unis en 1971. Un an plus tard, les mêmes auteurs (Harvey *et al.*, 1974 a) observent que les concentrations de PCB dans l'eau ont fortement diminué et se situent au niveau du ng.l⁻¹. Cette décroissance, d'un facteur 40, fut attribuée aux effets conjugués, d'une part, des

réglementations mises en place dans les pays industrialisés à partir du début des années soixante-dix, d'autre part, au transfert vertical vers les couches océaniques profondes de ces composés fixés préférentiellement sur le matériel particulaire. Une telle explication souleva en réalité plus de questions qu'elle n'en résolvait (cf. la discussion de Bidleman *et al.*, 1976 et Duce et Duursma, 1977). Ainsi, en admettant une cinétique de décroissance du premier ordre, la durée de vie d'une molécule de PCB dans la couche de mélange était évaluée de l'ordre de 3 mois, ce qui correspond à un taux de renouvellement extrêmement rapide. Ceci signifiait, en d'autres termes, qu'à tout moment, au début des années 70, la production annuelle des PCB aux Etats-Unis était contenue dans les 200 premiers mètres des eaux de l'Atlantique nord. L'éventualité d'une incertitude dans la qualité des analyses initiales fût avancée. Cependant, les résultats obtenus dans la même région océanique, par une autre équipe de recherche de l'université de Rhode Island, confirmaient ceux de G. Harvey. En 1971, Olney et Wade (1972) trouvent une concentration moyenne de PCB dans l'eau de mer à 25 ng.l^{-1} et en 1973, cette concentration est mesurée inférieure à $1,5 \text{ ng.l}^{-1}$ par Bidleman et Olney (1974). Ainsi, deux groupes de résultats analytiques indépendants suggèrent une décroissance d'un facteur 20 à 40 des PCB dans les eaux superficielles de l'Atlantique nord entre 1971 et 1973, sans qu'il soit possible d'avancer une explication réellement satisfaisante. Cette décroissance a été également observée dans les eaux du large en Méditerranée. La concentration moyenne évaluée à 2 ng.l^{-1} en 1975 par Elder et Villeneuve (1977) passait à $0,7 \text{ ng.l}^{-1}$ de 1977 à 1979 selon les travaux de Villeneuve *et al.* (1980).

Le rôle joué par l'atmosphère comme source d'apport et de contamination des eaux océaniques est confirmé par les analyses de PCB dans l'air. Les concentrations varient de $0,05$ à $1,0 \text{ ng.m}^{-3}$ et les mesures effectuées montrent par ailleurs que les PCB sont présents dans l'atmosphère marin principalement à l'état gazeux (Bidleman *et al.*,

1976). Une première évaluation du transfert des PCB de l'atmosphère vers le milieu marin, résultat d'un certain nombre d'hypothèses de calcul et non d'observations uniquement expérimentales, donne un chiffre de l'ordre de $14 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Bidleman *et al.*, 1976; Duce et Duursma, 1977). La dispersion des PCB par l'atmosphère à l'échelle planétaire est démontrée par l'étude de la contamination des mammifères marins dans l'hémisphère austral, dans les zones antarctiques et subantarctiques isolées et éloignées des sources de contamination directes. Ainsi, Abarnou *et al.* (1986) identifient des résidus de PCB et autres organochlorés persistants (DDT, HCB) dans les tissus adipeux de dauphins capturés dans la zone côtière des îles Kerguelen dans l'océan Indien austral à des niveaux de présence de $1\ 150 \pm 770 \text{ ng.g}^{-1}$ par rapport aux lipides extraits.

Le transfert vertical des PCB vers les couches d'eaux océaniques profondes est également démontré indirectement par l'étude de la contamination des organismes pélagiques (Harvey *et al.*, 1974 b) et abyssaux (Arima *et al.*, 1979). En zone hauturière, la contamination dans le muscle de poissons abyssaux ($1-2 \text{ ng.g}^{-1}$, poids frais) est du même ordre de grandeur que celle observée dans les poissons mésopélagiques ($2-14 \text{ ng.g}^{-1}$) mais elle reste très inférieure à la contamination mesurée dans les espèces capturées en zones côtières ($20-40 \text{ ng.g}^{-1}$). Par ailleurs, une forte accumulation des PCB dans les lipides du foie, de 400 à $1\ 500 \text{ ng.g}^{-1}$, est observée dans les poissons abyssaux. La contamination des fonds océaniques est confirmée par les travaux de Harvey et Steinhauer (1976 c) qui, d'une part, identifient à l'état de traces les résidus de PCB dans la couche superficielle des deux premiers centimètres de carottes sédimentaires, d'autre part, évaluent un taux de transfert vertical des PCB de $5 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ en utilisant un piège à particules, immergé par $2\ 000$ mètres de fond.

Ces données générales obtenues en milieu océanique hauturier permettent de mettre en évidence

les éléments significatifs du cycle biogéochimique des PCB dans l'environnement marin :

- la contamination des eaux océaniques par les PCB est le reflet d'un processus de transfert atmosphérique et d'échange à l'interface eau/atmosphère ;

- le processus d'adsorption des PCB sur le matériel particulaire aboutit à un transfert vertical de ces composés vers les couches océaniques profondes ;

- l'identification des PCB dans les couches superficielles des sédiments marins confirme le processus de transfert vertical lié au transport sédimentaire et démontre la persistance de ces composés de synthèse dans l'environnement marin, ce qui tend à admettre comme négligeable tout processus significatif de dégradation microbienne des PCB ;

- la contamination des organismes pélagiques abyssaux et des mammifères marins, prédateurs de niveau trophique élevé, ainsi que la forte accumulation de ces composés dans le foie des poissons, démontre le caractère lipophile de ces substances, leur capacité de bioconcentration dans les organismes vivants et l'absence de processus rapide de détoxification, notamment chez les poissons.

3.2. ECHANGE EAU/ATMOSPHERE

La dynamique du transfert des substances chimiques entre l'atmosphère et l'eau recouvre en réalité trois processus distincts, d'une part, dans un sens réversible les échanges gazeux à l'interface eau/atmosphère, d'autre part, dans un sens irréversible les transports de l'atmosphère vers l'océan constitués par les retombées des particu-

les solides atmosphériques (voie sèche) et les apports des eaux de pluie et de neige (voie humide), (Hunter et Liss 1977).

3.2.1. LES PCB DANS L'ATMOSPHERE

Les concentrations de PCB mesurées dans l'atmosphère sont résumées dans le tableau 7. Les teneurs observées varient dans une large gamme, de 0,01 à 0,1 ng.m⁻³ dans les zones marines non soumises à des apports polluants directs à plusieurs ng.m⁻³ dans les secteurs continentaux. Dans les secteurs littoraux, les concentrations mesurées se situent dans une gamme intermédiaire, de 0,2 à 1 ng.m⁻³. Sur 36 mesures réalisées à Monaco, de 1975 à 1977, les concentrations observées varient de 0,03 à 1,0 ng.m⁻³, soit une teneur moyenne de $0,34 \pm 0,27$ ng.m⁻³ (Villeneuve, 1984, 1986).

Les substances organiques dans l'atmosphère sont distribuées entre une phase particulaire (adsorption sur les aérosols) et une phase gazeuse. Les mesures effectuées montrent que la plupart des substances halogénées de synthèse se trouvent dans l'atmosphère à l'état gazeux et une petite fraction est liée aux particules atmosphériques. Bidleman *et al.* (1976) évaluent, dans l'atmosphère au-dessus de l'océan Atlantique, à plus de 95 % la quantité de PCB passant à travers un filtre en fibre de verre qui retient les particules de taille supérieure à 0,015 µm. Ceci est en accord avec des considérations théoriques qui estiment que les substances organiques ayant une pression de vapeur supérieure à 10⁻⁸ mm Hg sont dans l'atmosphère à l'état gazeux et celles ayant une pression de vapeur inférieure à 10⁻⁸ mm Hg sont essentiellement à l'état particulaire (Einsenreich *et al.*, 1981). Les PCB (Aroclor 1242, 1248, 1254 et 1260) ont des pressions de vapeur comprises entre 0,4 et 9,0 10⁻⁴ mm Hg (soit de 0,5 à 12 10⁻⁷ Atm.) beaucoup plus importantes que celles du DDT (# 10⁻⁸ mm Hg). En réalité, la distribution des substances halogénées à haut poids moléculaire dans l'atmosphère dépend étroitement de la composition et de la concentration

Tableau 7 : PCB dans l'air en zones terrestres et marines.

Lieu	Date	Concentration (ng m ⁻³)	Moyenne (ng m ⁻³)	Références
Milieu terrestre				
Etats-Unis :				
Lac Supérieur	1978	0,9 - 3,5	1,5	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
Lac Supérieur	1979	0,5 - 1,8	1,0	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
Minéapolis	1978	1,3 - 20	7,0	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
Lac Michigan	1979	1,0 - 5,4	3,3	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
Chicago	1976	3,6 - 11,0	7,7	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
Columbia SC	1976-1979		1,50	Atlas et Giam (1985)
Denver CO	1980		0,45	Atlas et Giam (1985)
New Bedford MA	1980		9,30	Atlas et Giam (1985)
Milieu marin				
Atlantique :				
Bermudes	1973	0,15 - 0,5	0,30	Harvey et Steinhauer (1974)
Grand Banks	1973	0,05 - 0,16	0,086	Harvey et Steinhauer (1974)
Bermudes	1973	0,19 - 0,66	0,51	Bidleman et Olney (1974)
Baie de Chesapeake	1973	1,0 - 2,0		Bidleman <i>et al.</i> (1976)
Bermudes - (E.U.)	1973-1974	< 0,05 - 1,6	0,99	Bidleman et Olney (1974)
Atlantique N.-O.	1976	0,10 - 0,94	0,46	Giam <i>et al.</i> (1978)
Terre Neuve	1977	0,042 - 0,150	0,115	Bidleman <i>et al.</i> (1981)
Barbades	1977-1978	< 0,05 - 0,37	0,057	Bidleman <i>et al.</i> (1981)
Côtes britanniques	1974	< 0,20 - 0,80		Dawson et Riley (1977)
Golfe du Mexique	1977	0,17 - 0,79		Giam <i>et al.</i> (1980)
Pacifique :				
Atoll de Enewetak	1979	(Aro. 1242) 0,35 - 1,02	0,54	Atlas et Giam (1981)
Atoll de Enewetak		(Aro. 1254) 0,01 - 0,10	0,06	Atlas et Giam (1981)
Pacifique sud :				
Pérou		(Aro. 1254)	0,012	Giam et Atlas (1986)
Samoa	1981	(Aro. 1254)	0,012	Giam et Atlas (1986)
New-Zealand	1983	(Aro. 1254)	0,005	Giam et Atlas (1986)
Pacifique ouest	1980-1981	0,089 - 0,74	0,25	Tanabe <i>et al.</i> (1982)
Pacifique ouest	1981	0,041 - 0,061	0,051	Tanabe et Tatsukawa (1986)
Pacifique ouest	1982	0,022 - 0,095	0,043	Tanabe et Tatsukawa (1986)
Mer de Bering	1981	0,026 - 0,059	0,041	Tanabe et Tatsukawa (1986)
Océan Indien :				
Région est	1980	0,066 - 0,33	0,15	Tanabe <i>et al.</i> (1982)
Région ouest	1982	0,060 - 0,24	0,16	Tanabe <i>et al.</i> (1983)
Océan Antarctique				
	1980-1981	0,056 - 0,18	0,091	Tanabe <i>et al.</i> (1982)
	1982	0,076 - 0,11	0,091	Tanabe <i>et al.</i> (1983)
	1981-1982	0,017 - 0,17	0,061	Tanabe <i>et al.</i> (1983)
Méditerranée :				
Bassin ouest	1975	0,10 - 0,30	0,20	Elder <i>et al.</i> (1976)
Bassin ouest	1975-1977	0,05 - 0,30	0,20	Villeneuve (1984, 1986)
Monaco	1975-1977	0,03 - 1,00	0,34	Villeneuve (1984, 1986)
Mer Tyrrhénienne	1975	0,1	0,1	Villeneuve (1984, 1986)
Mer Ligure	1975	0,3	0,3	Villeneuve (1984, 1986)
Mer Adriatique	1977	0,04 - 0,1	0,7	Villeneuve (1984, 1986)

des aérosols. La température de l'atmosphère joue également un rôle dans le partage des PCB entre les phases gazeuse (G) et particulaire (P). Le rapport entre les deux phases peut être décrit par une équation empirique du type :

$$\log (G/P) = m T^{-1} + b - \log (TPS) \quad (1)$$

où m et b sont des constantes, T la température absolue dans l'atmosphère et TPS la concentration totale des particules en suspension ($\omega g \cdot m^{-3}$), (Yamasaki *et al.*, 1982). Atlas *et al.* (1986) citent les travaux de Bidleman qui évaluent l'équation (1) pour les PCB (Aroclor 1254), mesurés en milieu continental urbain avec $m = -4\,686$, $b = 19,428$. En utilisant cette relation, le tableau 8 illustre le pourcentage de PCB présent sous forme particulaire dans l'atmosphère d'un milieu urbain et d'un milieu océanique.

Tableau 8 : Pourcentage de PCB (Aroclor 1254) présent en phase particulaire dans l'atmosphère en fonction de la concentration de l'aérosol et de la température. (Atlas *et al.*, 1986).

Environnement	Milieu urbain	Milieu océanique
Concentration de l'aérosol	60 $\mu g m^{-3}$	7 $\mu g m^{-3}$
Température :		
20° C	2,1 %	0,3 %
0° C	25,0 %	3,7 %

Des PCB plus légers (ex : Aroclor 1242) ont une pression de vapeur cinq fois plus importante que le mélange Aroclor 1254 et le pourcentage de la fraction particulaire sera sensiblement cinq fois moins importante.

Ainsi, le faible taux de PCB à l'état particulaire, réellement observé dans l'atmosphère, est en accord avec des considérations théoriques.

3.2.2 ECHANGE GAZEUX EAU/ATMOSPHERE

A l'équilibre, le coefficient de partage air/eau d'une substance est défini comme le rapport des concentrations dans les deux phases :

$$K_{\text{air/eau}} = \frac{C_{\text{air}}}{C_{\text{eau}}} \quad (2)$$

Si la substance considérée obéit à la loi des gaz parfaits, la concentration dans l'atmosphère peut être exprimée par :

$$C_{\text{air}} = \frac{P}{RT} \quad (\text{mole} \cdot \text{m}^{-3})$$

où P représente la pression, R la constante des gaz parfaits ($82 \cdot 10^{-6} \text{ Atm} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température absolue en degré Kelvin (K). Par ailleurs, à l'équilibre, la constante de la loi de Henry H ($\text{Atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$) définit la relation existant entre la pression de vapeur P (Atm) d'une substance chimique dans la phase gazeuse et sa concentration C ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$) dans la phase aqueuse ($H = P/C$).

Ainsi, le coefficient de partage $K_{\text{air/eau}}$ est exprimé par le nombre sans dimension :

$$K_{\text{air/eau}} = \frac{H}{RT} \quad (3)$$

Le transfert gazeux des substances chimiques entre l'océan et l'atmosphère a été décrit par le modèle de Liss et Slater (1974), constitué par un système interfacial à deux couches ultra-superficielles où l'on admet que les transferts gazeux, dans l'un ou l'autre sens, ont lieu par diffusion moléculaire selon la première loi de Fick. L'équation de base décrivant le flux F ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) de

l'échange gazeux est donnée par la relation :

$$F = K \Delta C \quad (4)$$

Où ΔC représente le gradient de concentration (mole.m^{-3}) entre les deux couches et K le coefficient de transfert gazeux assimilable à une mesure de vitesse (m.h^{-1}). L'inverse de K représente la résistance R (h.m^{-1}) du système au transfert.

Le développement de l'équation de base est donné, selon des variantes de présentation, par Liss et Slater (1974), Hunter et Liss (1977), Mackay et Leinonen (1975), Mackay et Yeun (1983), Atlas et Giam (1985). Il montre que la résistance totale au transfert (R) est égale à la somme de la résistance du transfert dans la phase liquide (r_l) et de la résistance du transfert dans la phase gazeuse (r_g). Pour certaines substances chimiques, une seule phase, liquide ou gazeuse, contrôle le transfert à l'interface, l'autre pouvant être ignorée. Ainsi, le transfert par évaporation des substances volatiles est contrôlé par la phase liquide.

Le développement mathématique du modèle montre, par ailleurs, que c'est la constante de la loi de Henry (H) qui représente bien le paramètre physique clé pour estimer l'échange gazeux à l'interface eau/air. Mackay (1980) définit ainsi une échelle de volatilité des substances chimiques selon la valeur de (H) :

- substances volatiles :

$$H > 4.10^{-3} \text{ Atm. m}^3.\text{mole}^{-1}$$

- substances modérément volatiles:

$$4.10^{-3} > H > 10^{-6} \text{ Atm. m}^3.\text{mole}^{-1}$$

- substances non volatiles :

$$H < 10^{-6} \text{ Atm.m}^3.\text{mole}^{-1}$$

Nous voyons donc l'importance de la constante de la loi de Henry (H) qui détermine, d'une part, les concentrations d'une substance chimique à

l'équilibre entre les deux phases aqueuse et gazeuse, d'autre part, l'importance relative de chacune des deux phases dans le contrôle du processus de transfert à l'interface eau/atmosphère. Mackay (1978, 1980) souligne la difficulté de la mesure expérimentale de H pour des substances diluées dans l'eau, l'eau de mer par exemple) et, par conséquent, augmente la valeur de H comme cela a été démontré expérimentalement par Atlas *et al.* (1982). Les contaminants organiques à haut poids moléculaire sont généralement faiblement solubles dans l'eau et s'adsorbent préférentiellement sur les matières en suspension. Pour ces substances, ce qui est le cas des PCB et du DDT, la mesure expérimentale de H dans les eaux naturelles nécessite de discriminer dans l'eau la fraction dissoute de la fraction adsorbée. En effet, seule la fraction dissoute exerce une pression de vapeur partielle dans l'atmosphère ($P = HC$). Nous verrons plus tard que la fraction adsorbée dépend non seulement du coefficient de partage MES/eau, mais également de la concentration des MES dans l'eau. La constante de la loi de Henry (H) est fonction de la température. Burkhard *et al.* (1985) montrent que pour les PCB les valeurs de H augmentent d'un ordre de grandeur lorsque la température augmente de 0 à 30°C (tableau 9). Ceci suggère que le processus de volatilisation des PCB de l'eau vers l'atmosphère peut être important durant la période estivale, alors que le sens du transfert à l'interface air/eau pourra être inversé en période hivernale. Ainsi, la mesure expérimentale de H est non seulement délicate pour des contaminants à l'état de traces dans l'environnement mais cette mesure dépend étroitement des conditions du milieu naturel (turbidité de l'eau, concentrations de l'aérosol atmosphérique, températures...).

Il est à présent bien établi que le film de surface de la couche ultra-superficielle de l'eau peut constituer une zone d'accumulation des substances organiques, ce qui peut freiner considérablement le processus d'évaporation à l'interface eau/atmosphère (Hunter et Liss, 1977). L'épaisseur du film de surface dépend de la turbulence du milieu et notamment des conditions météorologiques. Sans entrer dans le détail, on peut

Tableau 9 : Variation de la constante de la loi de Henry ($\text{Atm m}^3 \text{ mole}^{-1}$) en fonction de la température (Burkhard *et al.*, 1985)

	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C
Aroclor 1221	$2,86 \cdot 10^{-5}$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$3,26 \cdot 10^{-4}$	$6,68 \cdot 10^{-4}$
Aroclor 1242	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$9,28 \cdot 10^{-5}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$5,09 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$
Aroclor 1248	$4,13 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$6,62 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$
Aroclor 1254	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$6,70 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$	$9,81 \cdot 10^{-4}$
Aroclor 1260	$2,44 \cdot 10^{-5}$	$7,54 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$5,27 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$

remarquer que la plupart des études expérimentales réalisées en laboratoire donne des coefficients de transfert dans la phase liquide (k_l) de l'ordre de 10 à 20 cm.h^{-1} . Les observations réalisées dans le milieu aquatique naturel, aussi bien en enceintes semi-fermées (Wakeham *et al.*, 1983), en milieu lacustre (Schwarzenbach *et al.*, 1979), en zone marine côtière (Gschwend *et al.*, 1982) montrent que la valeur de k_l est beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,5 à 1,5 cm.h^{-1} .

3.2.3. LES RETOMBEES SECHES (AEROSOLS)

Les retombées par les particules solides atmosphériques peuvent être décrites par une expression analogue à l'équation (4) :

$$F = v_g C_p \quad (5)$$

où F représente le flux des particules transférées verticalement de l'atmosphère vers l'eau, C_p la concentration de la substance liée aux particules dans l'air et v_g la vitesse de retombée de ces particules. La difficulté majeure, soulignée par Hunter et Liss (1977), est la mesure expérimentale de v_g , paramètre qui dépend de la taille des particules, des conditions météorologiques. Ce

paramètre essentiel peut varier de trois ordres de grandeur. Selon les auteurs pré-cités, la vitesse de retombée est minimale ($v_g \# 10^{-2} \text{ cm.sec}^{-1}$) pour des particules de taille intermédiaire ($\# 0,1 \mu\text{m}$). Elle augmente pour les particules les plus fines, consécutive à l'accroissement de la vitesse de diffusion, pour atteindre une vitesse de $v_g \# 4 \cdot 10^{-2} \text{ cm.sec}^{-1}$ pour des particules extrêmement fines ($\# 0,02 \mu\text{m}$). Pour les particules de taille supérieure à $0,1 \mu\text{m}$, la vitesse de retombée augmente également, atteignant des vitesses de 0,4 à 15 cm.sec^{-1} pour des particules de $5 \mu\text{m}$ et selon l'importance de la vitesse du vent.

Pour les contaminants organiques, on peut remarquer que les apports atmosphériques par les retombées des particules solides concernent essentiellement les substances organiques facilement adsorbables sur les matières en suspension, comme les PCB et le DDT pour les hydrocarbures halogénés. Sur le continent, Bidleman et Christensen (1979) observent que les plus fortes valeurs de v_g sont mesurées pour les PCB les moins volatils (Aroclor 1016 : $v_g = 0,04 \text{ cm.sec}^{-1}$; Aroclor 1254 : $v_g = 0,43 \text{ cm.sec}^{-1}$). Dans la région des Grands Lacs (Michigan et Supérieur), Eisenreich *et al.* (1979), Doskey et Andren (1981) estiment que 10 à 13 % des PCB dans l'atmosphère sont associés à des particules de taille inférieure au μm et donnent comme vitesse de retombée des PCB

adsorbés une valeur moyenne v_g égale à $0,5 \text{ cm}\cdot\text{sec}^{-1}$. Les valeurs v_g calculées par Bidleman et Christensen (1979) sont en général plus importantes en milieu urbain (Aroclor 1254 : $0,43 \text{ cm}\cdot\text{sec}^{-1}$; DDT : $1,3 \text{ cm}\cdot\text{sec}^{-1}$) qu'en milieu côtier (Aroclor 1254 : $0,11$ à $0,16 \text{ cm}\cdot\text{sec}^{-1}$; DDT : $0,28 \text{ cm}\cdot\text{sec}^{-1}$). Les auteurs observent une très grande variabilité de la valeur v_g en milieu urbain, d'un facteur 10 à 100, et trouvent une corrélation entre le $\log v_g$ et la vitesse du vent. L'augmentation de v_g avec la vitesse du vent est également observée en Californie par Mc Clure (1976) qui détermine pour les PCB (Aroclor 1254) des valeurs de v_g variant de $0,3$ à $3 \text{ cm}\cdot\text{sec}^{-1}$. Au-dessus des océans, les PCB adsorbés sont associés essentiellement sur les particules les plus fines et Atlas et Giam (1985) suggèrent une vitesse de retombée (v_g) de l'ordre de $0,1 \text{ cm}\cdot\text{sec}^{-1}$.

3.2.4. LES RETOMBÉES HUMIDES (EAUX DE PLUIE)

Les apports atmosphériques par les eaux de pluie constituent le mode de transfert le plus complexe. Le lessivage de l'atmosphère par les eaux de pluie a un effet d'entraînement non seulement pour les substances à l'état gazeux mais également pour les particules atmosphériques, et par la même pour les substances adsorbées sur ces particules.

L'équation de base couramment admise pour évaluer ce transfert (Hunter et Liss, 1977) est exprimée par :

$$F = WpC_a \quad (6)$$

où C_a représente la concentration de la substance dans l'air, p la hauteur des précipitations (sous nos latitudes de 80 à $100 \text{ cm}\cdot\text{an}^{-1}$) et W le coefficient de lessivage ("washing out") de l'atmosphère par les eaux de pluie.

Ce coefficient de lessivage W correspond au

rapport des concentrations d'une substance donnée entre l'eau de pluie et l'atmosphère :

$$W = \frac{\text{Concentration/eau de pluie } (\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{\text{Concentration/air } (\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})} \quad (7)$$

Il exprime la capacité des gouttelettes d'eau d'accumuler de l'atmosphère la fraction d'une substance chimique adsorbée sur les particules atmosphériques et la fraction à l'état gazeux. W varie de 10^5 à 10^6 pour les particules atmosphériques (Hunter et Liss, 1977). Il est très inférieur pour les gaz. Pour les substances à l'état gazeux dans l'atmosphère, le coefficient de lessivage W peut être évalué théoriquement. En effet, l'équation (7) peut s'exprimer par :

$$W = \frac{C_{\text{eau}} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})}{C_{\text{air}} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})} d \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

où d représente la densité de l'air ($d = 1,2$). Le rapport $C_{\text{eau}}/C_{\text{air}}$ représente l'inverse du coefficient de partage $K_{\text{air}/\text{eau}}$ défini précédemment comme la mesure corrigée de la constante de la loi de Henry (H), (cf. équation 3). D'où : pour des substances chimiques à l'état gazeux dans l'atmosphère :

$$W = 1,2 \cdot 10^{-3} \frac{RT}{H} \quad (9)$$

Le tableau 10 illustre les niveaux de concentrations de PCB trouvés dans les eaux de pluie. Le tableau 11 donne quelques évaluations théoriques du coefficient de lessivage W pour des substances à l'état gazeux dans l'atmosphère ainsi que des déterminations expérimentales réalisées en milieu urbain, milieu côtier et en zone océanique du large. L'examen du tableau 11 amène à faire plusieurs commentaires. Les valeurs théoriques de W sont faibles pour les PCB et le DDT (10^{-2} à 2). Le lindane par contre a un coefficient de

Tableau 10 : PCB dans les eaux de pluie (ng l⁻¹)

Lieu		Date	Concentration	Référence
Etats-Unis	College Station (Tx)	1979	2,3	Atlas et Giam (1985)
	Pigeon Key (Fl)	1978	7,7	Atlas et Giam (1985)
	North Inlet (SC)	1979	(<3 - 24) 10,0 ± 6,8	Bidleman et Christensen (1979)
Grands Lacs		1975-1976	21 ± 30	Strachan et Huneault (1979)
		1978-1979	(10 - 100) 30	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
	Chicago	1976	177	Murphy et Rzeszutko (1977)
	Lac Michigan	1976	119	Murphy et Rzeszutko (1977)
Grande-Bretagne	Littoral est	1975-1976	(1,8 - 74) 14,9	Wells et Johnstone (1978)
France	Rade de Brest	1977-1978	8,3 ± 3,7	Marchand <i>et al.</i> (1983)
	Méditerranée	1985	dissous : (nd - 5,3) 1,3 particul. : (1,0 - 87,3) 23,8	Villeneuve et Cattini (1986)
Océan Pacifique	Atoll Enewetak	1979	< 0,6	Giam et Atlas (1986)
	Samoa	1981	< 0,2	Giam et Atlas (1986)

Tableau 11 : Coefficients de lessivage (W) de l'atmosphère par les eaux de pluie

Valeur théorique		Valeur expérimentale		
		Milieu urbain	Milieu côtier	Milieu océanique
PCB	1,1 10 ⁻² (Aro. 1254) 0,7 10 ⁻² (Aro. 1260)		94 ± 80 (Aro. 1254)	< 1,0 (Aro. 1242)
DDT	0,8 2,3 0,3	65	87 ± 80	< 8 (DDE)
Lindane	60 14	6 - 13		41
(références)	(a) (b) (c)	(b)	(c)	(d)

(a) Calculs effectués à partir des données du tableau 5 et du modèle de Mackay et Leinonen (1975) (cf Marchand, 1985).

(b) Atkins et Eggleton (1971).

(c) Bidleman et Christensen (1979).

(d) Atlas et Giam (1981).

lessivage supérieur à 10, traduisant pour ce composé relativement soluble dans l'eau et ayant une très faible pression de vapeur, un transfert favorable dans le sens gaz/liquide. A l'exception du lindane, les valeurs de W pour le DDT et les PCB ne concluent pas à une réelle importance du transfert atmosphérique par les eaux de pluie de ces contaminants lorsqu'ils sont présents dans

l'atmosphère à l'état gazeux. Les données expérimentales pour les PCB et le DDT montrent qu'il y a un accord relativement correct entre les valeurs W théoriques et celles obtenues en zone océanique du large (Atoll de Enewetak dans le Pacifique, Atlas et Giam, 1981). Ainsi, loin des continents, les contaminants considérés sont vraisemblablement présents dans l'atmosphère à

l'état gazeux et le transfert par les eaux reste négligeable. Par contre, en zones urbaines et côtières, l'influence des particules atmosphériques se fait sentir sur les PCB et le DDT. Les valeurs plus fortes de W (# 100) suggèrent que ces composés se partagent dans l'atmosphère entre un état adsorbé et un état gazeux et qu'ils sont entraînés durant les précipitations atmosphériques

Lac Michigan, valeur proche de celles trouvées par Bidleman et Christensen (1979) en zone marine côtière ($W = 94 \pm 80$). Par contre, aucune différence significative des valeurs expérimentales de W et de la valeur théorique n'est observée pour le lindane, confirmant pour ce composé son existence dans l'atmosphère essentiellement à l'état gazeux.

Tableau 12 : Apports atmosphériques des PCB vers les eaux continentales ou marines ($\mu\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$)

Site	Apports atmosphériques				Références
	Retombées sèches	Eaux de pluie	Gaz	Total	
Atlantique nord	3	5	6	14	Bidleman <i>et al.</i> (1976) Atlas et Giam (1985)
Pacifique nord	-	-	-	0,2 - 2,8	
Méditerranée	14,6	1,2 (p)	9,6		Villeneuve (1986)
Mer du Nord	-	0,1 (d)	0,2 (e)		
Atlantique (rade de Brest)	-	3,3	-	-	Wells et Johnstone (1978)
Pacifique (Californie)	-	$8,3 \pm 3,7$	-	-	Marchand <i>et al.</i> (1983)
Suède (Sud)	180	5	-	-	Mc Clure (1976)
Islande	7 - 126	-	-	-	Bengston et Sodergren (1974)
Lac Supérieur (E.U.)	0 - 13	-	-	-	Sodergren (1972)
Lac Michigan (E.U.)	1,2 - 12	36 - 73	1,2 - 12	38 - 97	Eisenreich <i>et al.</i> (1979)
Lac Michigan (E.U.)	21	44	50	115	Doskey et Andren (1981)
Caroline du Sud, Columbia (E.U.) (m : 42,3)	0,43 - 0,86	4,7 - 8,8 (p)		7,5	Swackhamer et Armstrong (1986)
Caroline du Sud, estuaire (E.U.) (m : 8,4)	8,7 - 134	-	-	-	Bidleman et Christensen (1979)
Rhode Island, Kingston (E.U.) (m : 89,8)	0,7 - 21	-	-	-	Bidleman et Christensen (1979)
	-	-	-	-	Bidleman et Christensen (1979)
	71,5 - 108,8	-	-	-	Bidleman et Christensen (1979)

(p) Apport particulaire

(d) Apport dissous

(e) Evaporation

par le lessivage des particules solides et non par dissolution gazeuse dans les gouttelettes de pluie. Une conclusion analogue est avancée par Murphy et Rzeszutko (1977) qui évaluent, pour les PCB, une valeur de W égale à 103 au-dessus du

3.2.5. BILAN DES ECHANGES EAU/ATMOSPHERE

Le tableau 12 regroupe différentes estimations d'apports atmosphériques de PCB vers le milieu

aquatique, terrestre ou marin. Eisenreich *et al.* (1981) résumant les gammes de concentrations des PCB observées dans l'atmosphère et les flux conséquents pour différents types de zones géographiques (tableau 13). Ainsi, le taux de transfert des PCB de l'atmosphère vers le milieu aquatique peuvent varier considérablement et dépasser $0,1 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ dans les zones urbaines et être inférieurs au $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ dans les zones océaniques du large.

En conclusion, si les modèles à deux couches de Liss et Slater (1974) permet d'apprécier les échanges des substances organiques à l'interface eau/atmosphère, son utilisation reste difficile pour les substances dont la résistance au transfert a lieu à la fois dans la phase liquide et dans la phase gazeuse, ce qui est le cas pour les PCB. Pour ces

Michigan donnent des estimations beaucoup plus faibles ($7,5 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et évaluent sur la base d'un taux de sédimentation dans les eaux lacustres, de $1,9 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (représentant le flux net dans le milieu aquatique), un taux d'évaporation des PCB de l'eau vers l'atmosphère, de $5,6 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Ces derniers résultats montrent la difficulté, à l'heure actuelle, de pouvoir évaluer précisément l'importance des différents processus d'échange et de transfert à l'interface eau/atmosphère.

3.3. ECHANGE EAU/SEDIMENT ET EAU/MATIERES EN SUSPENSION

Les travaux expérimentaux indiquent que les

Tableau 13 : Gamme de concentration des PCB dans l'air et les eaux de pluie et apports atmosphériques.
(Réf. Eisenreich *et al.*, 1981)

	Concentration dans l'air (ng.m^{-3})	Concentration l'eau de pluie (ng.l^{-1})	Apports atmosphériques ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
Zone urbaine	0,5 - 30	10 - 25	100 - 700
Zone rurale	0,1 - 2,0	1 - 50	50 - 500
Zone marine	0,05 - 2,0	0,5 - 10	0,1 - 20

substances, l'hétérogénéité du milieu naturel, principalement en milieu terrestre et littoral, peut modifier considérablement les mécanismes d'échange et créer des distorsions entre les résultats du modèle théorique et ceux observés réellement dans l'environnement. Les travaux de Doskey et Andren (1981) sur le lac Michigan montrent un transfert des PCB de l'atmosphère vers les eaux lacustres ($115 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) alors que l'application du modèle sur la base de données théoriques aboutit à la conclusion inverse, le lac devenant une «source» de contamination des PCB pour l'atmosphère. Les travaux plus récents de Swackhamer et Armstrong (1986) sur le lac

processus d'adsorption des substance organiques peu solubles se décomposent généralement en une phase initiale d'adsorption rapide, suivie d'une phase beaucoup plus lente (Haque *et al.*, 1968 ; Karickhoff, 1980). En vue de modéliser un tel processus, on admet que la cinétique d'adsorption est suffisamment rapide pour qu'il existe un état d'équilibre entre les formes dissoutes et les formes adsorbées.

L'absorption d'une substance chimique sur du matériel particulaire peut donc être représentée par son coefficient de partage (ou coefficient de distribution) entre les deux phases solide et liquide,

selon la relation :

$$K_p = \frac{C_s (\mu\text{g/g})}{C_e (\mu\text{g/g})} \quad (10)$$

Il est par ailleurs admis que le processus d'adsorption des substances organiques non ioniques (incluant donc les hydrocarbures et les hydrocarbures halogénés en général et les PCB en particulier) est défini essentiellement par un processus de partage entre l'eau et la matière organique contenue à la périphérie du substrat solide (Chiou *et al.*, 1979, 1981, 1983 ; Karickhoff *et al.*, 1979). Ainsi, la capacité d'adsorption d'une sub-

suspension, la relation (11) peut s'écrire :

$$K_{co} = K_p \frac{100}{(\text{CO})} \quad (12)$$

Un tel concept suggère que le rôle de la matière organique d'un sol, d'un sédiment ou des matières en suspension, est analogue à celui d'un solvant. Le coefficient de partage entre la matière organique d'un substrat solide et l'eau (K_{co}) devrait donc pouvoir être corrélé avec le coefficient de partage entre un solvant organique et l'eau.

Cette idée a conduit de nombreux auteurs à utili-

Tableau 14 : Coefficient de partage K_p théoriques et observés expérimentalement pour plusieurs hydrocarbures halogénés.

(Cas d'un sédiment vaseux CO : 2 % et utilisation de l'équation de Karickhoff *et al.* (1979) : $K_{co} = 0,63 K_{ow}$ avec $K_p = 10^2 K_{co}$ (CO))

Substance	$\log K_{ow}$ (tableau 11)	K_p théorique	K_p observé	Référence
PCB (Aro. 1248)	6,11	16 000		
(Aro. 1254)	6,47	36 600	43 600 - 96 700	Pavlou et Dexter (1979)
(Aro. 1260)	6,91	100 800		
DDT	6,19	19 200	51 000	Marchand <i>et al.</i> (1983)
Lindane	3,85	90	110	Marchand <i>et al.</i> (1983)
CCl ₂ =CCl ₂	2,53	4	20 - 70	Wakeham <i>et al.</i> (1983)

stance organique non ionique peut être théoriquement normalisée, indépendamment de la nature du substrat solide, sur la base du contenu en carbone de la phase solide, selon la relation :

$$K_{co} = \frac{\text{Concentration par rapport au carbone organique particulaire } (\mu\text{g/g})}{\text{Concentration dans l'eau } (\mu\text{g/g})} \quad (11)$$

Si (CO) représente le pourcentage de carbone organique dans les sédiments ou les matières en

ser le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) pour prédire la capacité de sorption des substances organiques dans les sols et les sédiments. Ce coefficient, largement utilisé en pharmacologie, caractérise le caractère lipophile (ou inversement hydrophobe) d'une substance organique. Dans l'ensemble, de bonnes corrélations ont pu être établies pour les contaminants organiques non ioniques entre le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) et le coefficient de partage (K_{co}) qui définit la capacité de sorption sur un substrat solide (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Karickhoff, 1981 ; Means *et al.*, 1980 ; Chiou *et al.*, 1983 ; Gerstl et Mingergrin, 1984). Plusieurs équations

ont ainsi été établies sur la base de ces corrélations pour des groupes de contaminants organiques, du type :

$$\log K_{co} = a \log K_{ow} + b \quad (13)$$

Si ce concept ne tient pas compte de l'hétérogénéité et de la complexité du milieu naturel, il permet en première approximation de définir pour une substance organique non ionique, sur la base de son caractère lipophile (K_{ow}), sa capacité d'adsorption sur les sédiments ou les matières en suspension. Le tableau 14 illustre l'utilisation de ce concept pour plusieurs hydrocarbures halogénés.

Concernant plus spécifiquement les PCB, les coefficients de partage entre les matières en suspension et l'eau de mer sont évalués selon le

dépend non seulement du coefficient de partage (K_p) mais également de la concentration des matières en suspension MES (mg.l^{-1}) dans le milieu aquatique. Le calcul montre aisément que le pourcentage de la fraction adsorbée est égal à :

$$100 \frac{K_p (\text{MES})}{10^6 + K_p (\text{MES})} \quad (14)$$

Le tableau 15 illustre le pourcentage théorique de la fraction adsorbée des PCB et du lindane en fonction des gammes de concentration des MES que l'on peut rencontrer dans le milieu aquatique.

Les observations dans le milieu aquatique confirment les résultats théoriques basés sur l'utilisation du coefficient de partage (K_p). Dans la partie fluviale du Rhin, les PCB sont sensiblement

Tableau 15 : Pourcentage de PCB et de lindane à l'état particulaire en fonction des concentrations des matières en suspension (MES)

	MES (mg.l^{-1})	PCB $K_p : 50\ 000$	PCB $K_p : 80\ 000$	Lindane $K_p : 100$
Eau océanique	0,1	0,5	0,8	0,001
	1,0	5	8	0,01
Eau côtière	5,0	20	28	0,05
	10,0	33	44	0,1
Eau fluviale	20,0	50 (*)	62 (*)	0,02 (*)
Zone d'estuaire	100	83	89	1,0
(bouchon	200	91	94	2,0
vaseux)	500	96	98	5,0

(*) Il convient de noter que les valeurs trouvées en eaux fluviales sont souvent inférieures. Ainsi dans la Seine, Chevreuil *et al.* (1987) évaluent le transport des PCB à l'état particulaire à 16 % pour une eau fluviale contenant 15 mg.l^{-1} de matières en suspension.

degré de chloration entre 43 600 et 96 700 par Pavlou et Dexter (1979) dans le Puget Sound (USA), à 80 000 en mer d'Irlande par Dawson et Riley (1977).

Toutefois, l'utilisation du concept du coefficient de partage (K_p) montre que le pourcentage de la fraction adsorbée sur le matériel particulaire

partagés à part égale entre la phase dissoute et la phase particulaire, alors que dans la zone estuarienne du fleuve, les PCB se retrouvent principalement adsorbés sur les matières en suspension (Duinker et Hillebrand, 1979). Dans l'embouchure du Var, Burns et Villeneuve (1982 a) trouvent un pourcentage de PCB à l'état particulaire de 35 à 86 %. Dans l'estuaire de la Loire, où

les suspensions solides excèdent généralement 100 mg.l^{-1} , Marchand *et al.* (1986 b) observent également que la majeure partie des PCB est associée au matériel particulaire et l'ordre de grandeur des concentrations mesurées sur les matières en suspension dans l'eau (55 à 457 ng.g^{-1}) est le même que celui mesuré dans les sédiments de surface (29 à 660 ng.g^{-1}), ce qui tend à démontrer un taux de sédimentation rapide des PCB en milieu estuarien. Un tel comportement géochimique a des implantations directes sur le processus de transport à l'interface des eaux fluviales et des eaux marines. Les auteurs observent que l'accumulation des matières en suspension dans la zone de turbidité maximum en période d'étiage permet à l'estuaire interne de jouer un rôle de rétention pour ce type de composés. Le transfert des PCB vers l'estuaire externe, au-delà

mais très variable dans une gamme de < 1 à 65% . Tanabe et Tatsukawa (1983) trouvent des pourcentages relativement analogues, de 7 à 58% , dans des eaux océaniques peu turbides ($0,1$ à $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$). Atlas et Giam (1985) résument les observations réalisées dans différentes régions océaniques (tableau 16). De tels écarts par rapport aux calculs théoriques sont vraisemblablement imputables à l'influence des cycles biologiques (accumulation/excrétion) et de l'état physico-chimique des PCB des apports atmosphériques (association aux aérosols).

Plusieurs auteurs ont cherché à estimer les taux de sédimentation des PCB associés aux matières en suspension dans divers milieux aquatiques (tableau 17). Dans les zones éloignées de tous les apports contaminants directs, exceptés ceux

Tableau 16 - Partage des PCB entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux marines

(source : Atlas et Giam, 1985)

Lieu	MES (mg.l^{-1})	PCB concentrations total (ng.l^{-1})	PCB % adsorbé	PCB concentration sur les MES (ng.g^{-1})
Mer du Nord	13	2,9	81	180
	0,8	0,4	30	146
Pacifique O.	0,1 - 0,5	0,09 - 0,16	7 - 58	58 - 340
Pacifique E.	-	0,005 - 0,42	44 - 62	-

de Saint-Nazaire, est observé principalement durant la période des hautes eaux hivernales et printanières, marqué par l'expulsion du matériel particulaire accumulé en amont. Ces données sont à prendre en compte notamment dans une stratégie d'étude des apports contaminants telluriques vers le milieu océanique. Des observations similaires ont été réalisées sur d'autres estuaires (Pavlou et Dexter, 1979 ; Herrmann et Thomas, 1984).

Dans le milieu marin, il semble toutefois que la réalité du milieu marin soit plus complexe que la seule application du concept de coefficient de partage. En Méditerranée, Burns et Villeneuve (1987) trouvent un pourcentage de PCB à l'état particulaire, plus faible qu'en milieu estuarien

provenant de l'atmosphère, les taux de sédimentation sont évalués entre $0,2$ et $2,8 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ dans les océans Pacifique et Atlantique (Atlas et Giam, 1985) et en moyenne à $1,9 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ dans les lacs du Wisconsin aux Etats-Unis (Swackhamer et Armstrong, 1986). Dans les zones marines côtières ou les zones lacustres, soumises aux apports telluriques et atmosphériques, les taux de sédimentation varient sensiblement entre 20 et $120 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Elder et Fowler (1977) montrent que le transfert vertical des PCB vers les fonds marins résulte également de leur accumulation dans le zooplancton et de la sédimentation des matières fécales zooplanctoniques. Ils calculent un taux de sédimentation des PCB lié aux matières excrétées par l'euphausiacé *Meganyctiphanes norvegica*

de 1,4 à 4,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$, espèce qui ne représente qu'un faible pourcentage (1 à 5 %) de la biomasse totale zooplanctonique. Ainsi, en zone côtière, durant les périodes de forte productivité, les processus biologiques d'accumulation et d'excrétion des PCB peuvent constituer un mécanisme de transfert vertical non négligeable vers les fonds marins.

biologique des PCB fait l'objet d'un développement spécifique qui est traité dans le chapitre II.

3.5. PROCESSUS DE TRANSFORMATION

La résistance des PCB aux processus de

Tableau 17 : Taux de sédimentation des PCB associés aux matières en suspension dans divers milieux aquatiques

Lieu	Taux de sédimentation ($\mu\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$)	Références
Zones de référence		
Océan Atlantique	5	Harvey et Steinhauer (1976 a)
Océan Atlantique N.	1,59	Knap <i>et al.</i> (1986)
Océan Pacifique N.	0,28 - 2,84	Atlas et Giam (1985)
Lacs du Wisconsin (E.U.)	1,9 \pm 1,1	Swackhamer et Armstrong (1986)
Zones côtières et lacustres		
Pacifique, bassin de Santa Barbara (E.U.)	120	Hom <i>et al.</i> (1974)
Baltique, baie de Kiel	24 - 112	Osterroht et Smetacek (1980)
Baltique, baie de Håno	58	Larsson (1984)
Lacs (Suède)	14 - 130	Larsson (1984)
Lac Supérieur (E.U.)	60	Eisenreich <i>et al.</i> (1980)
Lac Michigan Sud (E.U.)	7,6 \pm 2,3	Swackhamer et Armstrong (1986)
Méditerranée, Monaco	3 - 100 (m : 32)	Burns et Villeneuve (1982 b)
Méditerranée, Monaco	22 - 37	Burns <i>et al.</i> (1985)

3.4. TRANSFERT BIOLOGIQUE

L'accumulation des polluants organiques dans les organismes marins constitue un aspect essentiel du comportement de ces substances dans l'environnement aquatique pour évaluer leurs effets sur les écosystèmes et les risques sanitaires à travers la consommation des espèces comestibles.

Les observations montrent que les concentrations de PCB mesurées dans les tissus des poissons et des mollusques peuvent être de plusieurs ordres de grandeur supérieurs aux concentrations relevées dans le milieu aquatique. Le transfert

et de dégradation a été étudiée en conditions expérimentales de laboratoire et dans le milieu naturel. Les réactions de photolyse sont estimées insignifiantes (Baxter et Sutherland, 1984 ; Bunce *et al.*, 1978). Les résultats de biodégradation obtenus en laboratoire semblent indiquer que ce processus de dégradation est négligeable dans l'environnement (Wong et Kaiser, 1975). Toutefois, les travaux récents de Brownawell et Farrington (1986) suggèrent que la biodégradation peut être significative dans le milieu naturel mais limitée aux congénères les moins chlorés (di-, tri- et tétra-). Cet aspect est développé plus spécifiquement dans le chapitre IV.

Tableau 18 : PCB dans les eaux océaniques du large

Lieu	Année	Concentration (ng l ⁻¹)		Référence
		gamme	moyenne	
Océan Atlantique				
Islande - Nouvelle Ecosse	1971	5 - 40	25	Olney et Wade (1972)
Atlantique N.-O. et N.-E.	1972	<1 - 150	35	Harvey <i>et al.</i> (1973)
Mer des Sargasses	1973	<0,9 - 3,6	1,1	Bidleman et Olney (1974)
Mer des Sargasses	1973	-	0,8	Harvey <i>et al.</i> (1974 a)
Atlantique Nord	1973 - 1975	0,4 - 8,0	2,9	Harvey et Steinhauer (1976 b)
Atlantique Sud	1973 - 1975	0,3 - 3,7	1,0	Harvey et Steinhauer (1976 b)
Golfe du Mexique	1976	<0,1 - 3,1	1,4	Giam <i>et al.</i> (1978)
Atlantique Nord	1976	0,02 - 0,2	0,16	Giam <i>et al.</i> (1978)
Atlantique Nord	1986 - 1987	0,002 - 0,021	0,007	Schulz <i>et al.</i> (1988)
Océan Pacifique				
Pacifique Nord	1972	-	5	Williams et Robertson (1975)
Pacifique Ouest	1975	0,25 - 0,56	0,41	Tanabe et Tatsukawa (1980)
Pacifique Ouest	1976	0,29 - 1,1	0,54	Tanabe et Tatsukawa (1980)
Pacifique Ouest	1978	0,23 - 0,59	0,35	Tanabe et Tatsukawa (1980)
Pacifique Ouest	1979	0,27 - 0,38	0,33	Tanabe et Tatsukawa (1980)
Pacifique Ouest	1980 - 1981	0,039 - 0,15	0,089	Tanabe <i>et al.</i> (1982)
Mer de Béring	1981	0,073 - 0,13	0,10	Tanabe et Tatsukawa (1986)
Pacifique Sud	1981	0,081 - 0,21	0,12	Tanabe <i>et al.</i> (1982)
Océan Indien				
Zone Ouest	1981	0,057 - 0,25	0,14	Tanabe <i>et al.</i> (1982)
Océan Antarctique				
Antarctique	1980 - 1981	0,042 - 0,072	0,058	Tanabe <i>et al.</i> (1982)
Station Syowa	1980 - 1981	0,035 - 0,069	0,053	Tanabe <i>et al.</i> (1983)
Méditerranée				
Bassins O. et E.	1975	0,2 - 19,0	2,9	Elder et Villeneuve (1977)
Bassins O. et E.	1977 - 1979	0,1 - 2,5	0,7	Villeneuve <i>et al.</i> (1980)

4. DISTRIBUTION DES PCB DANS LE MILIEU MARIN

4.1. PCB DANS L'EAU DE MER ET TEMPS DE RESIDENCE DANS LA COUCHE EUPHOTIQUE

Le cycle biogéochimique des PCB dans l'environnement et spécifiquement les processus d'échange à l'interface eau/atmosphère expliquent

la présence de ces composés dans les eaux océaniques du large. Les niveaux de concentrations mesurés sont inférieurs au ng.l⁻¹ (tableau 18). Les travaux les plus récents de Tanabe font référence et permettent de connaître les niveaux de base dans les zones océaniques éloignées de toute source de contamination tellurique, en moyenne 0,1 à 0,5.ng.l⁻¹ pour l'océan Pacifique et l'océan Indien, 0,05 ng.l⁻¹ pour les eaux de l'océan Antarctique. Les plus faibles valeurs sont données par Schulz *et al.* (1988) qui mesurent des concentrations entre 0,002 et 0,021 ng.l⁻¹

Tableau 19 : PCB dans les eaux côtières

Lieu	Année	Concentration (ng l ⁻¹)	Référence		
Etats-Unis,	baie de Narragansett	1971	150 ± 40	Duce <i>et al.</i> (1972)	
	baie de New-York	1971	120 - 270	Olney et Wade (1972)	
	Californie	1971	11 - 50	Williams et Robertson (1975)	
	Californie, proximité d'un émissaire urbain	1973	5,4 - 16,3	Pavlou <i>et al.</i> (1974)	
	Californie, golfe de Santa Catalina	1974	6,7 (2,3 - 10,3)	Scura et Mc Clure (1975)	
	Californie, ports	1974	20 (10 - 36)	Scura et Mc Clure (1975)	
	Puget Sound	1973 - 1977	3 - 22	Pavlou et Dexter (1979)	
	Texas, Corpus Christi Bay	1980	4,8 ± 10,7 (0,1 - 31,0)	Ray <i>et al.</i> (1983)	
	Grande-Bretagne,	estuaire de la Clyde	1973	8	Holden (1973)
		estuaire de la Tay	1973	5 - 20	Holden (1973)
eaux côtières		1974	0,4 ± 0,3 (<0,15 - 1,5)	Dawson et Riley (1977)	
Mer du Nord, German Bight	1974	3,1 ± 0,9 (2,0 - 4,7)	Stadler et Ziebarth (1975)		
Mer Baltique occidentale	baie de Hanö	1975	0,9 ± 0,9 (0,3 - 3,0)	Osterroht (1977)	
	German Bight	1975	2,1 ± 0,9 (0,8 - 3,6)	Stadler (1977)	
	occidentale	1975	1,1 ± 0,8 (nd - 3,9)	Stadler (1977)	
	occidentale	1976	7,2 ± 4,1 (1,1 - 15,6)	Gaul et Ziebarth (1980)	
	occidentale	1977 - 1978	4,3 ± 2,8	Gaul et Ziebarth (1980)	
	Norvège,	Oslofjord et Frierfjord	1976 - 1977	5 ± 1 (4 - <10)	Ofstad <i>et al.</i> (1979)
Hollande,	mer du Nord	1976	0,7 - 8,1	Duinker et Hillebrand (1979)	

(représentant la somme de 18 congénères de PCB) dans les eaux de l'Atlantique Nord. Ces niveaux de concentrations contrastent très fortement avec ceux mesurés au début des années soixante-dix dans les eaux de l'Atlantique (en moyenne 20 à 40 ng.l⁻¹) par Harvey *et al.* (1973) et Olney et Wade (1972). En zones littorales, les niveaux de contamination dans les eaux côtières sont généralement plus élevés que ceux observés en zones hauturières. Ils dépassent souvent le seuil du ng.l⁻¹ comme en témoignent divers travaux réalisés en Amérique du Nord et en Europe (tableau 19). Du fait de leurs propriétés lipophiles, les composés organochlorés et, par conséquent, les PCB sont fortement accumulés dans la microcouche de surface. Les facteurs de concentration par rapport à l'eau de subsurface (premier mètre de profondeur) varient sensiblement de 10⁴ à 10⁷ (Duce *et al.*, 1972 ; Bidleman et Olney, 1974 ; Stadler, 1977 ; Ofstad *et al.*, 1979 ; Gaul et Ziebarth, 1980).

Les temps de résidence des PCB dans la couche euphotique de l'eau de mer (sensiblement les cent premiers mètres de profondeur) ont été estimés pour les eaux océaniques du large par Tanabe et Tatsukawa (1983) en utilisant comme vecteur de transport vertical le carbone organique particulaire, paramètre lui-même associé à la productivité primaire selon les travaux de Suess (1980). Les temps de résidence calculés, quels que soient les niveaux de productivité considérés, sont toujours inférieurs à 1 an, avec comme valeurs extrêmes de 0,8 mois en zone eutrophe à 9,1 mois en zone oligotrophe. Le temps de résidence déterminé par Burns *et al.* (1985) en Méditerranée, au large de Monaco, et en utilisant la même hypothèse de calcul que précédemment, est tout à fait similaire (6 mois). Par contre, les valeurs trouvées par les auteurs sur la base du matériel recueilli dans des pièges à particules ou de l'accumulation dans les sédiments de surface sont plus élevées, de 2,6 et 4,0 ans respectivement. Ainsi, actuellement, selon

le mode de calcul utilisé, le temps de résidence des PCB dans la couche euphotique en zone oligotrophe est estimé de 6 à 9 mois ou de 2 à 4 ans.

du Mexique (Giam *et al.*, 1978). Les observations sont beaucoup plus contrastées dans les zones littorales (tableau 20). La distribution des PCB dans les sédiments littoraux témoigne d'un

Tableau 20 : PCB dans les sédiments des mers intérieures et des zones côtières

Site géographique	Profondeur	Concentration (ng.g ⁻¹)	Référence
Océan Pacifique			
Santa Monica Bay (E.U.)	100 - 400 m	120 - 2 000	Young <i>et al.</i> (1975 a)
Orange County (E.U.)	20 - 200 m	20 - 300	Young <i>et al.</i> (1975 a)
Palos Verdes (E.U.)	20 - 135 m	380 - 7 420	Young <i>et al.</i> (1977)
Puget Sound (E.U.)	Subtidal	8 - 637	Pavlou et Dexter (1979)
Osaka Bay (Japon)	Subtidal	40 - 2 000	Hiraizumi <i>et al.</i> (1975)
Harimanada Bay (Japon)	Subtidal	50 - 400	Hiraizumi <i>et al.</i> (1975)
Océan Atlantique			
Port de New Bedford (E.U.)	3 m	8 400	Harvey et Steinhauer (1976 c)
Floride, Escambia Bay (E.U.)	Subtidal	<30 - 486 10 ³	Duke <i>et al.</i> (1970)
New-York Bight (E.U.)	Subtidal	0,5 - 2 200	West et Hatcher (1980)
Golfe du Mexique (E.U.)	Subtidal	1,97 (0,2 - 6)	Giam <i>et al.</i> (1978)
Delta du Mississipi (E.U.)	Subtidal	18,7 (0,2 - 35)	Giam <i>et al.</i> (1978)
Mer d'Irlande			
Estuaire de la Clyde	Subtidal	30 - 2 890	Halcrow <i>et al.</i> (1974)
Zone côtière	Subtidal	<2 - 16	Dawson et Riley (1977)
Mer du Nord			
	45 - 500 m	11,5 - 40,5	Eder (1976)
Mer Baltique			
Suède, estuaire de Gota Alr	Subtidal	40 - 160	Olausson (1972)
Finlande, île de Seiki	Subtidal	10 (<10 - 20)	Linko <i>et al.</i> (1974)
Allemagne, baie de Kiel	Subtidal	8,4 - 10,8	Osterroht et Smetacek (1980)
Mer Méditerranée			
Au large	40 - 4 000 m	3,5 (0,8 - 9,0)	Elder <i>et al.</i> (1976)
Entre Toulon et la Corse	Subtidal	10 (1,5 - 32,5)	Arnoux <i>et al.</i> (1981 b)
Grèce, golfe de Sarokinos	Subtidal	1,3 - 775	Dexter et Pavlou (1973)

4.2. PCB DANS LES SEDIMENTS

L'adsorption des PCB sur le matériel particulaire et le transfert vertical de ces composés vers les fonds sédimentaires sont largement démontrés. En zone hauturière, les concentrations sont évidemment très faibles, inférieures au ng.g⁻¹, par exemple 0,2 ng.g⁻¹ en moyenne dans le golfe

comportement géochimique largement influencé par la dynamique sédimentaire et les gradients de concentrations observés permettent de mettre en évidence les apports de pollution d'origine tellurique. Ainsi, Duke *et al.* (1970) trouvent dans les sédiments amont de la baie d'Escambie (E.U.) des teneurs de 486 000 ng.g⁻¹ de PCB à la suite d'un rejet accidentel de PCB à partir d'une installation industrielle. Sur le site de Cortiou qui

reçoit les eaux usées de la ville de Marseille, les teneurs en PCB dans les sédiments varient de 2 500 à 15 000 ng.g⁻¹ (Arnoux *et al.*, 1981 a). De fortes valeurs sont également relevées dans les zones portuaires, par exemple 8 400 ng.g⁻¹ dans le port de New Bedford aux Etats-Unis (Harvey et Steinhauer, 1976 c). Ainsi des gammes de concentrations de PCB dans les sédiments s'échelonnent entre des niveaux inférieurs au ng.g⁻¹ pour des zones non contaminées à des niveaux supérieurs à plus de 1 000 ng.g⁻¹ dans les zones fortement contaminées soumises à des apports contaminants importants.

4.3. PCB DANS LE MILIEU VIVANT

Si l'on dispose d'une littérature abondante sur la contamination des organismes prélevés en milieu côtier ou estuarien, l'information est par contre beaucoup plus limitée pour les organismes prélevés en milieu océanique. Les tableaux 21, 22 et 23 résument les niveaux de contamination dans le plancton, les poissons et les mollusques (moules et huîtres).

Plus spécifiquement, en milieu océanique, les concentrations mesurées dans les organismes vivants prélevés dans l'hémisphère nord sont plus importantes que celles provenant de l'hémisphère sud. Les niveaux les plus élevés sont observés dans la zone des moyennes latitudes de l'hémisphère nord et la distribution régionale des taux de contamination dans les poissons sont en accord avec celle des eaux océaniques (Tanabe et Tatsukawa, 1986). Ceci suggère que la bioaccumulation des PCB est directement influencée par la contamination des eaux environnantes.

Les gammes de concentrations rencontrées dans le plancton prélevé en zone hauturière ou en zone faiblement contaminée se situent dans l'ordre de grandeur du ng.g⁻¹ ou moins (poids humide). Les niveaux peuvent dépasser le seuil de 10², parfois 10³ ng.g⁻¹, dans les zones côtières fortement contaminées (tableau 21).

Les poissons prélevés en zone océanique accumulent les PCB à un niveau sensiblement égal à celui du plancton. Les concentrations les plus faibles (<1 ng.g⁻¹, poids humide) sont relevées pour des espèces capturées dans l'océan Antarctique. En zones côtières, les niveaux de contamination dépassent souvent 10² ou 10³ ng.g⁻¹ (par rapport à la totalité de l'espèce en poids humide), (tableau 22). Les concentrations les plus importantes sont mesurées dans le foie des poissons qui constitue un site de stockage des substances accumulées lipophiles.

Les mollusques (moules et huîtres) ont été largement utilisés comme indicateurs biologiques de la contamination du milieu marin côtier (concept du «Mussel Watch»). Les données recueillies en zones côtières sont par conséquent nombreuses (tableau 23). Les niveaux de concentration les plus faibles, mesurés dans les zones non contaminées, qualifiées de référence, sont inférieurs à 50 ng.g⁻¹ (poids sec), (Goldberg *et al.*, 1978). Dans les secteurs industrialisés et urbains, soumis à des apports polluants, les niveaux de contamination dépassent 10², 10³ ng.g⁻¹. Les concentrations de PCB les plus importantes, jamais relevées dans les moules, ont été mesurées dans le port de New Bedford (E.U.) avec des niveaux de 17 000 ng.g⁻¹ (Risebrough *et al.*, 1983).

4.4. BILAN DE LA REPARTITION DES PCB DANS L'ENVIRONNEMENT

A notre connaissance, trois bilans de la répartition des PCB dans l'environnement ont été réalisés (Portmann, 1981 ; Tanabe, 1985 ; Harding, 1986). Celui de Tanabe (1985) est sans conteste le plus complet, intégrant la répartition des PCB, d'une part dans l'environnement terrestre et côtier, d'autre part dans l'environnement océanique (tableau 24). La quantité totale de PCB dispersée dans l'environnement (374 000 tonnes) représente 31 % de la production mondiale cumulée (estimée à 1 200 000 tonnes). L'essentiel des PCB dispersés se retrouve dans le milieu océanique (98 %), principalement dans la masse d'eau

Tableau 21 : PCB dans le plancton (source : Harding, 1986)

Site	Année	Taille ou organisme (µm)	Concentration (ng g ⁻¹)			Référence
			poids humide	poids sec	lipides	
Phytoplancton et microplancton						
Baltique, Suède	1971	100	-	-	300 - 3 500	Jensen <i>et al.</i> (1972 a)
Baltique, Finlande	1972 - 1973	150	40 - 150	-	4 000 - 77 000	Linko <i>et al.</i> (1974)
Baltique, Finlande	1974	150	30 - 3 300	-	26 000 - 340 000	Linko <i>et al.</i> (1979)
Baltique, Finlande	1975	150	40 - 720	-	4 000 - 66 000	Linko <i>et al.</i> (1979)
Mer du Nord, Hollande	1973	50	3,5	-	8,4	Ten Berge et Hillebrand (1974)
Atlantique, Canada, golfe du St-Laurent	1972	73	90 - 3 050	-	-	Ware et Addison (1973)
Atlantique, Canada, golfe du St-Laurent	1976	66 - 125	1,0 - 6,4	6,1 - 74,4	86 - 2 237	Harding <i>et al.</i> (1978)
		125 - 250	0,6 - 7,0	5,8 - 60,8	104 - 2 899	harding <i>et al.</i> (1978)
		25 - 66	0,1 - 0,9	1,4 - 4,7	173 - 232	Harding <i>et al.</i> (non publiés)
Atlantique, Canada, golfe du St-Laurent	1977	66 - 125	0,2 - 3,3	1,5 - 31,6	152 - 440	Harding <i>et al.</i> (non publiés)
		125 - 250	0,2 - 2,7	1,9 - 19,3	78 - 469	Harding <i>et al.</i> (non publiés)
Méditerranée, France	1974	60	-	22 - 741	-	Marchand <i>et al.</i> (1974)
Méditerranée, France	1974	76	-	4 500	-	Fowler et Elder (1978)
Méditerranée, France	1974 - 1975	76	168 - 420	-	1 800 - 4 500	Elder et Fowler (1977)
Zooplancton						
GB, Firth of Clyde	1969	>300	30	-	-	Holden (1970)
GB, Firth of Clyde	1971 - 1972	>300	80 - 2 200	-	1 100 - 17 100	Williams et Holden (1973)
GB, Mer du Nord	1971 - 1972	>300	10 - 920	-	200 - 2 500	Williams et Holden (1973)
GB, Atlantique N.	1971 - 1972	>300	10 - 120	-	100 - 5 500	Williams et Holden (1973)
Hollande, Mer du Nord	1973	>300	20	-	10 300	Ten Berge et Hillebrand (1974)
Espagne, Atlantique	1977	>200	3,7 - 16	27 - 231	230 - 4 812	Franco <i>et al.</i> (1981)
Océan Antarctique	1972	>300	<3	<76	-	Giam <i>et al.</i> (1973 a)
Océan Atlantique N.-O.	1969	>239	-	71 - 3 000	320 - 260 000	Risebrough <i>et al.</i> (1972)
Océan Atlantique N.-O.	1970 - 1971	>333	4 - 450	-	925 - 19 300	Grice <i>et al.</i> (1972)
Océan Atlantique N.	1970	>239	300 - 450	-	-	Risebrough <i>et al.</i> (1972)
Océan Atlantique S.	1971	>239	18 - 638	-	7 300 - 124 000	Risebrough <i>et al.</i> (1972)
Océan Pacifique	1974	Copépodes	100 - 190	-	3 260 - 14 390	Takagi <i>et al.</i> (1975)
Canada, golfe du St-Laurent	1972	>239	tr - 1 860	-	-	Ware et Addison (1973)
Canada, golfe du St-Laurent	1976	>230	0,2 - 97	2,6 - 390	40 - 742	Harding <i>et al.</i> (1978)
Canada, golfe du St-Laurent	1977	>250	0,1 - 21	0,5 - 147	101 - 820	Harding <i>et al.</i> (non publiés)
USA, golfe du Mexique	1971	>300	<3 - 1 055	-	-	Giam <i>et al.</i> (1973 b)
USA, golfe du Mexique	1973	>333	40 - 157	-	3 370 - 112 359	Baird <i>et al.</i> (1975)
USA, Puget Sound	1973 - 1975	>300	0 - 200	-	0 - 16 000	Clayton <i>et al.</i> (1977)
Méditerranée, France	1974	>300	-	122 - 74 500	-	Marchand <i>et al.</i> (1974)
		Méganycyphanes norvegica	-	620	-	Fowler et Elder (1978)
Méditerranée, France	1974	Sergestes articus	-	470	-	Fowler et Elder (1978)
		Pasiphea sivado	-	210	-	Fowler et Elder (1978)
Méditerranée, France	1977	>280	2 - 25	25 - 230	-	Fowler et Elder (1980 - 1981)
Méditerranée, France	1978	cosépodes	-	180 - 620	-	Burns <i>et al.</i> (1985)
Méditerranée, France	1979	copépodes	-	68 - 220	-	Burns <i>et al.</i> (1985)
Méditerranée, France	1981 - 1982	copépodes	-	110 - 490	-	Burns <i>et al.</i> (1985)

Tableau 22 : PCB dans les poissons

Site	Année	Echantillon analysé	Concentration (ng g ⁻¹ poids humide)	Référence
Milieu océanique				
Atlantique Nord (poissons pélagiques)	1970 - 1971	muscle	1,4 - 4,0	Harvey <i>et al.</i> (1974 b)
Atlantique Nord (poissons pélagiques)	1970 - 1971	totalité	50	Harvey <i>et al.</i> (1974 b)
Atlantique Nord (poissons mésopélagiques)	1970 - 1972	totalité	2,5 - 140	Harvey <i>et al.</i> (1974 b)
Pacifique N.-O. (large du Japon)	1980	totalité	12 - 75	Cité par Tanabe et Tatsukawa (1986)
Pacifique S.-E. (large du chili)	1978	muscle	0,1 - 2,2	Tanabe <i>et al.</i> (1980)
Océan Indien (mer d'Arabie)	1976	totalité	0,7 - 2,0	Cité par Tanabe et Tatsukawa (1986)
Antarctique	1981	totalité	0,08 - 0,77	Subramanian <i>et al.</i> (1983)
Milieu côtier				
Atlantique Nord (Georges Bank)	1971 - 1972	muscle	30 - 190	Harvey <i>et al.</i> (1974 b)
Atlantique Nord (Georges Bank)	1971 - 1972	foie	1 500 - 45 000	Harvey <i>et al.</i> (1972)
Baltique (hareng)	1965 - 1968	totalité	150 - 1 500	Jensen <i>et al.</i> (1972)
Baltique (morue)	1965 - 1968	totalité	38 - 140	Jensen <i>et al.</i> (1972)
GB, baie de Liverpool	1974	totalité	57 - 105	Riley et Wahby (1977)
GB, Ecosse (hareng)	1969	totalité	100 - 900	Holden et Topping (1971 - 1972)
GB, Ecosse (sprat)	1969	totalité	100 - 600	Holden et Topping (1971 - 1972)
EU, Los Angeles	1980 - 1981	foie	615 - 4 920	Gossett <i>et al.</i> (1983)
EU, lac Ontario	1980	totalité	110 - 4 900	Ryan <i>et al.</i> (1984)
Finlande, Baltique (saumon, truite)	1982	totalité	204 - 425	Vuorinen (1985)
Pologne, Baltique (turbot)	1983	totalité	40 - 130	Falandysz (1985)
Pologne, Baltique (plie)	1983	totalité	25 - 130	Falandysz (1985)
Pologne, Baltique (flêt)	1983	totalité	10 - 620	Falandysz (1985)
Pologne, Baltique (morue)	1981	totalité	10 - 500	Falandysz (1985)
Pologne, Baltique (sprat)	1983	totalité	40 - 2 400	Falandysz (1985)
RFA, mer du Nord (flêt)	1982 - 1984	totalité	20 - 70	Huschenbeth (1985)
RFA, mer du Nord (plie)	1982 - 1984	totalité	20 - 140	Huschenbeth (1985)
RFA, mer du Nord (sole)	1982 - 1984	totalité	90 - 120	Huschenbeth (1985)
RFA, mer du Nord (limande)	1982 - 1984	totalité	20 - 240	Huschenbeth (1985)
RFA, mer du Nord (hareng)	1982 - 1984	totalité	250	Huschenbeth (1985)
RFA, mer du Nord (morue)	1982 - 1984	totalité	90 - 120	Huschenbeth (1985)
RFA, mer du Nord (anguille)	1982 - 1984	totalité	200 - 320	Huschenbeth (1985)

Tableau 22 (suite)

Site	Année	Echantillon analysé	Concentration (ng g ⁻¹ poids humide)	Référence
Pays-Bas, mer du Nord (flét)	1983 - 1984	totalité	70 - 3 100	Kohler <i>et al.</i> (1986)
Belgique, mer du Nord (flét)	1980	totalité	60 - 370	Vandamme et Baeteman (1982)
Belgique, mer du Nord (sole)	1980	totalité	30 - 80	Vandamme et Baeteman (1982)
Belgique, mer du Nord (morue)	1980	totalité	25 - 150	Vandamme et Baeteman (1982)
GB, mer du Nord (hareng)	1971 - 1977	totalité	750 - 900	Murray et Norton (1982)
GB, mer du Nord (flét)	1971 - 1977	totalité	50 - 100	Murray et Norton (1982)
GB, mer du Nord (plie)	1971 - 1977	totalité	20 - 190	Murray et Norton (1982)
GB, Atlantique (plie)	1970 - 1979	totalité	90 - 300	Murray et Norton (1982)
GB, Atlantique (hareng)	1970 - 1979	totalité	180 - 390	Murray et Norton (1982)
GB, Atlantique (flét)	1970 - 1979	totalité	170 - 200	Murray et Norton (1982)
GB, Atlantique (plie)	1970 - 1979	totalité	20 - 100	Murray et Norton (1982)
Espagne, Méditerranée (rouget)	1983	totalité	300 - 1 300	Albaiges <i>et al.</i> , (1987)
Espagne, Méditerranée (merlu)	1983	totalité	200 - 410	Albaiges <i>et al.</i> , (1987)
Espagne, Méditerranée (chinchard)	1983	totalité	90 - 230	Albaiges <i>et al.</i> , (1987)
Espagne, Méditerranée (anchois)	1983	totalité	250	Albaiges <i>et al.</i> , (1987)

Tableau 23 : PCB dans les mollusques (huitres et moules)

Site géographique	Année	Concentration (ng g ⁻¹ , poids sec)	Référence
Etats-Unis			
Côte ouest	1976	7 - 8 700	Golberg <i>et al.</i> (1978)
Côte est	1976	15 - 635	Golberg <i>et al.</i> (1978)
Port de New Bedford	1976 - 1978	17 000 - 110 000	Farrington <i>et al.</i> (1983)
Grande-Bretagne			
Ecosse	1970	<200 - 3 000	Holden et Topping (1971/1972)
Baie de Liverpool	1974	100 - 240	Riley et Wahby (1977)
Ecosse	1977	60 - 7 100	Cowan (1981)
Espagne			
Côte atlantique	1970	400 - 3 700	Franco-Soler (1972)
Côte méditerranéenne	1970	2 000 - 9 000	Franco-Soler (1972)
Delta de l'Ebre	1980	79 - 1 100	Risebrough <i>et al.</i> (1983)
France			
Méditerranée	1972	550 - 9 600	De Lappe <i>et al.</i> (1972)
Méditerranée	1973 - 1974	180 - 13 500	Marchand <i>et al.</i> (1976)
Méditerranée	1976 - 1977	85 - 4 400	Alzieu <i>et al.</i> (1979)
Manche	1976	335 - 5 120	Alzieu <i>et al.</i> (1979)
Atlantique	1976	10 - 2 060	Alzieu <i>et al.</i> (1979)
Rade de Brest	1977	230 - 4 260	Marchand <i>et al.</i> (1983)

océanique (61 %) et dans les sédiments côtiers (35 %).

4.5. TENDANCE DE L'EVOLUTION DE LA CONTAMINATION DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

Les premières mesures réglementaires pour limiter ou interdire l'usage des PCB et surtout leur dispersion dans l'environnement remontent au début des années soixante-dix. Nous avons vu précédemment que les temps de résidence des PCB dans la couche euphotique varient de 4 mois à 4 ans maximum en zone oligotrophe selon l'hypothèse de travail utilisée.

Ces temps de résidence sont suffisamment courts pour permettre d'observer des tendances au moins

à l'échelle de la décennie. Déjà dans les années soixante-dix, comme nous l'avons évoqué précédemment, Harvey *et al.* (1974 a) observaient une très nette diminution des niveaux de concentration des PCB dans les eaux océaniques de l'Atlantique nord, en moyenne de 35 ng.l⁻¹ à 1 ng.l⁻¹ de 1972 à 1973. Les travaux répétés en Méditerranée occidentale et réalisés par une même équipe scientifique ont permis à Burns *et al.* (1985) d'observer des tendances de la contamination des PCB dans l'environnement marin sur cinq années (tableau 25). En moyenne, les niveaux de contamination ont diminué d'un facteur 6. On retrouve des tendances analogues dans le suivi de la contamination des PCB en Suède dans les échantillons de hareng et de brochet (Olsson et Reutergarh, 1986) et, aux Etats-Unis, dans le programme de surveillance du littoral californien par l'intermédiaire des mollusques (Stout, 1986).

Tableau 24 : Bilan des PCB (tonnes) dans l'environnement
(source : Tanabe, 1985)

Bilan dans l'environnement			
	Continent et littoral	Océan	Total
Atmosphère	500	790	1 290
Fleuves et lacs	3 500	-	3 500
Eau de mer	2 400	230 000	232 400
Sols	2 400	-	2 400
Sédiments	130 000	110	130 110
Biota	4 300	270	4 570
(Total)	(143 000)	(231 000)	(374 000)
Quantités dégradées et incinérées			43 000
Quantités stockées à terre (*)			783 000
Production mondiale cumulée			1 200 000
Répartition des PCB (%) dans l'environnement (représentent 31 % de la production mondiale cumulée)			
Atmosphère	0,3 %		
Terre	1,6 %		
Océan	98,1 %		
		eau du large	(61,5 %)
		sédiments côtiers	(34,7 %)
Bilan spécifique pour le milieu océanique (PCB en tonnes)			
	Milieu côtier	Milieu océanique	Total
Eau de mer	2 400	230 000	232 400
Sédiments	130 000	110	130 110
Biota	4 300	270	4 570

(*) : Encore en usage dans les installations électriques et autres équipements, et en dépôt dans les zones de décharges.

5. CONTAMINATION DU LITTORAL FRANCAIS

5.1. SOURCES DE POLLUTION ET AP-PORTS CONTAMINANTS VERS LE MILIEU MARIN

La quantité totale de PCB utilisée en France se situe entre 50 000 et 60 000 tonnes. Depuis 1975, l'usage des PCB est limité aux systèmes

clos, c'est-à-dire (essentiellement) les équipements électriques. Les produits se retrouvent principalement dans les gros transformateurs électriques (# 50 000 tonnes), les gros condensateurs électriques (# 3 000 tonnes) et les petits condensateurs qui contiennent chacun quelques dizaines de cm³ de PCB.

Les risques de pollution dite «froide» (écoulement vers l'extérieur des installations) peuvent conduire à la contamination des terrains et du

milieu aquatique par ruissellement. La pollution dite «chaude» (explosion interne, incendie externe) peut contribuer à la formation d'aérosols conduisant à une contamination par voie aérienne. La pollution de l'environnement par voie atmosphérique peut se poursuivre pendant l'incinération des rebuts industriels et municipaux. La plupart des incinérateurs municipaux ne détruisent pas efficacement les PCB. Ainsi, la libération des PCB dans l'atmosphère, les sources de pollution ponctuelles telles que les effluents urbains, les effluents industriels, les infiltrations à partir des lieux de décharge, contribuent à la contamination par les PCB du milieu aquatique, terrestre et par extension à celui du milieu marin côtier.

Les effluents urbains constituent une source manifeste de contamination du milieu marin, soit directement par la présence d'émissaires en

zones littorales ou estuariennes, soit indirectement par les apports contaminants des eaux fluviales.

Le tableau 26 présente les gammes de concentrations de PCB fréquemment rencontrées dans les effluents urbains analysés en France (Nantes, Toulon, Morlaix), ainsi que les flux contaminants de PCB ramenés par équivalent habitant. Les concentrations observées se situent en moyenne entre 0,1 et 0,4 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Des valeurs plus importantes sont relevées dans les effluents de l'agglomération parisienne, entre 0,4 et 1,3 $\mu\text{g.l}^{-1}$ et sont comparables aux niveaux relevés en Amérique du Nord, entre 0,2 et 1,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$. En terme de flux contaminants, les valeurs se situent en France sensiblement entre 10 et 20 $\text{mg.hab}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (à l'exception de l'agglomération parisienne : 40 - 123 $\text{mg.hab}^{-1}.\text{an}^{-1}$). A l'échelle nationale, le parc des stations d'épuration des collectivités,

Tableau 25 : Evolution de la contamination des PCB dans l'environnement à l'échelle de la décennie.

Méditerranée occidentale (source : Burns <i>et al.</i> , 1985)			
	1974 - 1978	1978 - 1982	Facteur de réduction
Eau de mer (ng l^{-1})	3,2 ± 2,2	1,0 ± 0,4	- 3,2
Plancton (ng g^{-1})	1 500 ± 1 800	230 ± 150	- 6,5
Fèces planctoniques (ng g^{-1})	17 000 ± 14 000	1 200 ± 900 - 14,0	
Piège à particules (ng g^{-1})	460 ± 250	130 ± 120	- 3,5
Suède (source : Olsson et Reutergardh, 1986). Concentration : $\mu\text{g g}^{-1}$, poids frais.			
Poisson	1970 - 1972	1984	Facteur de réduction
Hareng (baie de Bothnie)	7	1,2	- 5,8
Hareng (Karlskrona)	16 - 20	8	- 2,0 à 2,5
Brochet (lac Bolman)	4	2	- 2,0
Brochet (lac Störvindeln)	2,5 - 3	1	- 2,5 à 3,0
Etats-Unis, Californie (source : Stout, 1986). Concentration $\mu\text{g g}^{-1}$, poids sec.			
Moule	1971	1979 - 1980	Facteur de réduction
Royal Palms (proximité d'un émissaire urbain)	2,50	0,45	- 5
Corona del Mar	0,92	0,33	- 3
La Jolla (Cal)	0,55	0,037	- 15

pour l'année 1979, représentait un chiffre de 7374 unités, correspondant à une capacité totale de 47 582 000 équivalent - habitants. Sur cette base, les apports contaminants bruts représentent un chiffre de 475 à 850 kg de PCB par an, résultant de pollutions généralement diffuses difficilement contrôlables.

Les apports fluviaux intègrent l'ensemble des apports telluriques correspondant aux effluents urbains et industriels, et au ruissellement des terres et du tissu urbain. Les flux annuels bruts transportés par la Loire sont évalués entre 60 et 110 kg.an⁻¹ (Marchand *et al.*, 1986). Sur la base des travaux de surveillance de la contamination du littoral français (aspect développé ultérieurement) les apports contaminants moyens de la

200 à 355 kg.an⁻¹, valeur qui se situe dans la fourchette d'estimation précédente. Villeneuve (1986) estime un flux annuel de PCB dans le Var de 10 kg. Pour le Rhône, avec un débit de 60 km³.an⁻¹ et une concentration moyenne dans l'eau de 10 ng.l⁻¹, (Marchand *et al.*, 1982) retrouvée au cours de deux autres campagnes de mesures (résultats non publiés), l'apport contaminant moyen en PCB serait de 600 kg.an⁻¹.

L'ordre de grandeur de ces estimations se retrouve dans les travaux réalisés sur d'autres fleuves étrangers (tableau 27). Ainsi pour l'ensemble des quatre grands fleuves français, les apports telluriques de PCB vers le milieu marin se situent dans une fourchette de 900 à 1 200 kg.an⁻¹.

Tableau 26 : PCB dans les effluents urbains

Station d'épuration	Equivalent habitants	Débit (m ³ hab ⁻¹ an ⁻¹)	Concentrations PCB (µg l ⁻¹)	Flux de PCB (mg hab ⁻¹ an ⁻¹)	Réf
France					
Toulon-Est	61 000	72	0,14 ± 0,05	13,5	(1)
Nantes-Nord	465 000	73	0,14 - 0,31 (max 8,8)	10,2 - 22,6	(1)
Nantes-Sud	185 000	46	0,17 - 0,44	7,7 - 12,8 (1)	
Morlaix	30 000	100	0,049 ± 0,034	4,7	(1)
Achères (Paris)	8 100 000	95	0,44 - 1,3	41 - 123	(2)
Amérique du Nord					
Californie JWPCP	3 650 000	140	0,54 - 0,67	78 ± 26	(3)
Californie Hyperion	3 100 000	166	0,67 - 0,76	91 ± 36	(3)
Californie Orange County	1 700 000	152	1,33 - 1,55	223 - 267	(3)
New York (n = 9)	-	-	0,60 (0,02 - 0,90)	-	(4)
Canada (n = 33)	-	-	0,60 (<0,1 - 1,8)	-	(4)

(1) Marchand *et al.*, 1989.

(2) Granier *et al.*, 1988.

(3) Schaefer, 1982 ; Brown *et al.*, 1986.

(4) Wolfe, 1986.

Gironde sont estimés entre 25 et 45 kg.an⁻¹ pour la Gironde et entre 230 et 430 kg.an⁻¹ pour la Seine (Marchand, 1985). Les travaux réalisés par Abarnou *et al.* (1987) sur l'estuaire de la Seine permettent de calculer un apport contaminant en PCB, exprimé en équivalent Aroclor 1254, de

Les apports atmosphériques constituent également une source de contamination du milieu marin. Les rares données existantes pour le littoral français ont été obtenues en Méditerranée par Villeneuve (1986) qui donne en moyenne comme dépôts atmosphériques pour les PCB par échange

gazeux $9,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ et par retombées sèches $14,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. Les concentrations dans les eaux de pluie sont très variables de 5 à $93 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Sur la côte atlantique, en rade de Brest, Marchand *et al.* (1983) trouvent une teneur moyenne de PCB dans les eaux de pluie de $8,3 \pm 3,7 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$. En prenant une concentration moyenne de $10 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ et un taux moyen de précipitations de $80 \text{ cm}\cdot\text{an}^{-1}$, le transfert moyen des PCB par les eaux de pluie représenterait $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. Ainsi, la somme des apports atmosphériques, sur la base de ces données fragmentaires, serait de

littorale marine et une longueur totale de côtes de 5 500 km, les apports atmosphérique des PCB sur le milieu marin côtier serait de $1\,760 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$, ce qui montre un ordre analogue à celui estimé pour les apports fluviaux ($900 - 1\,200 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$).

L'ensemble des apports contaminants des PCB vers le milieu marin côtier serait donc compris dans une fourchette de 2,5 à 3,0 tonnes par an, ce qui représente une très faible part de la quantité de PCB utilisée sur le sol national (50 000 à 60 000 tonnes).

Tableau 27 - Estimation de flux annuels de PCB transportés par les fleuves (kg/an)

Pays/fleuve	Débit ($\text{km}^3 \text{ an}^{-1}$)	Flux de PCB (kg an^{-1})	Référence
France			
Seine	12	230 - 430	Marchand (1985)
Gironde	31	25 - 45	Marchand (1985)
Loire	30	60 - 110	Marchand <i>et al.</i> (1986)
Rhône	60	600	Marchand <i>et al.</i> (1988)
Var	2,8	10	Villeneuve (1986)
Etats-Unis : Niagara	202	1 700 - 1 900	Oliver et Nicol (1984)
Hollande, Allemagne			
Rhin	60	7 600	Duinker <i>et al.</i> (1984)
Escaut	10	105	Duinker <i>et al.</i> (1984)
Yssel	6	380	Duinker <i>et al.</i> (1984)
Ems	4	16	Duinker <i>et al.</i> (1984)
Weser	12	198	Duinker <i>et al.</i> (1984)
Elbe	24	564	Duinker <i>et al.</i> (1984)

$32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$, chiffre comparable aux gammes de valeurs couramment observées (Atlas *et al.*, 1986). Il est par ailleurs intéressant de noter que le taux de sédimentation des PCB dans le milieu méditerranéen côtier, qui représente le flux net des PCB dans le milieu aquatique, est évalué par Burns *et al.* (1985) entre 22 et $37 \mu\text{g m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$, soit le même ordre de grandeur que l'estimation des apports atmosphériques. En considérant (arbitrairement), une largeur de 10 km pour la zone

5.2. CONTAMINATION DES EAUX LITTORALES ET ESTUARIENNES

Les premiers travaux pour évaluer les niveaux de contamination des PCB dans les eaux littorales ont été réalisés au début des années 70 en Méditerranée. Raybaud (1972) mesure en 1971 des concentrations de 100 à $200 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ dans la région marseillaise. Un an plus tard, de Lappe *et al.*

(1972) utilisent la moule comme indicateur biologique de pollution pour observer la contamination du littoral méditerranéen (cet aspect sera développé ultérieurement). En 1975, Elder (1976) mesure directement la contamination des eaux littorales méditerranéennes françaises, les concentrations de PCB varient de 1,5 à 38,0 ng.l⁻¹, soit en moyenne 13,1 ± 12,3 ng.l⁻¹. Les analyses les plus récentes réalisées à Monaco en 1981 - 1982 par Burns *et al.* (1985) donnent des valeurs beaucoup plus faibles de 0,2 à 1,2 ng l⁻¹.

Sur les autres façades maritimes, nous ne disposons pas de telles séries chronologiques de mesures pour suivre l'évolution de la contamination sur une décennie. Le contrôle des PCB dans l'eau, dans le cadre du programme de surveillance RNO, n'a pas permis d'atteindre cet objectif. Pour la plupart des sites suivis, les données analytiques sont inexploitable à cause de méthodologies totalement inadaptées pour la surveillance d'un tel paramètre dans l'eau (seuils de détection trop élevés, souvent supérieurs à 10 ng.l⁻¹). Nous disposons toutefois d'études indépendantes du RNO permettant d'évaluer les niveaux de contamination des PCB dans les eaux côtières et estuariennes du littoral français. La plupart de ces travaux ont été réalisés à la fin des années 70 et dans les années 80 (tableau 28).

La première campagne «Intersite», réalisée en 1983 entre Cherbourg et la frontière belge (Marchand et Caprais, 1985), permet d'identifier deux sources essentielles d'apports contaminants : la zone industrielle et urbaine de Calais - Dunkerque en mer du Nord et l'estuaire de la Seine dans la Manche. Les données recueillies, en liaison avec la description hydrologique de la région étudiée, permet d'identifier plusieurs zones caractéristiques soumises ou non aux apports contaminants précédemment identifiés. Les rejets directs en mer depuis la zone nord, entre Calais et Dunkerque, se font sentir le long du littoral jusqu'à l'embouchure de la Somme. L'année précédente, en 1982, dans le même secteur, entre

Calais et la frontière belge, les valeurs mesurées au cours d'une campagne pour étudier les nécroses de poissons (campagne Celpemm), les concentrations de PCB mesurées dans les eaux de surface variaient de 3 à 40 ng.l⁻¹ (m : 12 ± 11 ng.l⁻¹), (Marchand, résultats non publiés).

Plus au sud, la baie de Seine est soumise à l'influence des apports fluviaux de la Seine (apport estimé de 235 à 430 kg de PCB par an) et cette influence se fait également sentir le long de la bande côtière depuis Le Havre jusqu'à Dieppe. Pour l'ensemble de la zone considérée (baie, estuaire et partie fluviale), les travaux réalisés antérieurement en 1978 (CNEXO, 1978) et récemment en 1985-1986 (Abarnou *et al.*, 1987) montrent également le gradient de concentration croissant que l'on peut observer de la baie de Seine (3 à 6 ng.l⁻¹) à l'estuaire de la Seine (10 à 370 ng.l⁻¹) jusqu'à la partie fluviale (30 à 200 ng.l⁻¹). L'ensemble des observations, radiales et points fixes, dans l'estuaire de la Seine, met en évidence l'importance des matières en suspension (MES) comme vecteur de transfert des PCB du milieu fluvial vers le milieu marin.

L'étude réalisée en 1977 et 1978 dans la rade de Brest (Marchand *et al.*, 1983) a permis d'évaluer les niveaux de contamination dans le milieu marin semi-fermé soumis à l'influence des activités industrielles et urbaines de la ville de Brest et à l'influence des apports fluviaux de deux rivières, l'Elorn au nord et l'Aulne au sud. Les concentrations moyennes varient de 3 à 5 ng.l⁻¹.

L'estuaire de la Loire a fait l'objet d'une étude, de 1982 à 1984, pour évaluer les processus de transport des polluants organiques du milieu fluvial vers le milieu marin (Marchand *et al.*, 1986). Les niveaux moyens de concentrations dans la partie interne de l'estuaire de la Loire restent relativement homogènes, de 9 à 18 ng.l⁻¹ et les maxima sont observés dans la zone de turbidité maximum. Les différences les plus significatives sont relevées dans l'estuaire externe, au-delà de Saint-Nazaire,

Tableau 28 : Contamination par les PCB des eaux marines côtières et estuariennes du littoral français.

Zone	Année	PCB (ng. l ⁻¹)	Référence
Manche - Mer du Nord			
Zone côtière entre Dunkerque et Calais	1983	3,7 ± 3,1	(1)
Zone côtière entre Calais et l'estuaire de la Somme	1983	1,7 ± 1,3	(1)
Zone côtière entre Dieppe et Fécamp	1983	3,4 ± 2,6	(1)
Zone côtière au nord de la baie de Seine	1983	9,8 ± 3,4	(1)
Zone au large de Dieppe et Boulogne	1983	1,4 ± 0,8	(1)
Zone au large de la baie de Seine	1983	1,6 ± 0,7	(1)
	1978	4,1 ± 1,5	(2)
Zone centrale de la baie de la Seine	1983	3,2 ± 0,4	(1)
	1985/1986	3 - 6	(3)
Estuaire de la Seine			
- Zone sub-estuarienne	1978	7,6 ± 2,1	(2)
	1983	6,5 ± 3,7	(1)
	1985/1986	3 - 12	(3)
- Estuaire aval	1978	7,6 ± 2,1	(2)
	1983	(Pt fixe) 29,0 ± 12,2	(1)
	1985	(Pt fixe) 16,5 ± 15,0	(3)
	1986	(Pt fixe) 73,3 ± 70,6	(3)
- Estuaire amont	1985	10 - 20	(3)
	1986	40 - 370	(3)
- Fleuve : . région parisienne	1984	50 - 500	(4)
. aval de Rouen	1986	30 - 110 (3)	
Atlantique			
Rade de Brest	1977/1978	4,3 ± 2,8	(5)
Estuaire de la Loire	1982/1984		(6)
- Estuaire externe		<2 - 23	
- Estuaire interne		9 - 64	
		(Pt fixe 10 - 235)	
- Fleuve		3 - 21	

Tableau 28 (suite)

Zone	Année	PCB (ng. l ⁻¹)	Référence
Littoral vendéen	1985	<2 - 5	(7)
Gironde	1985		(7)
- Embouchure		5	
- Estuaire		Pt fixe (3-25) 10 ± 6	
- Bordeaux (sur la Garonne)		7	
Bassin d'Arcachon	1985	(7)	
Littoral landais	1985	(22 - 9) 5 ± 3	(7)
Méditerranée			
Baie de Marseille	1971	100 - 200	(8)
Zone littorale	1975	(1,5 - 29) : 13 ± 12	(9)
Embouchure du Rhône	1975	38	(9)
	1984	10 - 11	(10)
	1985-1986	10	(7)
Golfe du Lion	1984	<2 - 4,5	(10)
Estuaire du Var	1980-1981	(1,7 - 4,2) : 2,5	(11)
Monaco	1981-1982	0,2 - 1,2	(12)
Littoral - Provence - Côte d'Azur	1984	<2	(10)
Littoral corse	1984	<2	(10)
Cortiou : Effluents urbains de Marseille	1984	57	(10)
- Zone de rejet	1984	4 - 10	(10)
- Zone de rejet (contrôles RNO)	1984	(5 - 73) 17 ± 15	(13)

(1) Marchand et Caprais, 1985.

(2) CNEOX, 1978.

(3) Abamou *et al.*, 1987.(4) Chevreuil *et al.*, 1987.(5) Marchand *et al.*, 1983.(6) Marchand *et al.*, 1986.

(7) Marchand résultats non publiés.

(8) Raybaud, 1972.

(9) Elder, 1976.

(10) Marchand *et al.*, 1988.

(11) Burns et Villeneuve 1982 a.

(12) Burns *et al.*, 1985.

(13) Marchand, 1985.

où la présence des PCB est influencée par la dynamique hydrosédimentaire de l'estuaire.

Au cours de la campagne «Intersite III», réalisée en septembre 1985 sur la façade atlantique au sud de la Loire (Marchand *et al.*, résultats non publiés), les niveaux de contamination de PCB mesurés dans les eaux littorales étaient significatifs, de <2 à 9 ng.l⁻¹, et variaient de 3 à 25 ng.l⁻¹ dans la Gironde durant un cycle de marée étudié sur une station fixe.

La campagne Intersite II, réalisée en septembre 1984 le long de la côte méditerranéenne (Marchand *et al.*, 1988), montre que les niveaux de contamination des PCB dans l'eau sont dans la majorité des cas inférieurs à 2 ng.l⁻¹ et confir-

ment la tendance d'une décontamination générale des PCB dans les eaux méditerranéennes depuis 10 ans. Les concentrations les plus élevées sont relevées à l'embouchure du delta du Rhône (10 - 11 ng.l⁻¹) et dans la zone de l'émissaire urbain de Cortiou qui rejette les eaux usées non épurées de la ville de Marseille (4 à 57 ng.l⁻¹).

Les niveaux de contamination des PCB observés dans les eaux littorales françaises sont résumés dans le tableau 29. Les gammes de concentrations varient de <1 ng.l⁻¹ dans les eaux côtières non directement soumises à des apports contaminants telluriques, de 4 à 5 ng.l⁻¹ dans des sites semi-fermés (ex. : rade de Brest, bassin d'Arcachon), ou dans des zones côtières ouvertes soumises à de fortes activités industrielles (ex. : Calais/

Dunkerque). Les niveaux les plus élevés sont relevés dans les zones d'estuaires (5 à 400 ng.l⁻¹) et dans les zones de rejet d'émissaires urbains comme celui de Cortiou en Méditerranée (5 à 73 ng.l⁻¹).

lution chimique sur plusieurs années. Il ne peut permettre de suivre l'évolution de la qualité du milieu par rapport aux apports contaminants chroniques à l'échelle de l'année mais plus raisonnablement à l'échelle de la décennie.

Tableau 29 : Niveaux de contamination des PCB observés dans les eaux littorales françaises

Zone	Gammes de concentration (ng.l ⁻¹)
Zone de rejet d'un émissaire urbain (ex. : Cortiou)	5 - 73
Zones d'estuaire :	
Seine	40 - 370
Loire	10 - 235
Gironde	3 - 25
Rhône	# 10
Zones côtières :	
soumises à une forte industrialisation (Calais/Dunkerque)	4 ± 3
soumises à des apports contaminants fluviaux (baie de Seine)	3 - 6
semi-fermées (rade de Brest, Arcachon)	4 ± 3
	5
littoral (Manche)	1 - 2
littoral atlantique (côte des Landes)	6 ± 3 (<2 - 9)*
littoral méditerranéen	<2 (0,2 - 1,5)

* Les valeurs significatives relevées sur le littoral atlantique doivent être considérées avec prudence et nécessiteraient une confirmation.

5.3. CONTAMINATION DES SEDIMENTS MARINS COTIERS

Pour les polluants chimiques qui ont tendance à s'adsorber sur les matières en suspension, ce qui est le cas pour les PCB, le sédiment peut constituer un bon indicateur de pollution. Il a l'avantage d'être bien représenté dans le milieu marin côtier et estuarien et son analyse permet généralement de bien situer les apports de pollution et de déterminer les taches de dispersion. Le sédiment représente un indicateur d'intégration de la pol-

Le long du littoral français, la surveillance du RNO dans le sédiment s'est exercée sur une quarantaine de sites du littoral où les apports contaminants au milieu marin peuvent être considérés comme notables, principalement dans les zones d'estuaire de fleuve dont le débit annuel moyen dépasse 20 m³ sec⁻¹ (Joanny, 1984). Les contrôles ont réellement commencé à partir de 1978. A ces données de surveillance, nous ajouterons les résultats d'études spécifiques réalisés sur la rade de Brest (Marchand *et al.*, 1983), l'estuaire de la Loire (Marchand *et al.*, 1986), le littoral méditerranéen (Marchand *et al.*, 1988) et au débouché de l'émissaire urbain de Cortiou

près de Marseille (Arnoux *et al.*, 1981 a). L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 30 et illustré par la figure 3. Les concentrations de PCB mesurées dans les sédiments varient de 0,5 ng.g⁻¹ à 15 00 ng.g⁻¹ et témoignent de la contamination plus ou moins importante du milieu marin côtier. La figure 3 illustre, pour l'ensemble des sites contrôlés, les gradients de concentration très marqués au débouché des rivières (Morlaix, Odet, Aven,...), des estuaires (Loire, Seine, dans les zones semi-fermées (rade de Brest, baie de Marseille, golfe de Fos) et dans le champs des rejets urbains (Cortiou).

Dans les zones qualifiées de non contaminées, les concentrations sont inférieures à 0,5 ng.g⁻¹. Pour les zones côtières soumises à des apports contaminants chroniques telles que les golfes, les baies et les estuaires, on peut distinguer les secteurs fortement contaminés (50 à 500 ng.g⁻¹) situés

au débouché ou à proximité immédiate des sources contaminantes et les secteurs faiblement à modérément contaminés (5 à 50 ng.g⁻¹) situés plus en aval. Les zones les plus fortement contaminées (>1 000 ng.g⁻¹) sont observées au débouché d'émissaires urbains, tel celui de Cortiou où les niveaux de contamination atteignent 15 000 ng.g⁻¹.

La distribution verticale des PCB dans les carottes sédimentaires a été étudiée en zone littorale, dans la rade de Brest en 1981 (Marchand *et al.*, 1982) et sur plusieurs zones de l'Atlantique durant les campagnes «Intersite» en 1985 et 1987. (Ifremer, résultats non publiés). Ce type d'étude permet de connaître la répartition des PCB dans la couche sédimentaire et de témoigner des apports contaminants dans le milieu marin. En rade de Brest, les prélèvements ont été réalisés à l'aide du carottier Kullenberg dans le port de

Tableau 30 : PCB dans les sédiments marins côtiers du littoral français
(concentrations exprimées en ng.g⁻¹, poids sec).

Site	Années	(n)	PCB (ng.g ⁻¹)		Référence
Dunkerque	1979-1981				(1)
Port		4	400 ± 469	(81 - 1 081)	
Bande côtière	1979	6	134 ± 134	(15 - 325)	
Bande côtière	1980	8	106 ± 10	(10 - 350)	
Large		3		(<1 - 10)	
Baie de Somme	1979				(1)
Canal		1	84		
Baie		4	10 ± 4	(5 - 14)	
Baie de Seine	1978-1979				(1)
Estuaire	1978	9	10 ± 4	(3,7 - 14,5)	
Estuaire	1979	9	15 ± 8	(4 - 26)	
Canal de l'Orne		6	20 ± 7	(10 - 30)	
Baie des Veys		4	14 ± 14	(<10 - 35)	
Baie de Seine		5	2,5 ± 1,0	(0,9 - 3,8)	
La Rance	1982	5	11 ± 8	(4 - 26)	(1)
Baie de Saint-Brieuc	1979-1980				(1)
Fond de baie		4	6 ± 3	(5 - 10)	
Baie		18	<0,5		

Tableau 30 (suite)

Site	Années	(n)	PCB (ng.g ⁻¹)	Référence	
Baie de Lannion	1978	4	<0,5 - 0,7	(1)	
Baie de Morlaix	1978-1986				
Baie de Morlaix	1978	4	<0,5 - 11	(<0,5 - 11)	(1)
Rivière de Morlaix	1986	7	35 ± 9	(24 - 30)	(2)
Baie de Morlaix	1986	4	7 ± 7	(<2 - 13)	(2)
Aber Wrach	1982	1	16		(1)
Rade de Brest	1981				(1) - (3)
Port		2	302 ± 173	(180 - 425)	
Zone nord		3	57 ± 11	(46 - 69)	
Zone sud-est		5	17 ± 8	(10 - 29)	
Zone extérieure		2	0,4 ± 0,5		
Odet	1980				(1)
Amont		2	157 ± 15	(147 - 168)	
Aval		3	39 ± 14	(30 - 55)	
Aven	1980	2	7 - 63		(1)
Belon	1980	1	30		(1)
Laita	1980	2	48 - 258		(1)
Rade de Lorient	1980	6	159 ± 116	(61 - 315)	(1)
Golfe du Morbihan	1981				(1)
Rivière d'Auray		2	30 ± 17	(18 - 42)	
Golfe		14	7 ± 9	(<1 - 33)	
Estuaire de la Loire	1981-1982				
Estuaire amont	1981	5	51 ± 34	35 - 110	(1)
Estuaire aval	1981	5	<1	(<1 - 23)	(1)
Estuaire amont	1982	18	71 ± 34	(33 - 170)	(4)
Estuaire aval	1982	5	<2 - 21		(4)
Pertuis Breton	1980	2	<5		(1)
Marennes - Oléron	1980	2	<5 - 55		(1)
Gironde	1981	8	<5 - 30		(1)

Tableau 30 (suite)

Site	Années	(n)	PCB (ng.g ⁻¹)		Référence
Bassin d'Arcachon	1981	8	<5 - 48		(1)
Adour	1980	2	5 - 350		(1)
Saint-Jean-de-Luz	1980	1	190		(1)
Chingoudy	1980	2	<5 - 100		(1)
Golfe du Lion	1980 - 1984				
Petit Rhône		10	7 ± 3	(4 - 13)	(1)
Embouchure du Rhône		1	250		(5)
Zone de dilution du Rhône		8	36 ± 22	(15 - 81)	(5)
Littoral Languedoc-Roussillon		4	5 ± 5	(<2 - 13)	(5)
Golfe de Fos	1978				(1)
Rhône		1	128		
Canal de la Durance		2	38 ± 3	(37 - 39)	
Port de Martigues		1	247		
Golfe		14	49 ± 8	(4 - 124)	
Baie de Marseille	1980				(1)
Avant-port		1	750		
Amont		2	157 ± 12	(149 - 166)	
Aval		3	54 ± 13	(37 - 70)	
Marseille - Cortiou	1980				
Zone de l'émissaire		3	14 400 ± 1 135	(13 000 - 15 000)	(6)
Champ moyen		10	850 ± 490	(300 - 1 700)	(6)
Champ éloigné		20	87 ± 60	(20 - 140)	(6)
Zone de rejet		4	785 - 21 615		(5)
Littoral Provence - Côte d'Azur	1980				
Cannes		1	5	(5)	
Monaco		1	11	(5)	
Monaco		2	10 - 60	(7)	
Littoral corse	1980	2	<2		(5)

(1) Contrôles RNO, cf. Marchand, 1985.
 (2) Marchand *et al.* (résultats non publiés).
 (3) Marchand *et al.* (1983).
 (4) Marchand *et al.* (1986).

(5) Marchand *et al.* (1988).
 (6) Arnoux *et al.* (1981 a).
 (7) Marchand *et al.* (1986).

Figure 3 : Concentration des PCB dans les sédiments littoraux (ng/g, poids sec).
 La disposition sur l'axe des abscisses est arbitraire et ne correspond à aucun paramètre.

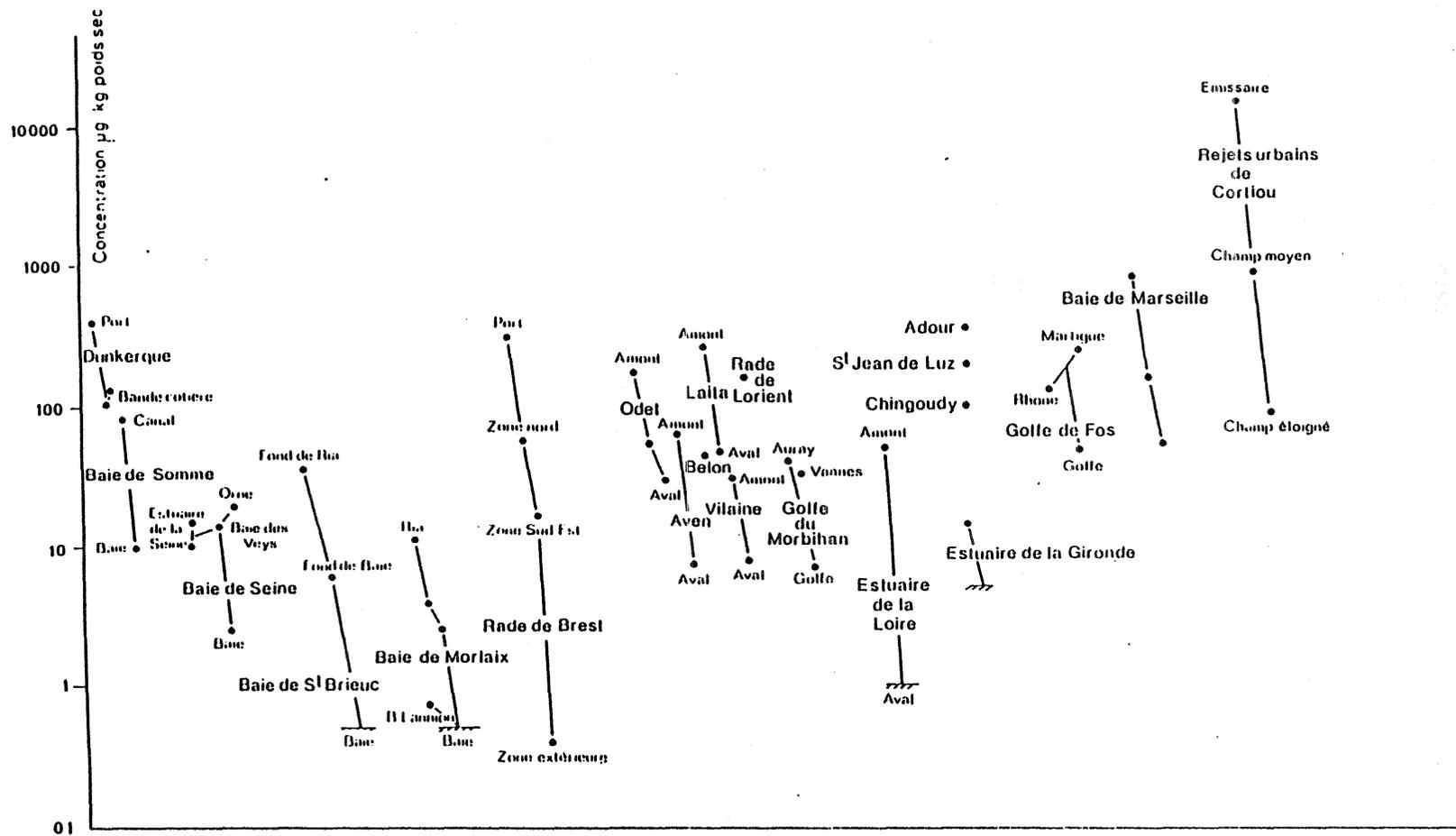


Tableau 31 : Concentrations de PCB dans trois carottes sédimentaires de la rade de Brest.

Site	Profondeur (cm)	PCB (ng.g ⁻¹)
Port de Brest (SP-1)	0 - 3	112
	3 - 6	185
	9 - 12	35
	21 - 25	69
	45 - 49	0,3
	68 - 72	0,4
Elorn (SP-2)	0 - 2	187
	2 - 5	103
	5 - 8	37
	11 - 15	2,2
	23 - 27	0,9
Aulne (SP-3)	0 - 3	23,5
	3 - 6	26,6
	9 - 12	16,8
	21 - 25	0,3
	45 - 48	0,5
	83 - 87	0,2

Brest et à l'embouchure des deux rivières, l'Elorn et l'Aulne. Les résultats sont présentés dans le tableau 31. Si l'on estime que la dispersion des PCB en Europe remonte à la fin de la Seconde Guerre mondiale, soit une période de 35 ans au moment des prélèvements, les vitesses de sédimentation, calculées en utilisant les PCB comme traceur géochimique, seraient de 10 mm.an⁻¹ dans la zone du port de commerce de Brest, 5 mm.an⁻¹ à l'embouchure de l'Aulne et de 3 mm.an⁻¹ à l'embouchure de l'Elorn. Les travaux réalisés sur des carottes sédimentaires prélevées dans l'Atlantique à l'aide du carottier Reineck sont présentés dans le tableau 32. La présence des PCB est relevée dans les 10 à 20 premiers centimètres de profondeur, à l'exception du prélèvement situé en Bretagne sud où les PCB ne sont détectés de manière significative que dans la couche superficielle du premier centimètre. L'exploitation de telles données est en cours et

Tableau 32 : Concentrations de PCB dans 5 carottes sédimentaires prélevées en Atlantique.
D'après Caprais (IFREMER, résultats non publiés).

Zone géographique	Zone de Capbreton	Vasière Gironde Ouest	Vasière Loire	Baie de Vilaine	Sud Bretagne
Lat N :	43°39'	45°44'	47°05,32'	47°26,59'	47°35'
Long W :	01°51,8'	01°38'	02°33,57'	02°41,29'	04°10,2'
Station :	45	55	20	37	91
Profondeur (cm)					
0 - 1	24,2	2,6	2,8	7,8	2,5
1 - 2	21,3	2,5	11,0	4,9	<2
2 - 3	21,7	4,4	5,6	7,3	<2
3 - 4	19,4	4,8	4,2	7,6	<2
4 - 5	10,2	8,1	4,1	9,6	<2
5 - 7	7,5	4,9	3,0	4,9	-
7 - 9	9,9	2,3	2,6	2,6	<2
9 - 11	4,4	1,7	2,5	-	<2
11 - 13	2,6	1,7	-	<2	<2
13 - 15	3,3	1,5	-	-	<2
15 - 17	-	1,2	-	<2	<2
17 - 19	-	1,2	-	-	<2
19 - 21	<1	-	-	<2	<2
21 - 23	<1	<1	-	-	<2
23 - 25	-	-	-	-	<2

doit être accompagnées d'autres paramètres contaminants chimiques (hydrocarbures et métaux) et paramètres de datation (Pb^{210}).

5.4. CONTAMINATION DES ORGANISMES MARINS

L'essentiel des données existantes concernant la contamination des organismes marins par les PCB a été obtenu par le programme de surveillance RNO. Les premières observations ont été réalisées dans les moules du littoral méditerranéen en 1972 par De Lappe *et al.* (1972), suivies par les travaux de l'ISTPM (Alzieu *et al.*, 1976). Le plus grand nombre d'analyses a été réalisé sur les moules et les huîtres, compte tenu que ces mollusques, espèces sédentaires, vivent en équilibre avec l'eau et peuvent constituer, au moment de l'échantillonnage, de bons indicateurs de la pollution du milieu aquatique.

Les données existantes ne se limitent pas pour le littoral français à ces deux seuls mollusques filtreurs. On dispose également de données sur les niveaux de contamination dans des invertébrés benthiques, coques et coquilles Saint-Jacques, les crevettes, les poissons et chez quelques mammifères marins échoués sur les côtes françaises.

5.4.1. MOULES ET HUÎTRES

L'ensemble du littoral français est bien représenté par les deux mollusques lamelibranches, la moule (*Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*) et l'huître (*Crassostrea gigas* et *Ostrea edulis*). Au total, une quarantaine de sites sont régulièrement surveillés, avec un rythme de prélèvement trimestriel, correspondant au début des années 80 à environ 300 contrôles par an. Le tableau 33 présente les concentrations moyennes observées de 1979 à 1982. Une

comparaison sur cinq sites de surveillance (baie du Mont-Saint-Michel, La Rance, pertuis Breton, Marennes - Oléron et Tech/Têt) des teneurs en PCB dans la moule et l'huître montre qu'il n'apparaît pas de différence significative entre les deux mollusques (Marchand, 1985, 1986).

Sur l'ensemble du littoral (figure 4), la gamme de concentrations de PCB relevées dans la moule et l'huître varie de 80 à plus de 5 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (les concentrations sont exprimées par rapport au poids sec de chair). Les plus faibles valeurs, inférieures à 100 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ sont observées dans la région nord de la Bretagne près de la baie de Saint-Brieuc et sur le littoral est de la Corse. Les niveaux de contamination les plus importants ($>2\,000\ \mu\text{g.kg}^{-1}$) sont relevés au débouché de l'estuaire de la Seine et confirment une situation particulière par rapport à l'ensemble du littoral. On peut aisément observer que l'influence des apports polluants en PCB de l'estuaire de la Seine est sensible selon un gradient de dispersion jusqu'à l'extrémité ouest de la baie de Seine. Les concentrations importantes, de 700 à 2 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, sont relevées au débouché des autres grands estuaires (exception pour la Gironde), dans les zones industrielles et portuaires (Fos) et face aux zones urbaines (Marseille, Toulon, Cannes, Saint-Jean-de-Luz).

Par rapport aux autres pays, les gammes de concentrations observées sur le littoral français sont sensiblement les mêmes. Soulignons toutefois que les concentrations qualifiées de «référence», correspondant à des sites non pollués de la côte est et de la côte ouest des Etats-Unis, sont inférieures à 50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, en moyenne $22 \pm 12\ \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Goldberg *et al.*, 1978), soit 4 fois moins par rapport aux valeurs les plus faibles enregistrées sur le littoral français. A l'opposé, les teneurs les plus élevées sur le littoral américain à proximité des zones industrielles se situent entre 400 et 8 700 $\mu\text{g.kg}^{-1}$; la concentration la plus forte jamais enregistrée, citée par Farrington *et al.* (1983), est de 17 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans des moules prélevées dans

Tableau 33 : Concentrations de PCB dans les moules et les huîtres prélevées sur le littoral français. Surveillance RNO (1979 - 1982).

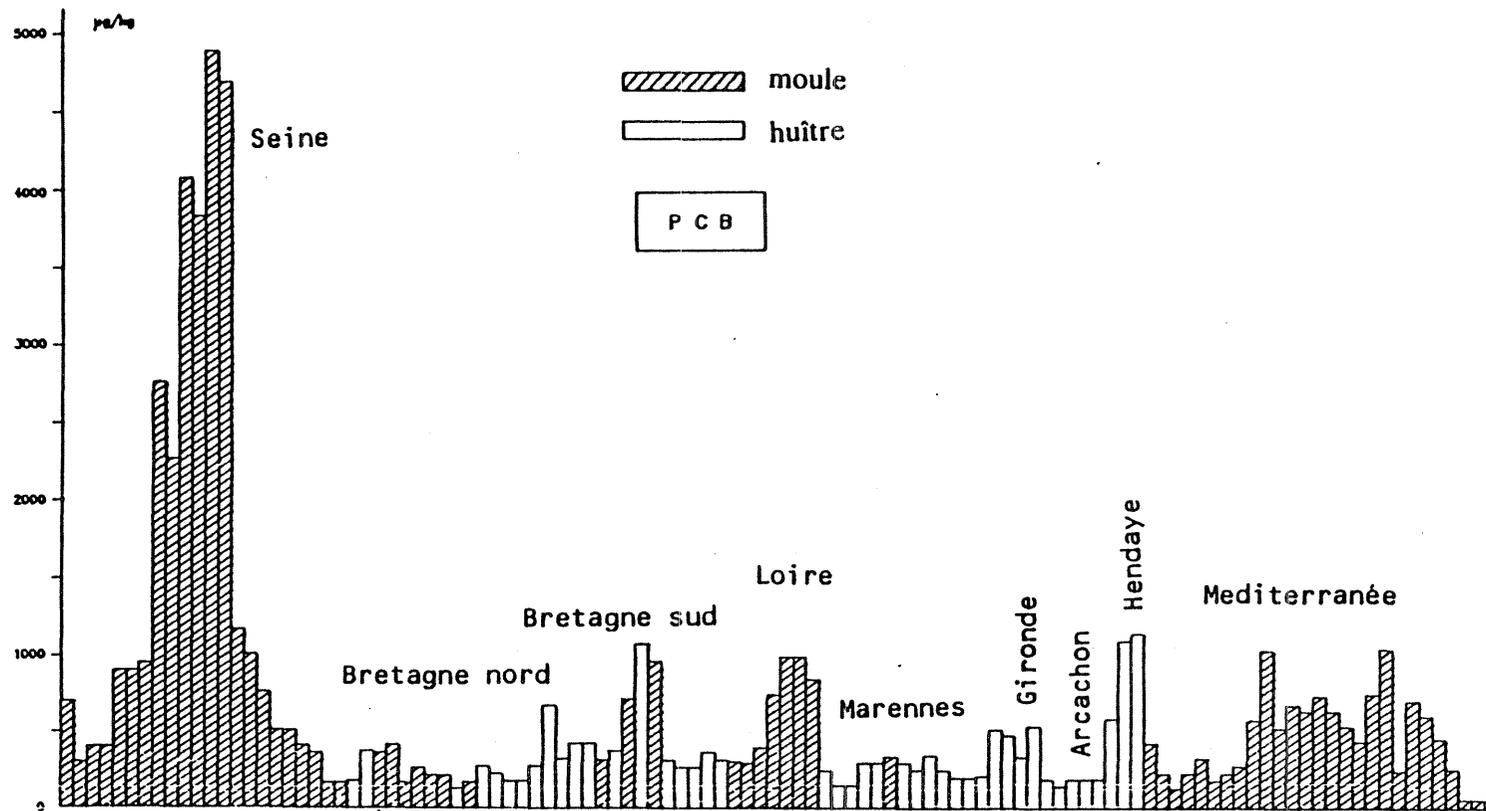
Concentrations exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ par rapport au poids sec (Marchand, 1985).

Site	Espèce	Localisation	Station	PCB ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)			
				Concentration moyenne 1979 - 1982	Concentration moyenne annuelle		
					1979 - 1980	1980 - 1981	1981 - 1982
Dunkerque	M		1,2	526 ± 253	821 ± 323	486 ± 203	440 ± 189
Boulogne	M		1,2	420 ± 248	566 ± 390	343 ± 168	423 ± 236
Dieppe/Fécamp	M		1,2	991 ± 613	1 323 ± 757	845 ± 275	694 ± 393
Baie de Seine	M	zone nord	8	2 287 ± 880	-	-	-
		estuaire	6, 2, 3, 1	4 387 ± 2 301	4 488 ± 2 217	4 971 ± 2 310	3 493 ± 1 596
		zone ouest	9, 10, 11	1 080 ± 689	-	-	-
Est-Cotentin	M		6, 4, 2	498 ± 201	-	712 ± 226	426 ± 138
Ouest-Cotentin	M		1	208 ± 106	-	-	-
Baie du Mont-Saint-Michel	M		1	177 ± 20	-	-	-
	H		2	164 ± 108	-	-	-
La Rance	H		2	342 ± 118	-	-	-
	M		3, 5, 6	350 ± 105	-	-	-
Baie de Saint-Brieuc	M		3, 4, 2	224 ± 75	225 ± 76	208 ± 77	277 ± 129
Baie de Lannion	M		5	96 ± 41	130 ± 76	91 ± 21	83 ± 40
Baie de Morlaix	H	Morlaix	2, 1	282 ± 160	353 ± 61	215 ± 111	298 ± 263
		Penzé	3, 4	157 ± 72	205 ± 55	163 ± 29	135 ± 111
Aber-Benoît	H		5	253 ± 117	324 ± 200	224 ± 60	222 ± 73
Rade de Brest	H	zone nord	1	775 ± 224	853 ± 265	711 ± 250	745 ± 102
		zone sud	2, 3, 4	369 ± 148	439 ± 154	370 ± 128	292 ± 141
Odet	M		2	433 ± 172	189	392 ± 47	596 ± 6
Aven	H		1	451 ± 76	420 ± 5	439	488 ± 136
Laïta	M		2	812 ± 221	-	674 ± 47	916 ± 251
Golfe du Morbihan	M		1, 2, 3, 4	314 ± 159	372 ± 121	253 ± 72	341 ± 244
Estuaire de la Vilaine	M		1, 2, 3	329 ± 90	283 ± 61	345 ± 112	349 ± 107
Estuaire de la Loire	M		1, 2, 3, 4	956 ± 327	1 135 ± 393	757 ± 213	870 ± 161
Vendée	H		1	186 ± 57	-	-	-

Tableau 33 (suite)

Site	Espèce	Localisation	Station	PCB ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)			
				Concentration moyenne 1979 - 1982	Concentration moyenne annuelle		
					1979 - 1980	1980 - 1981	1981 - 1982
Pertuis Breton	M		1	417 \pm 107	-	-	-
	H		2	339 \pm 123	-	-	-
Marennes-Oléron	M	bassin	5	443 \pm 142	-	-	-
	H	bassin	1, 3, 4	324 \pm 137	363 \pm 167	315 \pm 154	321 \pm 115
	H	estuaire	2	469 \pm 111	319 \pm 61	503	584 \pm 52
Gironde	H		1, 2, 3	465 \pm 270	433 \pm 152	452 \pm 342	438 \pm 290
Arcachon	H		1, 2, 3, 4, 5	236 \pm 117	203 \pm 59	213 \pm 100	290 \pm 163
Adour	H		1	900 \pm 508	1 038 \pm 65	1 115 \pm 820	646 \pm 252
Saint-Jean-de-Luz	H		2	1 300 \pm 471	1 683 \pm 493	1 194 \pm 486	1 230 \pm 512
Chingoudy	H		1	1 345 \pm 718	1 240 \pm 523	1 491 \pm 1 237	1 237 \pm 400
Tech/Têt	M		1	110 \pm 58	-	-	-
	H		1	177 \pm 210	-	-	-
Banyuls	M		1, 2	455 \pm 367	-	-	-
Etang de Thau	M		1, 2, 3, 4	299 \pm 134	285 \pm 152	316 \pm 192	296 \pm 249
Fos	M		1, 3, 4, 5, 6	771 \pm 234	898 \pm 260	645 \pm 148	671 \pm 250
Marseille	M	Frioul	2	881 \pm 357	882 \pm 326	909 \pm 570	866 \pm 163
Toulon	M		1	1 825 \pm 1 972	3 885 \pm 2 506	1 010 \pm 419	760 \pm 242
Saint-Tropez	M		1	288 \pm 164	-	-	-
Cannes/Villefranche	M		1, 2	887 \pm 685	825 \pm 424	911 \pm 1 070	872 \pm 414
Beaulieu	M		1	490 \pm 301	548 \pm 435	443 \pm 320	475 \pm 177
Corse-Est	M		1, 2	83 \pm 38	-	-	-

Figure 4 - Distribution des PCB dans les moules et les huîtres du littoral français (1979-1987)
Concentrations exprimées en $\mu\text{g kg}^{-1}$, poids sec (RNO, 1988).



le port de New Bedford (Mass.), à proximité d'une usine fabriquant des condensateurs électriques.

En résumé, les gammes de concentrations observées sur le littoral français sont résumées dans le tableau 34.

L'évolution de la contamination à l'échelle de la décennie peut être appréciée sur le littoral médi-

tion de la contamination d'un facteur 8 à 10, est observée de 1972 à 1975. Les mesures effectuées en 1980-1981 montrent par contre une reprise de la contamination du milieu aquatique par rapport aux années 1974/1975. Des tendances sur l'ensemble du littoral français de 1976 à 1982 peuvent être discernées en prenant les travaux de surveillance d'Alzieu *et al.* (1976). Les résultats présentés dans le tableau 35 tendent à démontrer que le degré de contamination a diminué d'envi-

Tableau 34 : Gammes de concentrations en PCB dans les moules et les huîtres ($\mu\text{g}/\text{kg}$, poids sec) observées sur le littoral. Période de 1979/1982. (Réf. Marchand, 1985)

	Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Site de surveillance
Sites de référence	80 - 100 100 - 200	Bretagne Nord (baie de Lannion), Corse est, Ouest Cotentin,, baie du Mont-Saint-Michel, Côte vendéenne, Tech/Têt.
Pollutions chroniques faibles	200 - 400	La Rance, baie de Saint-Brieuc, Morlaix, Aber-Benoît, rade de Brest, estuaire de la Vilaine, golfe du Morbihan, Bassin d'Arcachon, étang de Thau, Saint-Tropez.
Pollutions chroniques significative	400 - 700	Dunkerque, Boulogne, Est Cotentin*, Odet, Aven, Lorient, perthuis Breton, Gironde, Banyuls, Beaulieu.
Pollutions chroniques fortes	700 - 1 000	Dieppe-Fécamp*, Laïta, Brest, estuaire de la Loire, Adour, golfe de Fos, Marseille, Cannes-Villefranche-sur-Mer.
	1 000 - 2 000	Saint Jean de Luz, Chingoudy, Toulon
Pollutions chroniques très fortes	>2 000	Estuaire de la Seine

* Influence de l'estuaire de la Seine.

terranéen, puisque les premiers travaux de PCB dans les mollusques en France ont été réalisés sur cette fraction du littoral, en 1972 par De Lappe *et al.* (1972), puis en 1973 en 1974 par Marchand *et al.* (1976). Le suivi sur plusieurs sites sélectionnés a été poursuivi jusqu'en 1981 par Hax Niencheski (1982). Une très forte diminu-

ron 33 % sur les sites soumis à des apports polluants importants et d'environ 10 % dans les zones littorales soumises à des pollutions diffuses faibles à moyennes. Sur ces dernières zones on relève également une tendance à une augmentation des niveaux de contamination de 1980 à 1982.

5.4.2. Coques

Les quelques mesures de surveillance de la contamination des coques (*Cardium edule*) ont été réalisées sur le littoral de la Manche - mer du nord. Les concentrations moyennes varient de 85 à 200 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ (tableau 36).

Les niveaux de contamination observés dans l'hépatopancréas des coquilles Saint-Jacques varient de 100 à 1 400 ng.g^{-1} . Les concentrations les plus importantes sont observées dans les zones soumises à des apports polluants, zone semi-fermée comme la rade de Brest (1 100 - 1 400 ng.g^{-1}) ou zone ouverte comme la baie de Seine (500 - 1 200 ng.g^{-1}) ou le fond de la baie de

Tableau 35 : Evolution des concentrations de PCB dans les mollusques ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec), moules et huîtres, de 1976 à 1982.

(Marchand, 1985).

	1976	1979 - 1980	1980 - 1981	1981 - 1982
Sites faiblement à moyennement contaminés	368 \pm 96	344 \pm 88	306 \pm 91	330 \pm 59
Sites fortement contaminés	1 241 \pm 316	1 023 \pm 197	844 \pm 444	812 \pm 370

5.4.3. COQUILLES SAINT-JACQUES

Les travaux d'Alzieu (1981), réalisés en 1978, permettent de discerner les niveaux de contamination des PCB dans les coquilles Saint-Jacques (*Pecten maximus*) récoltées sur les fonds meubles du plateau continental de la Manche et de l'Atlantique (Bretagne sud). Ce mollusque bivalve vit à demi enfoui dans les sédiments et se nourrit de phytoplancton et de matières en suspension détritiques en filtrant l'eau de mer. Les mesures réalisées montrent que les PCB ne sont pas uniformément répartis dans l'organisme. D'une manière générale, la contamination est nettement plus importante dans l'hépatopancréas que dans le corail, et très faible dans le muscle. En valeur moyenne, par rapport au muscle, les teneurs en PCB sont 10 fois plus élevées dans l'hépatopancréas et 4 fois plus élevées dans le corail (tableau 37).

Tableau 36 : PCB dans les coques (*Cardium edule*). Surveillance RNO (1980 - 1981)

Sites de surveillance	PCB ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, poids sec)
Dunkerque	112 \pm 35
Somme	163 \pm 37
Authie	150 \pm 50
Canche	200 \pm 168
Mont-Saint-Michel	85 \pm 64

Saint-Brieuc (300 - 500 ng.g^{-1}). Les niveaux les plus faibles sont observés au large, en Manche orientale (100 - 20 ng.g^{-1}) ou en Bretagne nord (100 - 130 ng.g^{-1}), (tableau 38).

5.4.4. CREVETTES ET POISSONS

Tableau 37 : Concentrations moyennes de PCB dans les différentes parties de la coquille Saint-Jacques (Alzieu, 1981).

	Muscle	Corail	Hépto-pancréas
Lipides %	3,71	8,53	11,06
PCB/chair sèche (ng g ⁻¹)	29	121	306
PCB/lipides (ng g ⁻¹)	770	1 410	2 770

Les contrôles de surveillance réalisés dans la crevette grise (*Crangon crangon*) montrent des gammes de concentrations très variable, inférieures à 30 µg.kg⁻¹ à Marennes-Oléron sur le littoral Atlantique pour atteindre 300 à 500 µg.kg⁻¹ en baie de Seine (tableau 39). Les niveaux de contamination des PCB des poissons plats (sole, flet, limande) sont également très variables, de 20 à plus de 4 000 µg.kg⁻¹. Les concentrations moyennes les plus faibles, sensiblement de 50 à 150 µg.kg⁻¹, sont mesurées en Manche (Mont-Saint-Michel) et sur le littoral atlantique (baie de Vilaine et bassin d'Arcachon).

Tableau 38 : Concentrations de PCB dans l'hépto-pancréas des coquilles Saint Jacques prélevées en 1978 en Manche et Atlantique (Alzieu, 1981).

Site	PCB (ng.g ⁻¹ , P.S.)
Manche orientale	105 - 1 209
. au sud de la ligne Barfleur - Fécamp (influence de la Seine)	500 - 1 200
. le long de la côte au nord de Fécamp	200 - 500
. au large	100 - 200
Bretagne-nord : baie de Saint Briec	
. zone amont	300 - 500
. zone aval	150 - 200
. au large	100 - 130
Rade de Brest	
. dans la rade	1 100 - 1 400
. à l'extérieur de la rade (Camaret)	200 - 300
Bretagne-sud : Belle-Ile	350 ± 40

Tableau 39 : Niveaux moyen de contamination des PCB dans la crevette grise et dans les poissons plats (plis, soles, limandes, flét) - Surveillance RNO 1979 - 1983. Entre parenthèses, le nombre de déterminations. Concentrations exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (poids sec).

Zone	Poissons plats		Crevette grise	
Manche-Mer du Nord				
Dunkerque	122 - 299	(45)	54 \pm 22	(5)
Dieppe-Fécamp	368	(12)	-	
Baie de Seine	437 - 1 923	(15)	437 \pm 199	(5)
Baie du Mont-Saint-Michel	47 - 168	(11)	48 \pm 34	(2)
Baie de Saint-Brieuc	240 - 316	(26)	-	
Atlantique				
Rade de Brest	80 - 382	(30)	191 \pm 166	(4)
Golfe du Morbihan	89 - 375	(12)	-	
Baie de Vilaine	85 - 172	(15)	-	
Estuaire de la Loire	129 - 516	(25)	358	(1)
Bassin de Marennes-Oléron	60 - 864	(24)	<27	(2)
Gironde	89 - 800	(30)	46 \pm 43	(2)
Bassin d'Arcachon	8 - 106	(40)	69 \pm 35	(3)
Méditerranée				
Banyuls	203	(4)	-	
Golfe de Fos	37 - 235	(28)	-	

(n) : nombre de contrôles.

Tableau 40 - Concentrations en PCB ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, poids sec) dans plusieurs espèces de poissons du littoral français. D'après Cossa et al. (1991).

Lieu de pêche	Espèce	(n)	mini.	maxi.	moyenne et écart type
Arcachon	Bar	15	351	891	578 \pm 156
Golfe de Gascogne	Roussette	25	39	298	132 \pm 62
Marennes-Oléron	Maquereau	25	37	928	213 \pm 263
Ile de Ré	Maquereau	25	82	677	196 \pm 156
Sud-Bretagne (Quiberon)	Bar	20	129	794	500 \pm 170
Arcachon	Flét	20	58	3 697	1 017 \pm 1 064
Estuaire de Loire	Flét	20	36	473	252 \pm 137
Baie du Mont-St-Michel	Flét	25	82	428	141 \pm 73
Estuaire de Seine	Flét	25	1 058	10 976	4 304 \pm 2 078
Estuaire de Seine	Flét	25	1 031	14 046	6 807 \pm 4 065

Les plus fortes teneurs ($>1\ 000\ \mu\text{g.kg}^{-1}$) se retrouvent principalement en baie de Seine (tableau 39).

Les premiers résultats d'un programme de «niveau de base» de la contamination des poissons pêchés sur le littoral français, lancé par l'Ifremer en 1985, sont présentés dans le tableau 40.

Ils confirment bien les teneurs très élevées relevées dans les flêts pêchés dans l'estuaire de la Seine. Les concentrations les plus faibles sont trouvées dans les poissons pêchés dans la baie du Mont-Saint-Michel.

5.4.5. MAMMIFERES MARINS

Les travaux d'Alzieu et Duguy (1978, 1979)

les espèces les plus menacées en raison des teneurs parfois très importantes rencontrées dans le foie et dans le lard des animaux (tableau 41). Plusieurs indices suggèrent que les populations vivant en Méditerranée ont un niveau de contamination différent et plus élevé que celui des populations fréquentant l'Atlantique (tableau 42).

Tableau 41 : Concentrations moyennes de PCB dans divers organes de dauphins échoués sur les côtes françaises (Alzieu et Duguy, 1979)

Organe	Concentration moyenne de PCB (mg.kg ⁻¹ , p.s.)
Lard	68 - 267
Foie	18 - 102
Rein	13 - 36
Muscle	4 - 12
Estomac	4 - 7

Tableau 42 : Teneurs comparatives en PCB chez les dauphins (*Stenella coeruleoalba*) échoués en Atlantique et Méditerranée (Alzieu et Duguy, 1979).

		Concentration de PCB (mg.kg ⁻¹ , p.s.)	
		Atlantique	Méditerranée
Foie	min. - max.	5,4 - 9,2	6,6 - 448,8
Rein	min. - max.	1,5 - 8,5	4,1 - 85,3
Muscle	min. - max.	0,8 - 3,3	3,3 - 18,4
Graisse	min. - max.	. - 47,7	172,2 - 259,7

permettent d'estimer les teneurs en PCB observées chez des mammifères marins, cétacés et pinnipèdes, fréquentant les côtes françaises. Les analyses effectuées sur plus de 80 individus capturés ou échoués sur les côtes, entre 1972 et 1977, montrent que la contamination des mammifères marins varie dans un grand intervalle suivant les espèces et les individus. Les dauphins semblent être

6. CONCLUSION

La production industrielle des PCB a commencé en France après la seconde guerre mondiale et est estimée à environ 123 000 tonnes, soit environ 10 % de la production mondiale. La quantité totale utilisée sur le sol national se situe entre 50 000

Tableau 43 : Niveaux de contamination des PCB observés sur différents secteurs types du littoral français

(Concentrations exprimés par rapport au poids sec pour les sédiments et les organismes marins).

Zone	Eau (ng.l ⁻¹)	Sédiment (ng.g ⁻¹)	Moules et huîtres (ng.g ⁻¹)	Coquilles Saint Jacques hépatopancréas (ng.g ⁻¹)	Crevette (ng.g ⁻¹)	Poisson plat (ng.g ⁻¹)
Zone de rejet d'un émissaire urbain						
Cortiou	5 - 73	300 - 21 000	-	-		
Zone d'estuaire						
Seine	40 - 370	15 ± 8	4 400 ± 2 300	500 - 1 200	437 ± 199	1 920 ± 1 190
Loire	10 - 235	51 ± 34	960 ± 330	-	358	410 ± 130
Gironde	3 - 25	-	460 ± 270	-	46 ± 43	140 ± 70
Rhône	# 10	embouchure : 250 delta : 36 ± 22	-	-		-
Zone côtière						
Calais/Dunkerque	4 ± 3	port : 400 ± 469 côte : 134 ± 134	820 ± 320	200 - 500	54 ± 22	300 ± 150
Rade de Brest	4 ± 3	port : 300 ± 170 z. nord : 57 ± 11	850 ± 260	1 100 - 1 400	191 ± 166	380 ± 160
Bassin d'Arcachon	-	<5 port : 247 - 48	240 ± 120	-	69 ± 35	120 ± 110
Golfe de Fos	-	golfe : 49 ± 8	770 ± 230	-		235 ± 15
Bretagne nord (Saint-Brieuc, Lannion)	<2	<2	100 ± 40	100 - 130	48 ± 34	320 ± 340
Corse - est	<2	<2	80 ± 40	-		-

et 60 000 tonnes, soit 40 à 50 % de la production.

L'usage de ces composés concerne essentiellement les transformateurs et condensateurs électriques (systèmes clos). Hormis les risques de pollution de nature accidentelle, le caractère de contamination chronique et diffus semble lié notamment à l'usage des PCB dans les petits condensateurs électriques qui constituent des systèmes clos incontrôlables. Les apports telluriques vers le milieu marin par les quatre grands fleuves se situeraient dans une fourchette de 900 à 1 200 kg.an⁻¹. Les apports atmosphériques sur une bande littorale de 10 km de large seraient du même ordre de grandeur.

La contamination de l'environnement marin côtier est très variable. Les zones les moins touchées se situent en Manche dans le golfe normand-breton (Ouest-Cotentin, Baie du Mont-Saint-Michel), en Bretagne-nord, (baie de Saint-Brieuc et en baie de Lannion) et en Méditerranée (littoral est de la Corse). La zone la plus contaminée est constituée par la baie de Seine. Si l'on compare les trois grands estuaires de la Manche et de l'Atlantique, l'estuaire de la Seine est quatre fois plus contaminé que celui de la Loire et neuf fois plus que la Gironde.

D'autres secteurs côtiers, soumis à des activités industrielles ou urbaines, présentent également un caractère de contamination chronique par les PCB. En rassemblant de manière synthétique les données analytiques précédemment citées, le tableau 43 résume des niveaux de contamination observés dans les différents compartiments du milieu marin.

Les diverses mesures réglementaires mises en place pour limiter la dispersion des PCB dans l'environnement ont permis d'observer à l'échelle

de la décennie, entre les années soixante dix et les années quatre vingt, une diminution significative des niveaux de contamination des PCB dans l'environnement, en Suède, en Californie et sur le littoral français, notamment en Méditerranée.

A l'heure actuelle, la réglementation française interdit, depuis février 1987, l'utilisation des PCB dans les nouveaux appareils mis en service et la loi oblige à la destruction des huiles au PCB usagées et à la décontamination des appareils contenant ces huiles. La destruction des PCB est pratiquée en France uniquement par incinération à 1 200 - 1 500° C dans une seule usine agréée (Tredi dans le département de l'Ain) qui représente une capacité relativement faible par rapport à la demande actuelle française et étrangère, de l'ordre de 4 000 tonnes par an. De ce fait, la politique d'élimination de ces produits est prévue sur une vingtaine d'années, ce qui accroît la quantité des produits usagés stockés au fur et à mesure que les propriétaires et transformateurs renouvellent leur matériel. Par ailleurs, le coût élevé de destruction des PCB (en moyenne pour l'incinération 4 000 F/tonne et pour la décontamination 6 000 et 10 000 F/tonne) peut inciter des propriétaires peu scrupuleux à diluer les huiles de PCB usagées dans des citernes d'huiles ordinaires ou de les dissimuler sur des lieux de décharge. De telles pratiques, relevées à plusieurs reprises dans la presse, risquent d'aboutir à une reprise de la contamination du milieu aquatique terrestre et par extension celle du milieu marin.

Ainsi, malgré une politique d'interdiction d'utilisation de ces produits et une volonté de destruction des stocks usagés, les risques de contamination de l'environnement demeurent et il convient de ne pas abandonner, pour ce type de composés, les travaux de surveillance de la qualité des eaux naturelles durant la prochaine décennie.

Chapitre II

BIOACCUMULATION

A. Abarnou

Contenu			
Sommaire	67	2. Processus de la bioaccumulation	72
Summary	68	3. Transformation et transport des PCB dans les organismes	76
Introduction	69	4. Prédiction de la bioaccumulation	78
1. Constat de la bioaccumulation	70	5. Conclusion	81

SOMMAIRE

La bioaccumulation désigne la capacité des organismes aquatiques à concentrer et stocker les substances chimiques à partir de l'eau ou de la nourriture. Les PCB, composés persistants et liposolubles sont bioaccumulés par les organismes marins. Les concentrations en PCB, de l'ordre du nanogramme par litre dans l'eau de mer, peuvent atteindre la centaine de milligrammes par kilogramme de poids frais dans la matière vivante. Parmi les PCB, les congénères les plus accumulés sont ceux qui résistent au métabolisme : il s'agit surtout de composés à quatre, cinq, six ou sept atomes de chlore par molécule contenant les demi-structures -2, 5 ; -2, 4, 5 ou -2, 3, 4, 5.

La bioaccumulation résulte d'un ensemble de processus spécifiques du couple contaminant-organisme. La bioaccumulation à partir de l'eau, ou bioconcentration, qui pour les poissons repré-

sente le processus le plus important, comprend une phase d'adsorption relativement rapide suivie d'une phase d'élimination plus lente dépendant du caractère liposoluble et de la persistance de la molécule dans l'organisme. L'élimination des PCB peut se faire soit directement, soit après transformation en composés moins hydrophobes. Pour les organismes marins, le métabolisme des PCB est peu important surtout chez les espèces des premiers rangs trophiques, et dépend de la structure moléculaire des composés incriminés. Le stockage des PCB dans la matière vivante est très lié au cycle des lipides.

La prédiction de la bioaccumulation à partir de modèles à l'équilibre renseigne sur la possibilité du processus. Les modèles dynamiques des PCB dans une chaîne alimentaire devraient renseigner sur l'importance et la vitesse des processus. La mise au point de tels outils prédictifs suppose une meilleure connaissance des mécanismes de la bioaccumulation.

SUMMARY

Bioaccumulation means the ability of aquatic living organisms to concentrate and to store chemicals from water or from their food. PCB are persistent and lipophilic and so they are bioaccumulated. PCB concentrations which are at the nanogram per liter in sea water may reach a few hundred milligrams in biota (fresh weight). Amongst PCB components, congeners which are the most bioaccumulated are those which are not metabolized: they are mainly highly chlorinated components (4-7 chlorine atoms/molecule) and possess substitution in 2, 5-; 2, 4, 5-; or 2, 3, 4, 5-.

Bioaccumulation results from several processes depending on each association between contaminant and organism. For fish bioaccumulation

from water or bioconcentration is probably the main process. It includes a fast uptake of contaminants followed by a slow clearance period, which varies according to the lipophilicity of the molecule and so its persistency in organisms. PCB elimination may occur either directly, or after their transformation in less hydrophobic compounds. For marine organisms, the metabolism of the PCB is weak, particularly for specimen from low trophic levels, and varies according to the structural properties of the compounds. The storage of PCB in living matter is closely related to the lipid cycle.

Bioaccumulation can be predicted using steady state models, which inform on the possibility of the process. Dynamic models of PCB in the food web should inform on the importance and rates of the various processes involved in the bioaccumulation. The improvement of such predictive tools needs a better knowledge of mechanisms.

INTRODUCTION

La présence de contaminants chimiques en concentrations importantes dans les tissus d'espèces de niveau trophique élevé et les risques que cela pourrait présenter pour l'homme, ont attiré l'attention sur le problème de la bioaccumulation.

L'accumulation de contaminants organiques par les organismes marins résulte de processus concomitants et concurrents : d'une part, leur absorption à partir de l'eau et de la nourriture, d'autre part, leur redistribution dans les divers organes, leur métabolisation et leur élimination. En termes de dynamique, pour que la bioaccumulation ait lieu, il faut que la cinétique des processus d'absorption l'emporte sur celle des processus contribuant à une réduction de la contamination. Les PCB, composés organochlorés de haut poids moléculaire, composés très stables et très persistants, satisfont à cette condition.

Ainsi, le phénomène de la bioaccumulation recouvre un ensemble de processus décrits par plusieurs termes définis par Bruggeman (1982).

Parmi ceux-ci :

- **La bioconcentration**, caractéristique des organismes aquatiques, traduit le fait que les concentrations dans ces espèces sont supérieures à celles mesurées dans les eaux où ils vivent.

- **La biomagnification** (ou bioamplification, ou magnification écologique) traduit l'augmentation d'un composé tout au long des niveaux trophiques à l'intérieur d'un même écosystème.

La bioaccumulation des PCB en milieu marin a donné lieu à de nombreux travaux à caractère analytique consacrés à la détermination de niveaux de contamination. En agissant comme «bioextracteurs» de substances présentes dans l'eau à l'état de traces, les organismes ont, dans une certaine mesure, facilité le travail de l'ana-

lyste. Le recours à des espèces indicatrices de la qualité du milieu, problème revu par Phillips (1980), suppose que l'on soit en mesure de faire la part des différents facteurs agissant sur la bioaccumulation : propriétés des composés, conditions du milieu et processus biologiques.

Le phénomène de la bioaccumulation conditionne également le transport des PCB dans l'environnement marin. En absorbant les PCB initialement présents dans l'eau, les matières en suspension ou les sédiments, les organismes vivants redistribuent au gré de leurs propres déplacements ces contaminants chimiques. L'aspect biogéochimique de la contamination de l'environnement marin a été revu au premier chapitre.

S'agissant de composés présumés toxiques, la bioaccumulation conditionne les effets à long terme sur les organismes de rang trophique supérieur. En général, les concentrations présentes dans l'eau de mer restent bien en dessous des seuils de toxicité aiguë (chap. III). Toutefois, en raison de la bioaccumulation, les quantités de PCB stockées dans les graisses peuvent, dans les situations où les organismes ont recours à ces réserves d'énergie, atteindre des concentrations susceptibles de perturber des fonctions vitales.

On perçoit ainsi toute l'importance de la bioaccumulation qui, avec «niveau de présence» et «toxicité», constitue un de critères majeurs de définition de polluant. La bioaccumulation apparaît toutefois comme un processus clef pour la compréhension du comportement et des effets des PCB en milieu marin.

Une des particularités des PCB réside dans leur appartenance à une même famille de composés aux propriétés physico-chimiques très voisines : les congénères. L'approche par congénères du problème PCB dans l'environnement marin sera abordée par ailleurs (chap IV). A propos de la bioaccumulation, il est tout particulièrement intéressant de vérifier si ce processus introduit une quelconque discrimination parmi les différents constituants des PCB.

Par cette revue bibliographique sur la bioaccumulation des PCB, il nous paraissait important :

- de faire le point sur la nature et le niveau de présence des PCB à différents niveaux d'un écosystème pour être en mesure de préciser, à l'aide de données toxicologiques, les risques de ces composés ;
- de présenter les principales étapes des processus conduisant à de tels niveaux de contamination ;
- de préciser les paramètres permettant leur prédiction.

1. CONSTAT DE LA BIOACCUMULATION

1.1 ASPECT QUANTITATIF

Dans l'environnement marin, les niveaux de présence des PCB varient dans une large gamme. A titre indicatif, Tanabé *et al.* (1983) ont mesuré des concentrations en PCB inférieures à la centaine de picogrammes par litre dans les eaux côtières de l'Antarctique. A l'opposé, des concentrations bien supérieures, dépassant la centaine de milligrammes par kilogramme, ont été mesurées dans la graisse de mammifères marins vivant dans des zones soumises à des apports contaminants (Harms *et al.*, 1977 ; Alzieu et Duguy, 1979 ; Kerkhoff *et al.*, 1981). La figure 1 présente de façon très schématique le processus de biomagnification sur la base des ordres de grandeurs des concentrations présentées par Pearson (1982). En admettant une concentration moyenne dans l'eau égale au nanogramme par litre, le facteur de concentration atteint 10^8 pour les prédateurs de rang trophique supérieur (facteur de concentration = concentration dans l'animal / concentration dans l'eau qui l'environne).

Du point de vue de la contamination, l'exemple de la mer des Wadden décrit par Duinker (1983) et celui de l'océan Antarctique par Tanabe *et al.*

(1983) peuvent être qualifiés d'extrêmes au niveau de la contamination. De manière évidente, à rang comparable, les concentrations sont plus importantes à proximité des sources de contamination.

Il peut s'agir aussi de proximité dans le sens brièvement du parcours effectué par le composé polluant entre sa source et l'organisme étudié, au gré des relations trophiques. Les travaux menés au large de la Californie par l'équipe du Southern California Coastal Water Research Project ont mis en évidence l'importance de la structure du réseau trophique sur le processus de la bioaccumulation. Une première condition pour cela concerne la connaissance des relations entre les différents organismes (Mearns, 1982). Les marqueurs chimiques, naturels ou non, peuvent d'ailleurs permettre d'attribuer à chaque organisme son rang trophique avec une meilleure précision (Rau, 1982 ; Schafer, 1982). L'élévation de la contamination n'apparaît pas toujours corrélée à celle du niveau trophique, témoignant de la complexité des processus de la bioaccumulation (figure 1). Il y a, d'une part, une incertitude sur la détermination du rang trophique des individus, en raison de leur comportement nutritionnel partiellement opportuniste. D'autre part, en s'élevant dans un réseau trophique, on s'intéresse à des animaux qui couvrent une aire géographique plus vaste, ce qui leur permet de subir par alternance, périodes de contamination et d'épuration. L'intégration des contaminants chimiques aux cycles de la matière vivante contribue à leur dispersion dans l'espace. Cet aspect de la bioaccumulation dans le transport des contaminants en milieu marin a été revu par Fowler (1982).

La comparaison des niveaux de présence des PCB dans différents types de réseaux trophiques (figure 2) met en évidence une contamination supérieure des individus appartenant à la communauté épibenthique. Cela s'explique par la relative simplicité des relations trophiques dans cette communauté et son caractère sédentaire. Dans cet exemple de la côte californienne, c'est en premier lieu la proximité des exutoires des rejets urbains de Los Angeles qui, par

l'intermédiaire du sédiment, entraîne la contamination élevée des organismes benthiques.

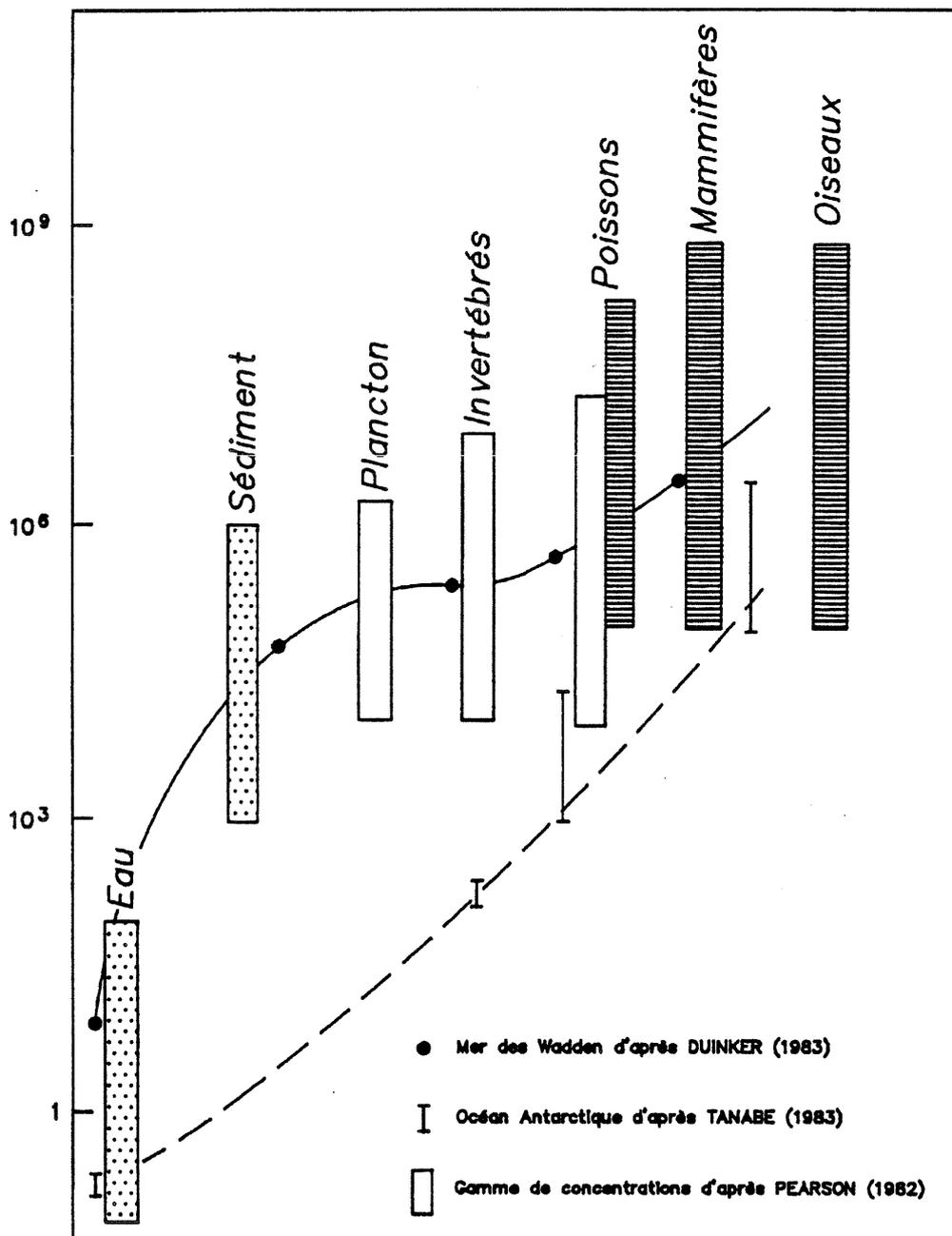
1.2. ASPECT QUALITATIF

La bioaccumulation, caractéristique des composés persistants, n'est pas spécifique aux PCB. La

particularité de ces constituants concerne leur appartenance à une même famille de composés, caractérisés par leurs propriétés physico-chimiques voisines. Cet aspect des PCB dans l'environnement sera présent dans le chapitre consacré à l'approche par congénères (chap. IV). Du point de vue de la bioaccumulation, il en résulte une sélectivité parmi les différents constituants qui se manifeste principalement par l'élimination des

Figure 1 : Concentration en PCB (ng.Kg⁻¹) dans l'eau, les sédiments et les organismes

exprimée en  masse de chair humide
ou en  masse de lipide



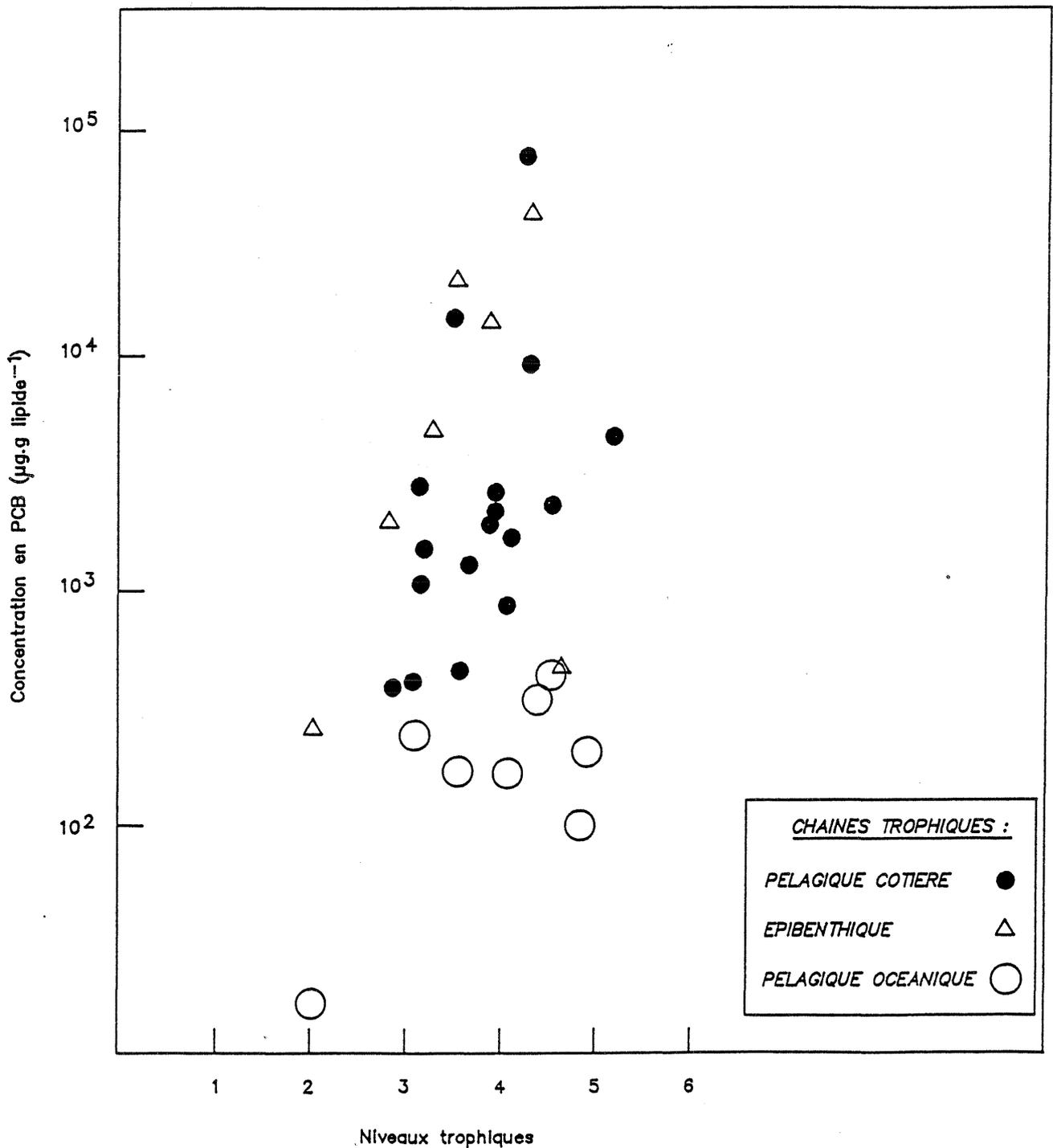
congénères les moins chlorés et l'augmentation des plus chlorés.

Ce caractère sélectif de la bioaccumulation des PCB est bien établi. Des études complémentaires devront toutefois être entreprises pour préciser la nature des congénères préférentiellement retenus dans la matière vivante, les processus qui interviennent dans cette sélection et le devenir des produits de transformation des congénères non retenus en tant que tels.

2. PROCESSUS DE LA BIOACCUMULATION

La bioaccumulation traduit au niveau de chaque organisme un bilan positif entre les apports de contaminants et les processus contribuant à abaisser la contamination : excrétion, métabolisme, transfert.

Figure 2 : Variation de la contamination selon le niveau trophique
(D'après SCHAFFER, 1982)



2.1. BIOACCUMULATION PAR LES ORGANISMES PLANCTONIQUES

Harding (1986) a présenté une synthèse sur la dynamique des organochlorés dans les espèces planctoniques. Ces organismes restent relativement peu étudiés du point de vue de la bioaccumulation, bien qu'ils constituent la voie d'entrée des contaminants dans le cycle de la matière vivante.

La bioconcentration des polluants hydrophobes par le plancton, tout au moins pour les espèces autotrophes, est un phénomène d'adsorption à la surface des particules. Expérimentalement, Brown *et al.* (1982) ont montré que la concentration dans le matériel planctonique variait linéairement avec la concentration dans l'eau selon une relation de la forme : $C_p = K \cdot C_e$, C_p et C_e désignant les concentrations dans le plancton et dans l'eau. La constante de partage K est caractéristique du couple constituant chimique-espèce planctonique. Les expérimentations de Brown *et al.* (1982) réalisées avec des espèces phytoplanctoniques (*Nannochloris atomus* et *Skeletonema costatum*), des espèces appartenant au macrozooplancton (*Acartia tonsa* et *A. clausi*) ou au macrozooplancton (*Neomysis americana* et *Gammarus tigrinus*) ont permis la détermination de coefficient de partage (K) variant entre 10 000 et 85 500. Ce phénomène d'adsorption des PCB est un phénomène rapide, de l'ordre de quelques heures, d'autant plus rapide qu'il s'agit d'organismes de petite taille, ce qui est caractéristique d'un phénomène de surface.

2.2. BIOACCUMULATION PAR LES VÉGÉTAUX AQUATIQUES

A notre connaissance, il existe très peu d'études sur l'accumulation des PCB par les algues macrophytes marines. Parker et Wilson (1975) ont mesuré des concentrations comprises entre 30 et 350 ng.g⁻¹ (poids frais) dans les algues intertidales prélevées dans la Clyde. Amico *et al.* (1979)

ont comparé la contamination par les PCB dans douze espèces d'algues différentes de la côte sicilienne. Les concentrations observées, variant dans la gamme 2-20 ng.g⁻¹ (poids frais), conduiraient dans l'hypothèse de concentrations dans l'eau de quelques nanogrammes par litre à un facteur de concentration compris entre 10³ et 10⁴ montrant donc la possibilité d'accumulation des contaminants hydrophobes par les algues. Malgré tout l'intérêt que ces espèces présentent comme indicateurs de la qualité du milieu (sédentarité, absence de métabolisme...), ces travaux n'ont pas été poursuivis. A ce sujet, un des points qui nous semble devoir être précisé concerne la nature des contaminants accumulés par les végétaux aquatiques. En effet, ces organismes se contaminent à partir de l'eau et, plus particulièrement, à partir de la phase dissoute, la nature des composés accumulés est susceptible de différer notablement de celle communément observée dans des organismes supérieurs.

2.3. BIOACCUMULATION PAR LES ANIMAUX AQUATIQUES

L'absorption de contaminants peut se faire à partir de l'eau, des sédiments et de la nourriture. Bruggeman *et al.* (1981) ont étudié la bioaccumulation des PCB à partir de l'eau et à partir de la nourriture par le cyprin doré (*Carassius auratus*). La présentation de leurs résultats relatifs à une espèce d'eau douce permet d'explicitier les processus de la bioaccumulation qui dans leurs principes restent adaptables aux espèces marines.

2.3.1. ABSORPTION A PARTIR DE L'EAU : LA BIOCONCENTRATION

L'eau constitue une des principales voies de contamination pour les organismes aquatiques. Les échanges de contaminants se font au niveau des téguments et, pour les poissons, au niveau des branchies par lesquelles transitent d'importants volumes d'eau nécessaires à la respiration.

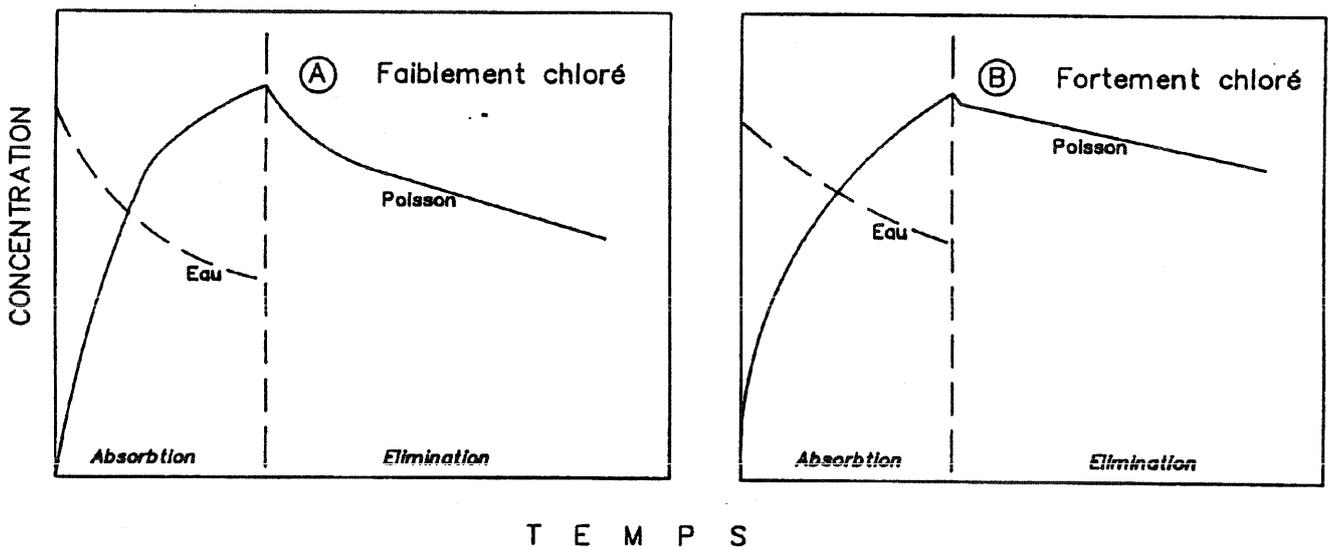
Bruggeman *et al.* (1981) ont suivi au cours du temps l'évolution de la contamination dans la chair de cyprins dorés élevés dans une eau contaminée par les PCB. Ils ont observé une augmentation rapide des concentrations dans la chair, jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre à partir duquel les concentrations n'évoluent plus : c'est la phase d'accumulation. Le facteur de con-

tivement les concentrations dans l'eau et la chair. A l'équilibre, $dC_p/dt = 0$; on obtient le facteur de concentration FC .

$$k_1/k_2 = C_p/C_E = FC$$

Cette équation permet une détermination du facteur de concentration par l'approche cinétique

Figure 3 : Processus d'absorption et d'élimination par les poissons pour deux constituants des PCB (d'après BRUGGEMAN *et al.* 1981)



centration (FC) désigne le rapport des concentrations à l'équilibre dans la chair des poissons à celle de l'eau qui les environne (figure 3).

L'expérimentation a été poursuivie en remplaçant les poissons contaminés dans une eau propre. Bruggeman *et al.* (1981) ont alors observé une lente diminution des concentrations dans la chair : c'est la phase d'élimination.

La formulation mathématique des processus d'accumulation et d'élimination est décrite par une cinétique du premier ordre :

$$dC_p/dt = k_1 \cdot C_E - k_2 \cdot C_p,$$

équation dans laquelle C_E et C_p désignent respec-

proposée par Davies et Dobbs (1984) à partir des constantes de vitesse k_1 et k_2 déterminées expérimentalement par des tests de courte durée (extrapolation des constantes de vitesse pour éviter de devoir attendre l'état d'équilibre et réduire ainsi la durée des expériences). L'exemple des cinq chlorobiphényles étudiés par Bruggeman *et al.* (1981) montre que :

- l'accumulation des PCB à partir de l'eau est un phénomène rapide (de l'ordre de quelques jours), peu affecté par le nombre et la position relative des atomes de chlore sur la molécule du biphényle.

- l'élimination, exprimée par la durée de demi-vie biologique, est relativement longue (de 10 à 70

jours pour di, tri et tétrachlorobiphényles) et de plus dépend du nombre et de la position des substituants chlorés (la durée de demi-vie biologique, temps au bout duquel la concentration initiale a diminué de moitié, est égale à $T_{1/2} = 0,69/k_2$ pour un processus décrit par une cinétique du premier ordre).

Cette étude montre déjà que, pour les PCB, la bioconcentration est un phénomène sélectif. Le facteur de concentration et la durée de demi-vie varient suivant les différents congénères, les différences intervenant surtout durant la phase d'élimination.

Le phénomène de bioconcentration des contaminants par les organismes aquatiques, caractéristique de substances hydrophobes, est bien documenté : Ernst (1977), Veith *et al.* (1979), Sugiura *et al.* (1979), Ellgehausen *et al.* (1980), Davies et Dobbs (1984), Zaroogian *et al.* (1985), etc. Il est établi expérimentalement, pour de nombreux constituants chimiques hydrophobes et non ioniques, que le coefficient de partage octanol-eau (grandeur physique caractérisant l'affinité d'un constituant pour les lipides) permet la prédiction du potentiel de bioconcentration dans les organes aquatiques.

2.3.2. ABSORPTION A PARTIR DE LA NOURRI- TURE : LA BIOMAGNIFICATION

L'ingestion d'une nourriture contaminée constitue une seconde voie de contamination des organismes aquatiques. Elle peut avoir un rôle prépondérant pour les organismes de rang trophique élevé. Une condition nécessaire à la bioaccumulation est la persistance des composés dans les organismes de niveaux trophiques inférieurs.

Le processus de la biomagnification, accumulation à partir de la nourriture, a été revu d'une manière générale par Bruggeman (1982) et pour les PCB par Bruggeman *et al.* (1981). Les poissons nourris de chair contaminée se contaminent jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre. Le fac-

teur de biomagnification K_m est défini comme le rapport de concentration dans la chair de poisson à celle dans la nourriture. La concentration dans la chair de poisson à l'équilibre dépend selon Bruggeman (1982) du niveau de contamination dans la nourriture, de la vitesse d'alimentation, de l'efficacité d'assimilation du composé chimique, et est inversement proportionnelle à la vitesse d'élimination.

La contamination dans la nourriture est étroitement liée à sa composition en lipides, constituants qui stockent les composés hydrophobes. La vitesse d'alimentation est une donnée propre à chaque individu.

L'efficacité de l'absorption des contaminants a été estimée chez des poissons auxquels on a administré par voie orale une dose importante de contaminants. Selon Niimi et Oliver (1983) et Boon (1985), elle serait comprise entre 62 et 85 % en étant peu affectée par le nombre et la position des atomes de chlore sur la molécule. L'extrapolation aux conditions du milieu de ces résultats expérimentaux reste problématique. Dans l'environnement, la contamination est un processus lent, auquel se superposent d'autres processus contribuant à réduire la contamination.

Dans l'état actuel des connaissances, il semble difficile d'établir la part relative de l'eau et de la nourriture dans le processus de la bioaccumulation. Il est généralement admis que pour les organismes de niveau trophique inférieur, c'est l'eau qui constitue la source primordiale de contamination (Shaw et Connell, 1986). Pour les prédateurs de rang élevé, se nourrissant d'organismes contaminés, la voie alimentaire a un rôle plus important.

2.3.3. BIOACCUMULATION A PARTIR DU SEDI- MENT

En zone littorale, et a fortiori à proximité de régions urbaines et industrialisées, le sédiment constitue un réservoir de contaminants hydro-

phobes, bioaccumulables pour les organismes benthiques (Fowler, 1982). Pour des espèces endogées, comme les polychètes (*Nereis diversicolor*), Fowler *et al.* (1978) considèrent que plus de 85 % de l'accumulation des PCB proviennent du sédiment.

Boon *et al.* (1985) ont mesuré la contamination par les PCB dans les invertébrés similaires (*Nephtys sp.*) prélevés en mer du Nord. Les concentrations varient entre 0,4 et 13 ng. mg⁻¹ de lipides (somme des PCB) ; les teneurs les plus élevées étaient mesurées chez les spécimens provenant de zones soumises aux apports fluviaux, tels ceux du Rhin.

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

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

3. TRANSFORMATIONS ET TRANSPORT DES PCB DANS LES ORGANISMES

Globalement, la bioaccumulation apparaît comme un équilibre entre l'absorption des contaminants

et leur élimination. L'absorption apparaît comme une étape rapide et peu sélective vis-à-vis des différents congénères de PCB. Par contre, les processus entraînant une diminution de la contamination sont plus lents et dépendent de la nature des composés. Il s'agit essentiellement du métabolisme des PCB et de leur transport dans les organismes.

3.1. METABOLISME DES PCB

En raison de leur faible coefficient de partage octanol-eau, les constituants les moins chlorés sont plus rapidement éliminés que les composés fortement chlorés. Toutefois, dans un même groupe d'isomères, ayant des coefficients de partages comparables, on observe l'élimination de certains d'entre eux. C'est le métabolisme, variable selon la nature des composés, qui entraîne une telle sélection.

Les publications de Safe et son équipe (Safe *et al.*, 1978 ; Safe, 1980 ; Safe *et al.*, 1980 ; Safe, 1984) ont fait le point sur le métabolisme des PCB. La transformation des PCB a pour but de favoriser leur élimination de l'organisme en les rendant plus polaires. Ce sont le plus souvent des réactions d'oxydation conduisant à des composés du type polychloropolyhydroxybiphényles. Ces réactions se déroulent au niveau du foie et mettent en jeu des systèmes enzymatiques complexes : les enzymes oxydases à fonctions mixtes (MFO). Le métabolisme comprend une première phase conduisant à des intermédiaires réactifs qui, dans la seconde étape, vont s'hydrolyser et être éliminés de l'organisme ou se conjuguer avec des molécules cellulaires. Du point de vue de la bioaccumulation, et plus généralement des effets des PCB dans la matière vivante, ces phénomènes soulèvent quelques questions importantes.

Le métabolisme est généralement un processus de détoxification, mais, dans certains cas, les composés réactionnels intermédiaires peuvent se combiner avec le matériel cellulaire (acides nucléiques) pour provoquer des effets mutagène-

nes. Les composés de type arène-oxyde, produits intermédiaires de ces transformations, sont reconnus comme précurseurs d'effets cancérogènes.

Le métabolisme des PCB induit des enzymes qui lui sont nécessaires. Ces enzymes peuvent par la suite activer des mécanismes toxiques propres à d'autres contaminants, créant ainsi un effet de synergie entre polluants.

Le métabolisme des PCB entraîne la formation de composés transformés qui peuvent eux-mêmes être bioaccumulés. Ainsi, il a été isolé divers métabolites de PCB dans les graisses et fèces d'animaux : dérivés sulfonés (Jensen *et al.*, 1976), dérivés hydroxylés (Jensen et Sundström, 1974, Gossett *et al.*, 1984). Ces derniers auteurs ont identifié dans l'environnement marin (sédiments, crevettes et poissons) des polychlorobiphényles en concentrations bien supérieures à celles des composés parents, posant ainsi la question des effets de ces composés.

Quant à la bioaccumulation, il nous paraît essentiel de préciser la nature des composés récalcitrants en métabolisme et donc préférentiellement accumulés dans les réseaux trophiques. L'analyse des PCB dans des prélèvements de tissus dans des organismes comme les mammifères marins (Abarnou *et al.*, 1986), les oiseaux (Renzoni *et al.*, 1986 ; de Voogt *et al.*, 1985), permet l'identification des PCB persistants. Ce sont des composés à plus de cinq atomes de chlore par molécule possédant les demi-structures : -2, 4, 5 ; -2, 3, 4, 5. Ces deux exemples sont en accord avec les règles du métabolisme énoncées dès 1974 par Jensen et Sundström (voir chap. IV).

Ces règles expriment l'influence du nombre et de la position des atomes de chlore sur les processus de transformation de ces contaminants. Le métabolisme des PCB varie selon les organismes. Chez les organismes aquatiques, il est moins important que pour les organismes supérieurs tels que les oiseaux ou les mammifères marins. Pour les invertébrés marins et les poissons, il est limité aux congénères les moins chlorés.

3.2. TRANSFORMATIONS ET TRANSFERT DES PCB DANS L'ORGANISME : LE ROLE DES LIPIDES

Après l'absorption et la métabolisation partielle au niveau du foie, les PCB peuvent être redistribués dans l'organisme. Selon Bruggeman (1982), le transport des PCB est un phénomène de partage entre les fractions lipidiques des différents organes. D'une manière générale, il apparaît que, pour un même individu, la contamination dans les organes varie avec la teneur en lipides des tissus concernés. Ce constat a été fréquemment établi, notamment par Vuorinen (1985), Renzoni *et al.* (1986), Alzieu et Duguy (1979), Tanabe *et al.* (1981). Les travaux de Boon et Duinker (1985) présentent un exemple illustrant l'importance des lipides dans le stockage des contaminants hydrophobes. Sur la base du poids frais, les concentrations en PCB (somme des congénères), dans les différents organes de la sole, varient entre 70 et 440 ng/g selon l'ordre croissant : muscle, intestin, peau, branchies, foie et cerveau. Sur la base du poids en lipides, les concentrations fluctuent dans une gamme plus étroite, passant de 10 ng.mg⁻¹ dans l'intestin à 27 ng.mg⁻¹ dans le muscle, suivant un ordre totalement différent : intestin, cerveau, peau, foie, branchies, muscle. Ceci confirme l'importance des lipides dans le stockage des contaminants.

De la même façon, la teneur en lipides des différents organismes intervient dans le processus de la biomagnification. En effet, les réserves adipeuses des individus augmentent lorsqu'on s'élève dans les niveaux trophiques entraînant le transfert par la nourriture d'une plus grande quantité de contaminants.

Dans le cas des PCB, on peut se poser la question d'une possible discrimination entre les différents constituants par mécanismes de transport et de stockage. Boon et Duinker (1985) constatent la similitude des profils de PCB dans les différents organes de mêmes individus. Cependant, la sélection des constituants accumulés, principalement des composés à quatre, cinq ou six atomes de chlore par molécule, résultent de processus

difficilement dissociables, mais qui pourtant, isolément, sont de nature à opérer une telle discrimination :

- élimination inversement proportionnelle au coefficient de partage octanol-eau (favorable à l'accumulation des constituants les plus chlorés) ;
- transfert inter-organe par passage au travers de membranes introduisant une sélection par la taille des molécules et leur polarité relative.

La nature des lipides peut jouer un rôle dans la distribution tissulaire des PCB puisque ces constituants de la matière vivante comprennent différentes classes de composés, aux propriétés et fonctions bien précises.

Le cycle des lipides dans la matière vivante devrait être étudié de manière détaillée pour l'interprétation des données sur la contamination par les PCB. Les lipides interviennent dans des processus physiologiques fondamentaux des organismes : alimentation, régulation thermique et reproduction notamment et sont donc sujet à des variations qualitatives et quantitatives, susceptibles de modifier les niveaux de contamination et éventuellement d'accentuer les effets biologiques de ces composés chimiques.

Les organes reproducteurs, riches en lipides, accumulent une part importante des contaminants qui peuvent être transférés vers les oeufs, Vuorinen (1985) a mesuré, dans les oeufs de saumon (*Salmo salar*), une contamination aussi importante que celle trouvée dans le foie, qui peut conduire à une réduction de la fertilité comme l'explique Solbaken *et al.* (1984).

Le transfert de contaminants de la mère vers les jeunes est un autre processus d'élimination de contaminants, bien connu chez les mammifères marins, Duinker et Hillebrand (1979), Abarnou *et al.* (1986). Ces transferts qui se font par la fraction lipidique de sang durant la gestation, mais vraisemblablement de façon prépondérante

par l'allaitement, peuvent conduire à une fragilisation des jeunes.

4. PREDICTION DE LA BIOACCUMULATION

Dans cette revue sur la bioaccumulation des PCB, il a été fait état des niveaux de contamination dans les organismes marins et les processus conduisant à de tels niveaux. A plusieurs occasions, on a mentionné l'intérêt de certaines grandeurs physico-chimiques comme descripteurs de ces processus, et notamment celui du coefficient de partage octanol-eau. Ce chapitre évalue la possibilité de prévoir les concentrations en PCB dans la matière vivante à partir de leurs propriétés fondamentales.

4.1. MODELE THERMODYNAMIQUE DE LA BIOACCUMULATION

On essaie de relier les concentrations mesurées dans la chair de poisson à celles mesurées dans l'eau à partir d'un modèle de distribution dit «thermodynamique» parce qu'il fait appel aux coefficients de distribution des constituants entre systèmes à l'équilibre. Il ne s'applique qu'à des constituants purs présents à l'état de traces. Il renseigne sur la possibilité d'un mécanisme et non pas sur sa vitesse et doit donc être interprété avec prudence.

4.1.1. COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL-EAU

Le caractère hydrophobe des contaminants influe sur de nombreux processus conduisant à la bioaccumulation de ces substances : adsorption des PCB au matériel planctonique, bioconcentration, stockage dans les lipides, élimination,. Le coefficient de partage octanol-eau, ou inversement la

solubilité aqueuse, sont des grandeurs caractéristiques permettant la prédiction de la distribution des contaminants dans l'organisme. Il est généralement admis, à la suite de nombreuses déterminations expérimentales, qu'on peut décrire la bioconcentration à partir du coefficient de partage octanol-eau (Veith *et al.*, 1979 ; Davies et Dobb, 1984 ; Ernst, 1977 ; Zarogian *et al.*, 1985).

Facteur de bioconcentration (K_b) et coefficients de partage octanol-eau (K_{ow}) sont liés par des relations de la forme :

$$\log K_b = a \log K_{ow} + b$$

établies expérimentalement pour différentes séries de composés et d'organismes (Mackay, 1982 ; Leifer, 1983).

Plus récemment, Farrington *et al.* (1986), Farrington et Westall (1986), ont réévalué les facteurs de concentrations pour un nombre restreint de congénères de PCB et d'organismes marins.

4.1.2. CALCUL DES CONCENTRATIONS EN PCB DANS LES POISSONS, APPLICATION AU CAS DE LA BAIE DE SEINE

La possibilité de prédire l'ordre de grandeur des concentrations en PCB dans la chair de poisson est présentée par l'application au cas de la baie de Seine (Abarnou, 1988).

Dans ce travail, les mesures réalisées dans l'eau non filtrée ont permis la détermination de concentrations moyennes dans la fraction dissoute connaissant les concentrations en MES. Pour un échantillonnage restreint des poissons plats provenant de la baie de la Seine, on a les concentrations en PCB. On peut calculer les facteurs de concentration à partir de ces mesures qui sont comparables à ceux publiés (tableau 1).

L'estimation des contaminations dans la chair de poisson, à partir de concentrations mesurées dans l'eau et de facteurs de concentration publiés par Farrington et Westall (1986) pour une espèce

Tableau 1 : Facteurs de concentrations des PCB par les poissons et comparaisons entre concentrations calculées et mesurées dans la chair de poissons de la baie de Seine.

	CB 28	CB 52	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180
log K_{ow} (1)	5,69	6,09	7,07	7,75	7,44	-
log K_b (2)	4,10	4,41	5,19	5,72	5,48	5,84
log K_b (3)	4,37	4,77	5,75	6,43	6,12	6,58
log K_b (4-M)	3,74	4,42	5,10	5,48	5,45	-
log K_b (4-P)	3,59	4,06	4,65	5,40	5,30	5,15
MESURES						
EAU (pg.1 ⁻¹) (dissous)	520	700	400	200	200	100
POISSONS						
moy. (ng.g ⁻¹)	2	8	18	50	40	14
(mini. - max.)	(0,5 - 3,6)	(1,2 - 19)	(2,8 - 59)	(11 - 123)	(7,5 - 119)	(1,7 - 21)
ESTIMATION						
POISSONS (ng.g ⁻¹)	1,2	3,3	40,9	158,9	141,6	-

(1) Rapaport et Eisenreich (1984)

(3) Mackay (1982) = $\log K_b = \log K_{ow} - 1,32$.

(2) Veith *et al.* (1979) = $\log K_b = 0,79 \log K_{ow} + 0,40$.

(4) Farrington et Westall (1986)

comparable, conduit à des valeurs qui globalement se situent dans la gamme des mesures.

4.1.3. LIMITES DU MODELE THERMODYNAMIQUE

Ce simple calcul montre qu'il est possible de calculer l'ordre de grandeur des concentrations en PCB dans la chair de poisson à partir de mesures réalisées dans l'eau. L'accord relatif entre mesures et prédiction est un résultat encourageant, compte tenu de la complexité des processus contribuant à la bioaccumulation, processus qui sont spécifiques des couples contaminants-organismes.

Une amélioration possible de cette prédiction pourra être obtenue par une meilleure détermination des propriétés fondamentales des différents composés.

Toutefois, de tels calculs présentent de nombreuses limites. La première concerne la validité des facteurs de concentration déterminés pour des séries limitées de composés et un nombre restreint d'organismes. Le travail de Farrington et Westall (1986) montre que le facteur de bioconcentration est sujet à d'importantes variations entre organismes et même entre spécimens d'une même espèce. Une possible explication de ces variations pourrait être liée au rôle des lipides. Chiou *et al.* (1985) ont proposé de représenter le comportement hydrophobe des contaminants par un coefficient de partage lipide-eau. Les travaux de Duursma *et al.* (1986) montrent que, sur la base des concentrations exprimées par rapport aux lipides, les facteurs de concentration des PCB varient dans des domaines plus restreints. (tableau 2).

Dans une même série de composés, la seule considération des coefficients de partage octanol-eau n'explique pas le comportement des contaminants. Dans la chair de poisson, on observe,

Tableau 2 : Coefficients de partage entre l'eau et les organismes aquatiques sur la base des lipides extraits
(Duursma *et al.* 1986).

Vers marins/Eau	$(0,4 - 23) \times 10^6$
Moules/Eau	$(0,06 - 0,8) \times 10^6$
Chair de poisson/Eau	$(1,2 - 28) \times 10^6$
Foie de poisson/Eau	$(0,6 - 24) \times 10^6$

pour les composés les plus chlorés, des concentrations inférieures à celles calculées. L'absorption, le transport et le stockage de contaminants dans la matière vivante supposent leur passage au travers des tissus, parois intestinales, téguments... qui peut être réduit par la taille des molécules et la nature des interactions entre ces molécules et les constituants des membranes biologiques. Dans le cas des PCB, le nombre et la position relative des atomes de chlore sur la molécule vont agir sur l'encombrement stérique et le caractère polaire des composés. Shaw et Connell (1980) ont corrigé le facteur de concentration des PCB par des coefficients structuraux qui tiennent compte de la stéréochimie de ces composés.

Le métabolisme distinct de ces constituants constitue une limite importante à la généralisation de tels coefficients de partage. On connaît mal la nature du métabolisme des PCB et la vitesse de transformation qui sont fonction de leur structure. Ces processus peuvent, dans un même groupe d'isomères, introduire des variations dans la bioaccumulation. Compte tenu de ces limites, l'utilisation de facteurs de concentration permet de prévoir la possibilité de bioaccumulation et de calculer, à partir de mesures dans l'eau, l'ordre de grandeur des teneurs en PCB dans la matière vivante.

4.2. MODELE DYNAMIQUE DES PCB DANS UNE CHAINE ALIMENTAIRE

Le transfert des PCB à l'intérieur d'une chaîne alimentaire a été décrit mathématiquement par de nombreux auteurs (Norstrom *et al.* 1976, Califano *et al.* 1982, Pizza et O'Connor 1983, Thomann et Connolly 1984, O'Connor et Pizza 1987). Thomann et Connolly ont modélisé le transfert des PCB dans la chaîne alimentaire de la truite du lac Michigan. La chaîne alimentaire étudiée comprend quatre espèces : le phytoplancton, un organisme filtreur (*Mysis relicta*), l'alose (*Alosa pseudoharengus*) et la truite (*Salvelinus namaycush*). Le modèle est basé sur la bioconcentration des PCB par le phytoplancton et ensuite le transfert des contaminants par la voie alimentaire. Le transfert de contaminant d'un rang à l'autre dépend de la concentration de PCB dans la nourriture, de la vitesse d'alimentation, de l'assimilation des PCB. Les paramètres biologiques sont pris en compte : vitesse de croissance, de respiration, d'assimilation de la nourriture, répartition par classe d'âge des organismes. Les contaminants étudiés sont assimilés au mélange technique (Aroclor 1254).

Le travail de Thomann et Connolly (1984) montre qu'il est possible de formaliser le transport des PCB dans une chaîne alimentaire simplifiée. Leur modèle reflète la variation au cours du temps des concentrations en PCB dans la chair des poissons. Selon cette approche, le transfert des PCB par l'alimentation contribuerait de façon prépondérante à la contamination (> 99 %). Cette conclusion est en opposition à celles des modèles de bioconcentration basées essentiellement sur le coefficient de partage octanol-eau. Thomann et Connolly (1984) ont utilisé leur modèle pour tester des hypothèses de travail en matière de contamination.. A titre d'exemple, une réduction immédiate de la concentration en PCB dans l'eau de 5 à 1 ng l⁻¹ n'entraînerait, pour les truites de huit ans, une réduction de la contamination d'un

facteur deux qu'après cinq ans. Pour avoir, dans la chair de poisson, toutes classes d'âge confondues, une concentration de 5 ng. mg⁻¹, il faudrait mesurer dans l'eau des concentrations en PCB entre 0,5 et 2,5 ng l⁻¹.

Ces deux modèles prédictifs de la bioaccumulation présentent des approches différentes. Le premier modèle exprime la tendance d'un composé à s'accumuler dans la matière vivante et permet une estimation des niveaux de présence des contaminants dans les organismes. Il ne prend en compte que les propriétés physiques des composés et suppose que l'eau est le seul vecteur de la contamination (modèle de bioconcentration). Au contraire, le modèle dynamique décrit précisément les mécanismes contribuant à la bioaccumulation : l'eau et la nourriture sont les deux voies de contamination et la seconde voie devient prépondérante au fur et à mesure que l'on s'élève dans les niveaux trophiques.

L'acquisition de tels outils prédictifs nécessite une étude systématique des processus de la bioaccumulation et notamment de leurs cinétiques. La disponibilité de ces modèles permettrait, en reliant les concentrations dans l'eau à celles dans la matière vivante, de tester les différentes options en matière de réduction de la pollution. Ils pourraient, par exemple, aider au choix entre une action sur l'amélioration de la qualité des eaux et une décision réglementaire sur la qualité des produits. Les deux approches ne sont pas indépendantes mais l'exemple des PCB montre que, dans le cas de contaminants persistants, les travaux d'assainissement ne seraient pas immédiatement suivis d'une réduction de la contamination dans la matière vivante.

5. CONCLUSION

Les organismes aquatiques accumulent les PCB à des concentrations bien supérieures à celles où ils

se trouvent dans le milieu marin. Chez les prédateurs de niveau trophique élevé, le facteur de concentration peut atteindre 10^8 .

La bioaccumulation résulte d'un ensemble de processus d'absorption, d'élimination et de transformation des contaminants. Ces processus dépendent des propriétés chimiques des différents congénères de PCB, de facteurs biologiques et physiologiques propres aux espèces et des conditions du milieu.

La bioaccumulation exerce une sélection parmi les PCB. Pour être bioaccumulés, les contaminants présents doivent être liposolubles et difficilement éliminés (coefficient de partage octanol-eau relativement élevé), avoir une structure permettant leur absorption, leur transport dans l'organisme et réduisant leurs possibilités de métabolisme. Les congénères les plus bioaccumulés sont les composés à plus de quatre atomes de chlore par molécule et possédant les schémas de substitution -2, 5, -2, 4, 5, ou -2, 3, 4, 5 (demi-structures).

Le rôle des lipides dans les processus de la bioaccumulation apparaît dans le stockage des PCB dans les tissus, leurs transports à l'intérieur d'un organisme, leurs échanges entre individus. Ces constituants de la matière vivante subissent d'importantes variations qualitatives et quantitatives qui dépendent de nombreux facteurs : espèce, taille, sexe, état sexuel, organes, saison... Les variations de la teneur en lipides influent sur les concentrations en PCB et sur leur mobilité dans l'organisme et conditionnent d'éventuelles actions toxiques. La connaissance des lipides et de leur variation apparaît souhaitable pour interpréter les informations sur la bioaccumulation. Dans le domaine de la surveillance des polluants par le biais d'organismes sentinelles, l'expression des concentrations en PCB par rapport au poids de lipides pourrait faciliter l'interprétation de tendances évolutives de l'état du milieu, en réduisant une part de la variabilité des mesures imputables à ces facteurs biologiques. En matière

de compréhension des effets, les échanges entre organes se font vraisemblablement par l'intermédiaire des fractions lipidiques des tissus et du sang. La connaissance de la nature des lipides pourrait renseigner sur le sens des échanges de polluants.

Le métabolisme constitue un processus important de la bioaccumulation des PCB, au cours duquel les contaminants sont transformés en composés plus polaires ce qui facilite ainsi leur élimination de l'organisme. Pour les animaux marins le métabolisme augmente quand on s'élève dans le réseau trophique.

Ces transformations chimiques des contaminants qui ont lieu au niveau du foie mettent en jeu des systèmes enzymatiques complexes, obéissant à des conditions structurales précises. Pour les PCB, il s'ensuit une sélection entre constituants bioaccumulés et constituants métabolisés. Les composés bioaccumulés (non métabolisés) peuvent être considérés comme des indicateurs de contamination chronique et fournissent une information sur l'exposition aux PCB. Par contre, les composés métabolisés, et de ce fait même, non détectés dans les organismes vivants posent le problème des effets de l'exposition aux PCB. Ces effets biologiques peuvent être ceux d'intermédiaires réactionnels, de produits finaux du métabolisme, ou d'enzymes spécifiques activées par les PCB capables d'augmenter les effets d'autres contaminants.

Le caractère bioaccumulable de substances non ioniques et non réactives comme les PCB s'exprime, le plus souvent, par le coefficient de partage octanol-eau. On peut à partir de là déterminer les ordres de grandeur des teneurs en contaminants dans la matière vivante, connaissant les concentrations dans l'eau. Une meilleure prédiction des concentrations en contaminants dans les organismes aquatiques pourrait être obtenue en prenant en compte l'eau et la nourriture comme sources de contamination. La modélisation des transferts de contaminants dans la

matière vivante consiste en une description systématique des différents processus conduisant à la bioaccumulation. Elle requiert une connaissance des contaminants, de leur niveau de présence, des

relations trophiques entre individus, et de la vitesse des processus. De tels outils prédictifs sont particulièrement attractifs en matière d'études de pollutions chimiques par les composés organiques persistants.

Chapitre III

ECOTOXICOLOGIE

C. Marcaillou - Le Baut

Contenu	
Sommaire.....	85
Summary.....	86
Introduction.....	87
1. Toxicité létale.....	87
2. Toxicité sublétale.....	102
3. Conclusions.....	109

SOMMAIRE

Les polychlorobiphényles (PCB) constituent une famille de molécules chimiques caractérisée par une très faible solubilité dans l'eau, un caractère lipophile marqué et une grande rémanence. Ces propriétés font qu'ils s'accumulent au cours du temps dans les organismes tout au long de la chaîne trophique, ce qui entraîne des perturbations physiologiques qui peuvent avoir des conséquences écologiques.

L'analyse des données bibliographiques concernant les effets de PCB sur les organismes nous a conduit à distinguer les études de toxicité létale de celles des effets sublétaux.

En effet, dans un premier temps, les expérimentations ont porté sur l'établissement des doses létales durant des périodes variables (quelques jours à quelques semaines) et les résultats montrent que les animaux aquatiques sont plus sensibles aux PCB que les oiseaux et les mammifères. Bien qu'elles restent très éloignées des concentrations rencontrées dans l'environnement, quelques espèces du

phytoplancton et de crustacés se révèlent très sensibles : on observe des inhibitions de croissance et des mortalités significatives autour de $1\mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254. Chez les poissons les doses létales se situent dans une très large fourchette allant de quelques microgrammes à quelques milligrammes par litre. Les données de toxicité létale varient selon les espèces, le stade de développement des individus, les conditions expérimentales et la nature des PCB utilisés. Mais il en ressort deux points : la vulnérabilité des jeunes et le rôle de l'accumulation dans la toxicité des PCB.

Les études des effets sublétaux plus récentes présentent plus d'intérêt car elles tentent de mettre en évidence les effets des PCB dans les conditions naturelles. Parmi les modifications biochimiques, il est démontré que les PCB entraînent une induction du système de monooxygénases hépatiques (surtout chez les poissons) avec pour conséquence la conversion des PCB en composés potentiellement cancérigènes et une perturbation du métabolisme des hormones stéroïdes, dont les hormones sexuelles. Cette induction enzymatique étant très sensible et détectable dans des organismes vivant dans un milieu «contaminé» par les PCB,

pourrait être retenue comme paramètre dans le cadre d'une surveillance biologique. Enfin, des teneurs élevées en PCB chez les poissons et les mammifères marins ont été associées à une diminution de leur taux de reproduction. Le

processus se révèle de nombreuses années après la mise en évidence de la contamination et de nombreux auteurs pensent qu'il peut être à l'origine d'une diminution irréversible de certaines populations vivant dans les zones contaminées.

SUMMARY

Polychlorinated biphenyls (PCB) constitute a family of chemical molecules featuring very low solubility in water, a pronounced lipophile character, and a high remanence. These particulars make them accumulating in organisms in the long run, all along the trophic system, resulting in physiological disturbances liable to have ecological consequences.

The analysis of data collected from the literature dealing with the effects of PCB on organisms has led us to make a distinction between the lethal toxicity studies, and those related to sublethal effects. Indeed, in a first stage, the experiments have been aimed at determining the lethal doses over variable time periods (from a few days to a few weeks), and the results evidence that aquatic animals are more sensitive to PCB than birds and mammalia. Whereas they remain very far from the concentrations encountered in the environment, some species of phytoplankton and shellfish are evidenced as highly sensitive : inhibited growth and significant mortality are observed around 1 µg-l concentrations of Aroclor 1254. For fish the lethal doses are comprised within a very wide range, e.g. a few microgrammes per litre to a few

milligrammes per litre. The lethal toxicity data vary depending on the species, the actual growing stage of the individuals, the conditions of the experiment and nature of the PCB used. However two points are highlighted : vulnerability of the young populations and role of the accumulation in the toxicity of PCB's. The studies of sublethal effects, such as conducted at a more recent stage, feature a higher interest as they tend to evidence the effects of the PCB's in natural conditions. Among the biochemical modifications, it is demonstrated that the PCB's cause an induction of the hepatic monooxygenase system (in fish especially) with, for consequence, the conversion of the PCB's into potentially carcinogenic compounds, and a disturbance of the steroid hormones, including the sexual hormones. This enzymatic induction, which is highly sensitive and detectable in organisms living in a medium contaminated by PCB's, could be retained as parameter within the scope of a biological monitoring program. Finally, high concentrations of PCB in fish and marine mammalia have been associated with a decrease of their reproduction rate. The process is revealed many years after the contamination has been evidenced, and many authors deem that it could be at the origin of an irreversible decrease of certain populations living in the contaminated areas.

INTRODUCTION

De part leurs propriétés : insolubilité dans l'eau, inertie chimique, thermorésistance, ininflammabilité, faible tension de vapeur, forte constante diélectrique, les polychlorobiphényles ou PCB ont une large utilisation industrielle (lubrifiants, peintures, plastifiants, condensateurs...). Pour certains équipements (transformateurs) les PCB étaient même privilégiés par rapport à d'autres substances car ils limitent considérablement les risques d'incendie, mais depuis 1966 une inquiétude a fait jour devant la constatation de l'accumulation importante des PCB dans l'environnement en particulier dans les sédiments des estuaires (Hudson aux U.S.A., Seine en France) et dans les décharges. Cette dissémination générale s'est accompagnée d'une accumulation biologique dans les graisses animales et d'une concentration tout au long de la chaîne alimentaire aquatique. A ce phénomène écologique préoccupant, s'est ajoutée en 1968 au Japon, une intoxication collective humaine connue sous le nom de Yusho : plus de 15 000 personnes en ont été victimes après consommation d'huile de riz contaminée par environ 2 000 ppm de PCB.

L'étude de la toxicité des PCB en milieu aquatique est difficile en raison de leur insolubilité et leur facilité à s'adsorber ; d'ailleurs, la plupart des recherches sur leurs effets au sens large est réalisée sur des organismes terrestres : rats, souris, visons, singes, cailles, poulets... De plus, la production des PCB est obtenue par chloration directe du groupe biphényle, ce qui conduit à un mélange complexe de congénères et d'isomères dont la seule caractéristique est le pourcentage global en chlore. A cela, il faut encore ajouter que les mélanges commerciaux contiennent diverses quantités d'impuretés parmi lesquelles on a identifié des chlorodibenzofuranes, des chloronaphtalènes soupçonnés d'être dangereux. En général dans les études de létalité à court terme, les PCB se révèlent peu toxiques : les doses létales pour 50 % des individus sont souvent très élevées, surtout pour les animaux les plus évolués et ne peuvent être utilisées comme valeur

pour définir une concentration minimum acceptable.

Par contre, les études sublétales ont mis en évidence une toxicité chronique à long terme qui peut être préjudiciable à la santé des individus et au maintien des populations.

En ce qui concerne le milieu aquatique, nous allons dresser un bilan des données - empruntées à des synthèses ou à des travaux particuliers - sur la toxicité des PCB. Tout en donnant la préférence aux espèces marines, nous n'avons pas exclu les espèces dulçaquicoles parce que les études sur le milieu marin sont peu nombreuses et parce qu'une analyse des données toxicologiques pour des standards de qualité d'eau (Klapow et Lewis, 1979) a montré, par une étude statistique, qu'il n'y avait pas de différence significative entre espèces marines et espèces d'eau douce vis à vis des polluants organiques : la variabilité entre espèces et la variabilité entre différents stades de la vie d'une même espèce, sont prépondérantes.

Nous distinguerons donc deux parties :

- Les études de la toxicité létale qui souvent n'obéissent pas au modèle habituel pour déterminer une létalité à court terme,
- Les études des effets sublétaux parmi lesquelles nous avons développé celles qui nous paraissent les plus révélatrices de la toxicité à long terme.

Puis nous concluerons en rapprochant ce bilan des niveaux de contamination rencontrés sur les côtes françaises.

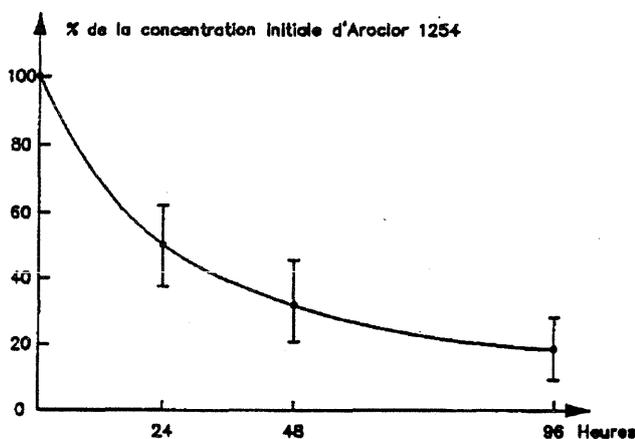
1. TOXICITE LETALE

Difficile à mesurer parce que relativement faible, la toxicité directe des PCB se révèle sur les organismes aquatiques : elle est de l'ordre de 0,1 à 0,01 mg.l⁻¹ alors que pour le mammifère le plus sensible, le vison, la dose létale par voie digestive varie entre 6 et 9 mg d'Aroclor par kilo (poids

frais). Cependant, cet ordre de grandeur reposant essentiellement sur des expériences de laboratoires sous-estime certainement la sensibilité de ces organismes car il existe différents problèmes inhérents aux expérimentations avec les PCB et on ne peut comparer des doses (DL) ou des durées létales (TL) sans discuter des conditions opératoires. Nous allons les passer en revue :

La plupart des expérimentations utilisent un Aroclor, le plus fréquent étant l'Aroclor 1254 (PCB contenant 54 % de chlore), mais certains travaux portent sur une gamme d'Aroclors étudiés

Figure 1 : Décroissance de l'Aroclor 1254 dans le milieu expérimental.
D'après Roesijadi *et al.*, 1976)



séparément (de l'Aroclor 1216 à 1268) alors que d'autres portent sur un mélange. L'utilisation de congénère pur (dont on connaît la formule) n'a pas été rencontrée dans les travaux de toxicité directe en milieu aquatique, elle est plus courante dans les études sur le métabolisme. Les mélanges techniques contiennent aussi des impuretés, comme les benzofuranes qui sont réputés toxiques.

Les PCB étant pratiquement insolubles, l'usage d'un solvant est systématique : l'acétone est le

plus courant mais on rencontre aussi l'hexane, l'éthanol, le Corexit 7664. L'essai «contrôle solvant» se révèle toujours comparable au témoin pour la durée de l'expérimentation, cependant, certains auteurs pensent que l'effet du solvant n'est pas nul et pourrait influencer les résultats d'une exposition chronique à une faible teneur en contaminant. Ainsi, Mac et Seelye (1981) ont montré que le frai de truite accumule plus de PCB quand celui-ci est dissout dans l'acétone que lorsqu'il ne l'est pas ; tandis que Wildish et Zitko (1971) ont observé une différence d'un facteur 10 entre les résultats obtenus avec de l'Aroclor 1254 dilué dans du Corexit 7664 et ceux obtenus avec de l'Aroclor 1254, en solution colloïdale, qui s'est révélé plus toxique.

Les essais à court terme (24 - 96 heures) sont généralement réalisés en statique, mais ceux conduits sur plusieurs semaines, le sont en flux intermittent ou continu. Dans les tests en statique, l'exposition effective peut être beaucoup plus basse que celle calculée au départ et comme en général peu d'études procèdent à une mesure des pertes, on ne dispose que de la concentration initiale. Roesijadi *et al.* (1976) et Laughlin *et al.* (1977) ont montré que la concentration théorique diminuait de 30 à 60 % en 24 heures (fig. 1) et Roesijadi *et al.* (1976) ont attribué cette diminution à des pertes par volatilisation, l'adsorption sur le verre, l'assimilation par les organismes (par voie cutanée ou orale) et la dégradation des produits initiaux. Le flux continu est donc préférable et permet d'augmenter notablement la sensibilité des essais.

Les paramètres physico-chimiques sont très variables et concourent à la difficulté de comparer des résultats de différents auteurs. L'étude systématique de leur influence sur la toxicité des PCB est rare, de plus elle apparaît contradictoire dans certains cas ; cependant, leur influence sur la toxicité n'est pas à écarter, c'est pourquoi nous reporterons les températures et salinités - quand elles sont mentionnées - dans les tableaux récapitulants les résultats.

1.2. TOXICITE LETALE SUR LE PHYTOPLANCTON

Dans le milieu aquatique, les PCB sont liés au sédiment et au matériel en suspension auquel le phytoplancton est étroitement associé. Des concentrations élevées en PCB ont été observées dans le phytoplancton naturel qui représente sans doute l'échelon critique pour l'étude de la contamination en PCB (Roberts *et al.*, 1978). En culture simple, une réduction de croissance d'algues marines ou d'eau douce survient dans une fourchette de concentrations en PCB comprise entre 0,1 et 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$, d'après les résultats de différents teneurs en Aroclor 1254 (de 1 à 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$) sur la division cellulaire de sept espèces d'algues marines représentant quatre classes de phytoplancton (figure 2).

Nous résumons leurs résultats :

- à 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$, cinq espèces étudiées ont montré une réduction de croissance dont *S. costatum*,
- à 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$, deux espèces ont été affectées : *Thalassiosira pseudonana* et *Chaetoceros socialis*.

Par contre, *Nitzschia longissima* n'est pas affectée à 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ au bout du 3ème jour et *Dunaliella tertiolecta* montre une courbe de croissance semblable aux témoins à 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Les réponses obtenues sont donc très variables suivant les espèces et ce type d'action pourrait être responsable d'une altération significative des communautés phytoplanctoniques. Cette hypothèse est corroborée par les travaux de Lundy *et al.* (1984) qui, en mettant au point un test algal bispécifique, ont étudié l'effet de l'Aroclor 1254 (une seule concentration : 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$) sur 40 clones de 32 espèces. Ils ont sélectionné une paire d'espèces-test de par leur sensibilité aux PCB, leur grande différence de taille cellulaire et de biomasse : c'est le couple *Phaeodactylum tricorutum* (Phaeo) et *Cyclotella cryptica* (03 A) L'effet a été quantifié en mesurant la biomasse exprimée en volume particulaire total. En suivant

le rapport des biomasses des deux espèces pendant six jours, ils ont observé une altération de ce rapport à 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$. L'augmentation significative du rapport était due à l'inhibition de l'espèce sensible (03 A) et l'augmentation de biomasse de l'espèce résistante (Phaeo). A 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$, ils n'ont rien observé mais à 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$, la réduction de biomasse des deux espèces était significative.

Nous reportons la synthèse de ces résultats dans la figure 3.

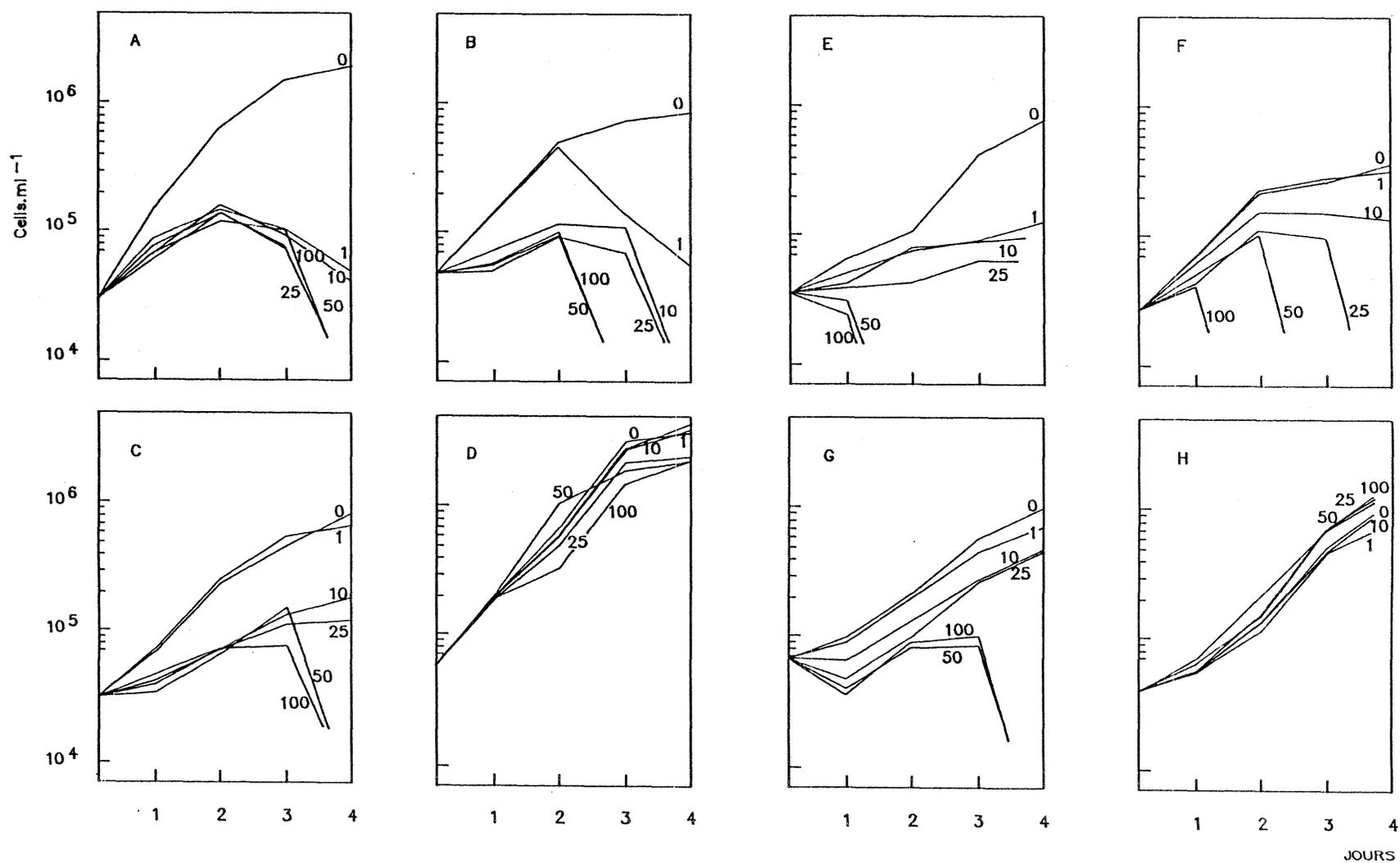
A partir de ces résultats expérimentaux, une extrapolation suggère que des échelons très divers de la production primaire sont affectés par les PCB. Un déséquilibre spécifique peut altérer les relations à l'intérieur de la communauté phytoplanctonique et avoir des répercussions sur les populations d'herbivores. De plus, l'action des PCB ne se manifeste pas seulement d'une manière variable au niveau des espèces mais elle agit aussi différemment selon la densité cellulaire d'une même espèce (Kleppel et MC Laughlin, 1980). A 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254, une culture de *S. costatum* démarrée avec un inoculum de $3,8 \times 10^3 \text{ cell.ml}^{-1}$ ne récupère pas alors que si l'inoculum est plus important ($3,8 \cdot 10^4 \text{ cell.ml}^{-1}$) la culture croît même si cette croissance reste légèrement inférieure au témoin.

Ainsi, les communautés phytoplanctoniques côtières qui sont particulièrement exposées aux contaminants et dont les fluctuations tant en quantité qu'en qualité sont grandes, peuvent être perturbées à long terme par un apport continu d'une faible quantité de PCB.

1.3. TOXICITE LETALE SUR LES INVERTEBRES (MOLLUSQUES, CRUSTACES)

Si les mollusques sont intéressants pour connaître les niveaux et la bioaccumulation des PCB, ils ne le sont pas pour l'étude de la toxicité directe car ils semblent relativement résistants. Dans la synthèse de Roberts *et al.* (1978) il n'est pas

Figure 2 : Effets de différentes concentrations de PCB (1, 10, 25, 50, 100 $\mu\text{g l}^{-1}$) sur la division cellulaire de 7 espèces de phytoplancton marin : *Thalassiosira pseudonana* 3 H (A), *Chaetoceros socialis* (B), *Skeletonema costatum* (C), *Nitzschia longissima* (D), *T. pseudonana* 13-1 (E), *Monochrysis lutheri* (F), *Isochrysis galbana* (G) et *Dunaliella tertiolecta* (H).
(D'après Harding et Phillips, 1978).



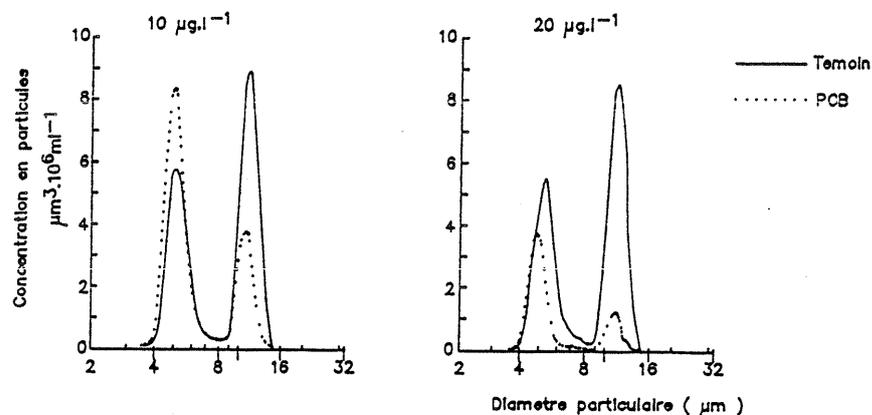
mentionné de DL 50 sur les mollusques bien qu'ils signalent que des tests à court terme ont montré une inhibition de croissance chez de jeunes huîtres à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. L'effet des PCB sur les mollusques s'exprime en terme de physiologie et de pathologie à l'aide de travaux à long terme. Ainsi Lowe *et al.* (1972) ont suivi la croissance de jeunes huîtres américaines, *Crassostrea virginica*, en mesurant la longueur et le poids totaux sur plusieurs mois dans un système en flux continu contenant 1 et $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254. Il n'y eut pas de mortalité significative. A $5 \mu\text{g.l}^{-1}$,

expérimentales ne permet pas une comparaison rigoureuse, cependant on peut dégager quelques remarques sur l'influence de certains facteurs sur la détermination de la toxicité directe.

1.3.1. LA METHODE

Les concentrations toxiques en Aroclor sont environ 100 fois plus élevées dans les essais de courte durée (2 ou 3 jours) que dans ceux de

Figure 3 : Croissance de *P. tricornutum* (Phaeo) et *C. cryptica* (03 A) en présence de 10 et $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ de PCB au bout du 6ème jour.
(d'après Lundy *et al.*, 1984).



au bout de 14 semaines, ils constatèrent un effet significatif :

- longueur moyenne de 44 mm au lieu de 54 chez les témoins ;
- poids moyen de 8,39 g au lieu de 11,98 chez les témoins.

Les PCB sont, par contre, mortels à des teneurs relativement basses pour les crustacés. Nous avons réuni quelques résultats sur la toxicité directe dans le tableau 1. La diversité des espèces, des durées d'exposition et des conditions

plusieurs semaines mais la durée n'est pas seule en cause. Pour un temps d'exposition équivalent, le même Aroclor se montre beaucoup plus toxique dans un système en flux continu ce qui n'est pas étonnant puisqu'il assure en permanence une concentration stable. Donnons un exemple tiré du travail de Nebeker et Puglishi (1974) réalisé sur la daphnie exposée à de l'Aroclor 1254 : la DL 50 3 semaines était de $31 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour l'essai en statique et la DL 50 2 semaines était de $1,8 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour l'essai en flux continu.

L'influence de la température et de la salinité est variable selon les auteurs. Il n'apparaît pas de

Tableau 1 : Toxicité létale des PCB sur les crustacés

Espèce	Protocole expérimental	Durée d'exposition	Concentration µg.l ⁻¹	% Mortalité selon l'Aroclor								Référence bibliographique	
				1221	1232	1242	1248	1254	1260	1262	1268		
<i>Daphnia magna</i>	Statique 18°C (eau douce)	3 semaines	25				DL50					Nebeker et Puglishi (1974)	
			31				DL50						
			36						DL50				
			43							DL50			
			67			DL50							
			72		DL50								
			180		DL50								
	253								DL50				
	Flux continu 18°C	3 semaines 2 semaines 2 semaines	1,3				DL50					E.P.A. (1980)	
			1,8				DL50						
2,6					DL50								
Eau douce	14 jours 14 jours 21 jours	1,8				DL50							
		24				DL50							
		1,3				DL50							
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	Flux continu 18°C	2 mois	81			100							Nebeker et Puglishi (1974)
			26			100							
			8,7			79							
			2,8			69							
			18					100					
			5,1					47					
			2,2					27					
			0,54					29					
			0,18					27					

Tableau 1 (suite)

Espèce	Protocole expérimental	Durée d'exposition	Concentration µg.l ⁻¹	% Mortalité selon l'Aroclor								Référence bibliographique		
				1221	1232	1242	1248	1254	1260	1262	1268			
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	Eau douce	4 jours	10			DL50						Eisler (1986)		
		10 jours	5			DL50								
		4 jours	52				DL50							
<i>Gammarus fasciatus</i>	Flux continu (eau douce)	10 jours	5			DL50						Stalling et Mayer (1972)		
		4 jours	10			DL50								
	En statique	4 jours	52				DL50							
		4 jours	2 400					DL50						
<i>Crangon septemspinosa</i>	Statique 20°C (eau de mer)	96 heures	13			DL50						Eisler (1986)		
			12				DL50							
<i>Palaemonetes kadiakensis</i>	Flux continu (eau douce)	7 jours	3					DL50				Stalling et Mayer (1972)		
<i>Palaemonetes pugio</i>	En statique	96 heures	41					DL50				Roesijadi <i>et al</i> (1976)		
	Adultes (3 à 4 cm)	15 % - 20° C												
	Juveniles (1,5 à 2 cm)	21 % - 20° C	96 heures	7,8				DL50						
	Larves post-larves	20 % - 20° C	25 jours	1					0					
			28 jours	3,2					10					
		6 jours	15,6					100						
<i>Penaeus duorarum</i>	Flux continu	15 jours	0,57					30				Nimmo <i>et al</i> (1971)		
			Juveniles (2,5 à 3,8 cm)	32 % - 29° C	0,94				51					
				32 % - 29° C	9,4					90				
				32 % - 29° C	19					100				
	29 % - 28° C	17 jours	2,4					65						
			3,1					80						
			4,3					83						
			4,0					41						
		35 jours	3,5					50						

Tableau 1 (suite)

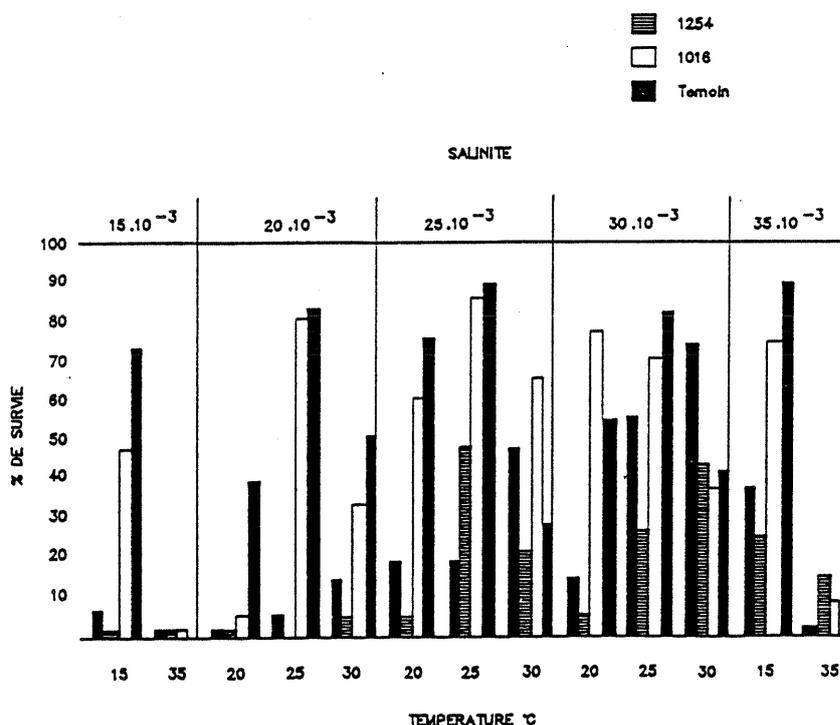
Espèce	Protocole expérimental	Durée d'exposition	Concentration µg.l ⁻¹	% Mortalité selon l'Aroclor							Référence bibliographique	
				1221	1232	1242	1248	1254	1260	1262		1268
<i>Penaeus duorarum</i> Juvéniles	26 % - 16° C	48 heures	1					0				Duke <i>et al</i> (1970)
		20 jours	10 100 5					0 100 72				
<i>Penaeus duorarum</i>	Eau de mer	12 jours	1					DL50				Eisler (1986)
<i>Neptunus sp</i> (crabe bleu) Juvéniles	Eau saumâtre	20 jours	5					5				Duke <i>et al</i> (1970)
<i>Orconectes nais</i>	En statique	7 jours	30 100			DL50		DL50				Pohl <i>et al</i> (1974)
<i>Uca pugilator</i> (crabe) Larves (zoé) Adultes	Semi-statique 25° C - 30 % 25° C - 30 %	96 heures 3 semaines	10 100					57 0				Vernberg <i>et al</i> (1977)

relation claire ni de prépondérance d'un des facteurs par rapport à l'autre. Ainsi, une étude systématique de Roesijadi *et al.* (1976) a montré que la salinité n'affectait pas la toxicité à court terme de l'Aroclor 1254 sur des juvéniles de *Palaemonetes pugio* alors que d'après d'autres auteurs travaillant sur la crevette adulte, une concentration sublétales en Aroclor 1254 à $30 \cdot 10^{-3}$ de salinité et 25°C de température, est devenue létale quand la salinité fut réduite : 50 % de mortalité fut observés après 8 heures d'exposition à une salinité de 7 à $10 \cdot 10^{-3}$. Par ailleurs Vernberg *et al.* (1977) qui ont étudié la mortalité des larves du crabe *Uca pugilator* en fonction de différentes combinaisons de températures (15, 20, 25, 30 et 35°C) et de salinités (15, 20, 25, 30 et $35 \cdot 10^{-3}$) ont mis en évidence la tendance suivante : les hautes et basses valeurs de ces paramètres augmentent la mortalité pour une même concentration en Aroclor 1254 de $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ (figure 4).

1.3.2. LE TYPE D'AROCLOR

D'après les résultats que nous avons recueillis, le niveau de toxicité des Aroclors pris séparément, est significativement différent mais il n'est pas proportionnel au pourcentage en chlore. La plupart des essais est réalisée avec un ou deux Aroclors (généralement l'Aroclor 1254) il est donc difficile de conclure. Cependant, Nebeker et Puglishi (1974) ont mené toute une série d'essais sur la daphnie (en statique, durée et température identique) en utilisant séparément des Aroclors à teneur en chlore croissante (Aroclor 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1260, 1262, 1268). L'Aroclor 1248 s'est révélé être le plus toxique ($\text{DL}_{50} = 253 \mu\text{g.l}^{-1}$). Les mêmes essais réalisés sur la reproduction de la daphnie (exprimée en pourcentage de jeunes survivants par rapport au témoin) ont confirmé ces résultats à la fois dans l'ordre de grandeur et la variation de la toxicité.

Figure 4 : Survie des larves de *Uca pugilator* exposées à l'Aroclor 1254 ou l'Aroclor 1216 et à différentes combinaisons température-salinité pendant 5 jours. (D'après Vernberg *et al.*, 1977).



Toutefois, ces résultats ne se retrouvent pas avec le gammare où l'Aroclor 1242 apparaît plus toxique que l'Aroclor 1248 (Stalling et Mayer 1972, Nebeker et Puglishi, 1974).

1.3.3. LE STADE DE DEVELOPPEMENT

Les stades larvaires et juvéniles montrent une plus grande sensibilité que les adultes aux PCB chez diverses espèces de crustacés. Ainsi, il suffit de $0,94 \mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254 pour tuer 51 % de juvéniles (2,5 à 3,8 cm) de crevette (*Panaeus duorarum*) en 15 jours alors qu'il en faut $3,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour tuer 50 % des adultes (9,5 à 12,5 cm) en 35 jours (Nimmo *et al.*, 1971). Les larves de *Palaemonetes pugio* présentent des difficultés à se développer en post-larves quand elles sont exposées à $3,2 \mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254, concentration qui correspond à environ la moitié de la DL50 des juvéniles (Roesijadi *et al.*, 1976). Ces résultats suggèrent évidemment une grande vulnérabilité des jeunes crustacés durant la période de la mue, Wildish (1970) l'a d'ailleurs démontré sur un gammare (*Gammarus oceanicus*).

1.4. TOXICITE LETALE SUR LES POISSONS

Le tableau 2 réunit quelques valeurs relevées dans la littérature pour différentes formulations d'Aroclors, dans différentes conditions. On retrouve, comme dans le cas des crustacés, une grande variabilité dans les DL 50 suivant le mode opératoire, les espèces et l'âge des poissons.

1.4.1. LA METHODOLOGIE

La durée d'exposition est le facteur prépondérant : les DL 50 - 2 à 4 jours sont 10 à 100 fois supérieures à celles déterminées sur 10 à 30 jours ou plus. Les résultats réunis ici ne laissent pas

apparaître une influence de la température et de la salinité sur la toxicité des PCB. Toutefois, Stalling et Mayer (1972) rapportent que la DL 50 - 10 jours de l'Aroclor 1248 à 27°C est inférieure de moitié à celle obtenue à 20°C pour deux espèces : le «bluegill» et le poisson chat marin.

1.4.2. LE TYPE D'AROCLOR

Comme pour les crustacés, il ne ressort pas de relation entre la toxicité létale et le taux de chloration des diverses formulations étudiées. La position des atomes de chlore sur le groupement biphényle pourrait jouer un rôle plus important dans la toxicité que leur nombre.

1.4.3. LE STADE DE DEVELOPPEMENT

La toxicité létale est très variable suivant l'âge des poissons : les jeunes en cours de croissance se révélant particulièrement vulnérables. Schimmel *et al.* (1974) ont montré la sensibilité de *Cyprinodon variegatus* (Cyprinidae) à l'Aroclor 1254 à plusieurs stades de sa vie. Nous reportons leurs résultats dans le tableau 3.

A $0,32 \mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254, 62 % des alevins meurent (ce qui est une valeur significative par rapport au témoin dont la survie est de 89 %), alors que les adultes ne sont pas affectés à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Il y aurait un facteur de 30 entre la sensibilité des adultes et celle des alevins. La fécondation ne semble pas perturbée car ils montrent qu'à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, 91% des oeufs sont fertiles (86 % chez les témoins) alors qu'à cette concentration 8 % seulement des alevins survivent au bout de 15 jours.

Cependant, bien que ces résultats soient en accord avec de nombreux autres (sur les crustacés en particulier), ce qui a été démontré avec l'Aroclor 1254 ne semble pas généralisable. Dans des travaux

Tableau 2 : Toxicité létale des PCB sur les poissons

Espèce	Protocole expérimental	Durée d'exposition	Concentration mg.l ⁻¹	% Mortalité selon l'Aroclor								Référence bibliographique	
				1221	1232	1242	1248	1254	1260	1262	1268		
<i>Fundulus sp.</i> Cyprinodontidae	Statique (eau de mer)	4 jours	7,5	0									Kinter <i>et al</i> (1972)
		4 jours	25	80									
		4 jours	75	100									
"Bluegills"	Statique 18,3° C (eau douce)	96 heures 96 heures	0,28 2,74				DL50		DL50				Stalling et Mayer (1972)
<i>Salmo clarki</i> (truite)	Statique 8,9° C (eau douce)	96 heures	1,17	DL50									Stalling et Mayer (1972)
		96 heures	2,50	DL50									
		96 heures	5,43		DL50								
		96 heures	5,75			DL50							
		96 heures	42,5				DL50						
		96 heures	60,9					DL50					
		96 heures	50,0						DL50				
96 heures	50,0							DL50					
<i>Ictalurus punctatus</i> Poisson chat (Manche)	Statique 18,3° C (eau de mer)	96 heures	6,0				DL50						Stalling et Mayer (1972)
		96 heures	12,0					DL50					
<i>Salmo irideus</i> Truite arc en ciel	Flux intermittent 20° C	10 jours	0,008					DL50					Stalling et Mayer (1972)
			0,240						DL50				
"Bluegills"	Flux intermittent (eau douce) 20° C	15 jours	0,054			DL50							Stalling et Mayer (1972)
			0,076			DL50							
		0,204				DL50							
		20 jours	0,245						DL50				

Tableau 2 (suite)

Espèce	Protocole expérimental	Durée d'exposition	Concentration mg.l ⁻¹	% Mortalité selon l'Aroclor							Référence bibliographique		
				1221	1232	1242	1248	1254	1260	1262		1268	
<i>Ictalurus punctatus</i> Poisson chat (Manche)	Flux intermittent (eau de mer) 20° C	15 jours	0,107			DL50						Stalling et Mayer (1972)	
			0,127			DL50							
		0,741				DL50							
	20 jours	0,296			DL50		DL50						
	15° C	15 jours	0,057			DL50				DL50			
<i>Leiostomus xanthurus</i>	Flux continu 14 - 16° C 16 - 32 %	33 jours	0,001					17				Hansen <i>et al</i> (1971)	
								1					
									51				
									62				
		23 - 32° C 10 - 34 %	56 jours	0,001									
	11 - 18° C 16 - 32 %	20 jours	0,005										
	8 - 10° C 23 - 34 %	26 jours	0,005										
	Eau de mer	38 jours	0,0005					DL50				Eisler (1986)	

Tableau 2 (suite)

Espèce	Protocole expérimental	Durée d'exposition	Concentration mg.l ⁻¹	% Mortalité selon l'Aroclor							Référence bibliographique	
				1221	1232	1242	1248	1254	1260	1262		1268
<i>Lagodon rhomboides</i> (dorade)	16 - 22° C 20 - 32 %	14 jours	0,005					66				Duke <i>et al</i> (1970)
	22 - 32° C 12 - 32 %	35 jours	0,005					41				
	En statique 16° C 26 %	48 heures 48 heures 48 heures	0,001 0,010 0,100					0 0 0				
		12 jours	0,0005					DL50				Eisler (1986)
<i>Cyprinodon variegatus</i> Adulte	Flux intermittent	28 jours	0,001	12								Schimmel <i>et al</i> (1974)
			0,0032	12								
			0,01	12								
			0,032	92								
			0,100	100								
<i>Cyprinodon variegatus</i> Frai Frai Adulte		21 jours	0,0001					DL50				Eisler (1986)
		21 jours	0,0003					DL50				E.P.A. (1980)
		21 jours	0,0009					DL50				
<i>Pimephale promelas</i> Larves âgées de 8 heures	Flux continu (eau douce)	30 jours	0,033						DL50			De Foe <i>et al</i> (1978)
			0,047				DL50					

ultérieurs similaires (même espèce, même condition) effectués avec l'Aroclor 1216, Hansen *et al.* (1975) n'ont pas observé de différences significatives entre les pourcentages de survie des embryons, des juvéniles et des adultes après 28 jours d'exposition on peut en juger au vu du tableau 4.

Si l'exposition aux PCB ne semble pas compromettre la survie embryonnaire - ce qui peut s'expliquer par la protection du chorion - ni l'éclosion des oeufs, les jeunes qui sont issus d'oeufs exposés aux PCB présentent une certaine vulnérabilité voire une certaine morbidité comparée à des témoins. La mortalité des alevins, résultant d'une fécondation en présence

De Foe *et al.* (1978) avaient fait des observations similaires en exposant des adultes et des larves du tête-de-boule (*Pimephales promelas*) à l'Aroclor 1248 et 1260, durant 30 jours. Les larves (âgées de 8 heures) ont été les plus sensibles, la CL 50 - 30 jours était de 4,7 et de 3,3 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour l'Aroclor 1248 et l'Aroclor 1260 respectivement. Ils ont observé la reproduction de cette espèce à des concentrations s'élevant jusqu'à 3 $\mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1248 et à 2,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1260, concentrations qui ont influé de façon significative sur la survie des larves. La diminution de 20 % du stock des poissons de la 2ème génération, à 0,4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ était due à la mortalité des larves peu après l'éclosion.

Des résultats analogues ont été obtenus par Mauck

Tableau 3 : Sensibilité relative de différents stades de développement de *C. variegatus* à l'Aroclor 1254.

Stade de développement	Durée d'exposition (j)	Concentration $\mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254	
		Max. sans effet	Min. sans effet
Fertilisation des oeufs	1	10,0	-
Embryons	7	3,2	10,00
Alevins	21	0,1	0,32
Juvéniles	21	3,2	10,00
Adultes	21	10,0	-

d'Aroclor 1254, augmente avec la concentration de ce contaminant. Les alevins ne meurent pas aussitôt après l'éclosion mais au bout d'une période de 2 à 3 semaines : la DL 50 - 3 semaines de ces très jeunes poissons est de 0,93 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Schimmel *et al.*, 1974).

De même Weis et Weis (1982) n'ont pas observé de mortalité ni d'effets tératogènes sur des embryons portés par des femelles (*Fundulus heteroclitus*), exposées à des concentrations de 10 à 10 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1242. Par contre, les larves issues d'oeufs, préalablement exposés à 1 et 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1242, se sont montrées beaucoup plus sensibles à l'exposition de 72 heures à 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1242 (figure 5).

et al. (1978) sur des larves de truite (*Salvelinus fontinalis*) : des concentrations d'Aroclor 1254 (de 0,43 à 13 $\mu\text{g.l}^{-1}$) qui n'ont pas eu d'effet sur l'incubation et l'éclosion des oeufs, ont finalement provoqué des mortalités larvaires à partir du 48ème jour.

1.5. DISCUSSION

D'une manière générale, si l'on considère l'ensemble des espèces animales ou végétales sur lesquelles on a des données, il apparaît que les organismes aquatiques sont les plus sensibles ; ils seront donc choisis en priorité pour révéler des

effets létaux éventuels à des teneurs pas trop éloignées de celles rencontrées dans les zones les plus exposées de l'environnement. Les valeurs des DL 50 pour ces organismes, se situent dans la plupart des cas, entre 1 et 100 µg.l⁻¹ de PCB alors que pour les oiseaux et les mammifères elles excèdent le plus souvent la dizaine de milligrammes par kilo. Plus précisément parmi eux le phytoplancton et les crustacés sont les maillons les plus sensibles : rappelons que nous avons rapporté des inhibitions de croissance et des mortalités significatives autour de 1 µg.l⁻¹ d'Aroclor 1254 (Nebeker et Puglishi, 1974).

Figure 5 : Mortalité des larves à 500 µg.l⁻¹ d'Aroclor 1242 préalablement exposées ou non, au stade embryonnaire, à 100 et 10 000 µg.l⁻¹. (d'après Weis et Weis, 1982).

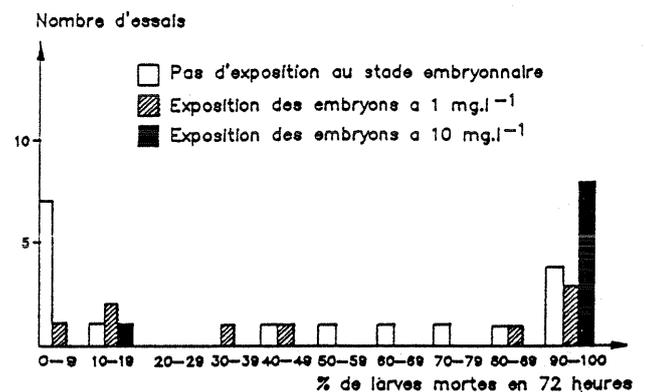


Tableau 4 : Survie de *Cyprinodon variegatus* exposé à l'Aroclor 1216 à différents stades de développement.

Concentration µg.l ⁻¹	% de survie		
	Oeufs	Juveniles	Adultes
Témoin	77	100	92
1,0	78	96	88
3,2	67	100	88
10,0	71	96	88
32,0	14	12	8

Pour les poissons, les DL 50 sont souvent supérieures à 5 µg.l⁻¹ bien que la limite inférieure soit autour de 0,5 µg.l⁻¹ (frai de *Cyprinodon* - Eisler, 1986).

Quoique les valeurs de ces doses létales s'éloignent notablement des concentrations mesurées dans l'eau en général, cette compilation de données sur la toxicité directe fait apparaître deux points importants :

- La vulnérabilité des jeunes : elle se révèle aussi bien chez les poissons que chez les crustacés et s'exprime soit par altération du développement (inhibition des mues, de la croissance..) soit par un effet tératogène suggéré par les résultats de certaines études ;

- L'importance du facteur temps : de nombreux résultats intéressants cités ici n'ont pas été obtenus

dans les conditions habituelles des tests à court terme : la durée d'exposition est de l'ordre d'une vingtaine de jours voire plusieurs semaines, ce qui est long pour des expériences de laboratoire (mais reste néanmoins éloigné de la réalité).

De plus, l'importance des teneurs rencontrées dans la chair des organismes, nous laisse entrevoir le rôle cumulatif des PCB dans la toxicité. En effet, dans les poissons et les oiseaux se nourrissant de poissons, les PCB constituent plus de 30 % du total des résidus d'hydrocarbures chlorés, dans plusieurs cas ils sont dominants. Wildish et Zitko (1971) ont trouvé une relation entre la concentration initiale (Co en mg.l⁻¹/l) d'Aroclor 1254, la durée d'exposition (t en heures) et le temps léthal pour 50 % des individus (TL 50 % en jours) :

$$\text{Log (TL 50)} = 1,62 - 0,025 (Co \times t)$$

Ces essais ont été réalisés en statique sur *Gammarus oceanicus*. Cette relation, montrant que la toxicité est une fonction de l'exposition ($Co \times t$), corroborerait l'hypothèse du rôle cumulatif de l'action des PCB.

Dans l'accumulation, le tégument joue un grand rôle chez les organismes aquatiques, ce qui expliquerait en partie leur vulnérabilité. D'après Roberts *et al.* (1978) l'assimilation des PCB par les organismes aquatiques est un cas unique où l'exposition au toxique par voie alimentaire et voie dermique (branchies, tégument) est telle que les DL 50 associées à l'intoxication alimentaire sont supérieures à celles associées à l'exposition dans l'eau. Les niveaux de PCB contenus dans l'eau, présenteraient donc plus de risques pour les organismes aquatiques que les apports par la voie alimentaire.

Ces remarques soulignent l'importance des études de toxicité sublétales qui, rapprochées des études sur la bioaccumulation, permettront de comprendre la dynamique des PCB dans les systèmes biologiques : assimilation, métabolisme, excrétion des résidus...

2. TOXICITE SUBLETALE

2.1. L'INDUCTION ENZYMATIQUE

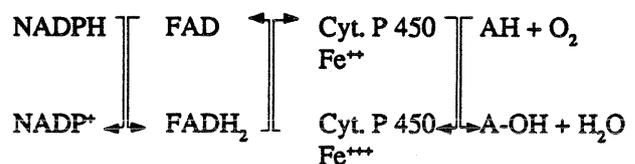
2.1.1. GENERALITES

Les PCB en commun avec d'autres molécules organiques cycliques halogénées ou non (hydrocarbures aromatiques, certains médicaments...) causent une induction marquée d'enzymes microsomiques qui est particulièrement étudiée chez les mammifères en laboratoire mais qui existe aussi chez de nombreuses autres espèces. Cette induction révèle une perturbation du métabolisme normal.

Les enzymes microsomiques sont des composants du réticulum endoplasmique lisse.

Elles catalysent les réactions d'oxydation par fixation directe d'un seul atome d'oxygène sur un substrat lipophile (généralement un composé aromatique) pour former des hydroxydes plus solubles, d'où leur nom : monooxygénases ou oxygénases à fonction mixte (M.F.O. en anglais) ou encore hydroxylases. Elles nécessitent pour fonctionner une molécule d'oxygène, un système transporteur d'électrons non phosphorylant (NADPH), et un coenzyme spécifique appelé cytochrome P 450 car le complexe enzymatique sous forme réduite a son maximum d'absorption à 450 nm.

Le mécanisme proposé (Safe *et al.*, 1978) pour l'hydroxylation des substrats organiques (A) par le système microsomique hépatique P 450 peut être résumé comme suit :



Les microsomes du foie catalysent l'hydroxylation d'un grand nombre de substrats lipophiles différents tels que les hormones endogènes (stéroïdes), les acides gras, les médicaments (phénobarbital, morphine...) et des substances xénobiotiques (hydrocarbures benzéniques, chlorés, PCB...). Par ailleurs, selon le substrat, les enzymes induites ne seront pas les mêmes et le maximum d'absorption du cytochrome en sera modifié.

Ainsi les études expérimentales ont mis en évidence deux groupes d'enzymes, l'un associé au P 450, l'autre au P 448 avec des sites actifs différents et différentes affinités et spécificités de substrat. D'après Parke (1985) les isoenzymes des cytochromes P 450 et P 448 seraient produites par des génomes différents et doivent être considérées comme des groupes différents ; leurs caractéristiques respectives étant regroupées dans le tableau 5.

Les monooxygénases sont en faible quantité chez un animal dans un état normal : leur rôle se limite à la dégradation des lipophiles endogènes. Si

l'organisme est exposé à différents contaminants, on voit se développer le réticulum endoplasmique, augmenter les microsomes et les activités enzymatiques dont ils sont le siège.

2.1.2. INDUCTION ENZYMATIQUE CHEZ LES POISSONS

L'induction des systèmes de monooxygénases

cytochrome P 450 dépendantes, a été démontrée sur plusieurs espèces de poissons à partir de travaux expérimentaux utilisant des doses relativement élevées, de l'ordre de 50 mg d'Aroclor 1254, d'Aroclor 1252 ou de Phenoclor DP 6 par kilo de poisson. Le tableau 6 récapitule quelques uns de ces travaux. La plupart du temps, ils ont été réalisés à partir des foies des animaux où se localisent la plupart des fonctions métaboliques de détoxification mais l'activité du cytochrome P 450 et de ses enzymes associées n'est pas

Tableau 5 : Différences entre les cytochromes P 450 et P 448 (d'après Parke, 1985).

CYTOCHROME P 450	CYCOTOCHROME P 448
Les sites actifs des isoenzymes sont homologues	Les sites actifs des isoenzymes sont différents de ceux du P 450
Un site actif disponible pour les molécules globulaires (phénobarbital)	Deux sites actifs dont l'un disponible pour les molécules planes dibenz (a, h) anthracène
Insertion de l'O ₂ qui permet la détoxification	Insertion de l'O ₂ en position telle qu'elle inhibe les conjugaisons et la détoxification
	Réaction spécifique
Epoxydation de l'aldrine	Ethoxyresorufine deethylase
	Inhibiteurs spécifiques
Métyrapone	9 hydroxyellipticine
	Inducteurs spécifiques
Médicaments : Phénobarbital	Hydrocarbures polycycliques cancérigènes
L'activité augmente chez le nouveau-né	2, 3, 7,8 tétrachlorodibenzo-p-dioxine
Absent du placenta (non inductible)	Activité diminue chez le nouveau-né
Conduit généralement à la détoxification	Présent dans le placenta
	Active les mutagènes et les cancérigènes

Tableau 6 - Réponses de différentes espèces de poissons à différents inducteurs.

Référence	Inducteur	Espèce	Induction observée
Aroclor 1254	<i>Ictalurus punctatus</i>	AH, APND	Hill <i>et al.</i> (1976)
Aroclor 1248	<i>Cyprinus carpio</i>	APND	Ito and Murata (1980)
Aroclor 1254	<i>Cyprinus carpio</i>	BPH, ECOD, EROD	Melancon <i>et al.</i> (1981)
Aroclor 1254	<i>Salvelinus fontinalis</i>	ECOD, EROD	Addison <i>et al.</i> (1981)
Aroclor 1242 + 1254	<i>Salmo gairdneri</i>	BPH, ECOD, EROD	Franklin <i>et al.</i> (1980)
Clophen A 50	<i>Salmo gairdneri</i>	BPH, PNAD	Forlin (1980)
Phenoclor DP.6	<i>Chelon labrosus</i>	AH, APND	Narbonne <i>et al.</i> (1979)
Aroclor 1254	<i>Citharichthys salidus</i>	A H H	Spies <i>et al.</i> (1982)
	<i>Citharichthys stigmaeus</i>	A H H	Spies <i>et al.</i> (1982)
Aroclor 1242	<i>Onchorhynchus kitsutch</i>	A H H	Gruger <i>et al.</i> (1977)

AH : Aniline hydroxylase
 APND : Aminopyrine N-déméthylase
 ECOD : Ethoxycoumarine O-dééthylase
 PNAD : P-Nitroanisole O-déméthylase

AHH : Aryl hydrocarbure hydrolase
 BPH : Benzopyrene hydroxylase
 EROD : Ethoxyresorufine O-dééthylase

uniquement localisée au foie. Pesonen *et al.* (1985) ont montré que le rein de la truite arc en ciel possédait aussi cette activité qui, comme dans le foie, peut être induite par des substances spécifiques.

Les PCB étant particulièrement accumulables, il serait intéressant de connaître les niveaux qui provoquent l'induction du système enzymatique hépatique. Melancon et Lech (1983) ont tenté d'établir cette relation dose- effet sur des truites et des carpes auxquelles ils ont injecté, en une seule injection intrapéritonéale, de l'huile contaminée avec de l'Aroclor 1254 et du 3, 4, 3', 4' tétrachlorobiphényle. La dose la plus faible qui a élevé l'activité microsomique (mesurée par l'activité de deux enzymes caractéristiques : l'éthoxycoumarine O-dééthylase et l'éthoxyresorufine O dééthylase) d'une manière significative, était de 0,2 mg d'Aroclor 1254 par kilo pour la truite et de 0,1 mg d'Aroclor 1254 par kilo pour la carpe. Pour les deux espèces, le maximum d'activité enregistré a été causé à des doses comprises entre 10 et 100 mg d'Aroclor 1254 par kilo de poisson. Par contre, avec le tétrachlorobiphényle, l'activité augmentait à partir de 0,01 mg pour 1 kilo de poisson. Chez les salmonidés, où la relation dose-réponse entre l'activité microsomique et la quantité d'inducteur ingérée, a été particulièrement étudiée, cette relation est grossièrement linéaire dans la zone comprise approximativement entre 0 et 0,3 mg.kg⁻¹, la zone la plus sensible se situant entre 0 et 0,005 mg.kg⁻¹ (Addison, 1984). Des valeurs analogues ont été obtenues chez le rat, ce qui suggère à ces auteurs que les paramètres connus pour modifier l'activité et l'induction enzymatique, comme la composition de la nourriture, le sexe, le cycle sexuel, la température sont prépondérants par rapport à la spéciation.

Dans le milieu naturel, les teneurs en PCB rencontrées dans les organismes sont souvent plus élevées que celles nécessaires pour induire le système microsomique, il ne serait donc pas étonnant de trouver des phénomènes d'induction dans les poissons vivant dans des milieux pollués. En effet quelques études, dans le but de rechercher

un index de pollution du milieu, ont mis en évidence des différences significatives d'activités enzymatiques entre des poissons pêchés en zone saine et d'autres prélevés en zone contaminée (zone urbanisée, portuaire, aire de décharge, etc...). Spies *et al.* (1982) ont suivi deux populations de poissons plats pendant 18 mois, dans 4 zones différentes : la première était peu contaminée, la seconde très polluée par les hydrocarbures (5 000 à 11 000 mg.kg⁻¹ dans les sédiments) les deux autres étaient des zones de décharge et de rejets, connues pour être contaminées surtout par les PCB (0,6 à 2 µg PCB.g⁻¹ de poisson frais) mais non exemptes d'hydrocarbures. D'une manière évidente, pour les deux espèces de poissons plats pêchées dans la zone saine, l'activité de l'arylhydrocarbure hydroxylase (AHH) a été moins importante comparée à celle enregistrée dans les trois autres zones. Des poissons de même espèce en provenance de la zone saine, ont été acclimatés au laboratoire et nourris en lots séparés avec des aliments contaminés soit avec des hydrocarbures (5 et 25 mg par jour et par poisson) soit avec des PCB (à raison d'environ 1 mg et 3 mg d'Aroclor 1254 par poisson et par jour). Les témoins expérimentés ont donné des résultats comparables à ceux trouvés dans les poissons récoltés dans la zone saine. L'augmentation de l'activité de l'AHH a été significative chez les poissons nourris avec les contaminants et qualitativement semblable à celle obtenue avec les poissons directement prélevés des zones polluées (augmentation de l'activité de l'AHH, quantité de cytochrome P 450, concentration de protéines microsomiques). On ne peut donc pas distinguer les effets des hydrocarbures, des effets des PCB à partir d'échantillons prélevés dans des zones diversement polluées.

Par contre les auteurs ont pu démontrer en accord avec d'autres études (Gruger *et al.*, 1977) que pour une réponse équivalente du système microsomique, il faut une quantité plus importante d'hydrocarbures que de PCB : 5 mg d'hydrocarbure n'ont pas donné de résultat alors que 1 mg d'Aroclor 1254 a provoqué une induction remarquable. Plus tard, Spies *et al.* (1985) ont observé chez des flets (*Platichthys stellatus*) de la

baie de San Francisco des différences d'activité de l'AHH suivant qu'ils provenaient de la côte urbanisée ou de la côte sauvage de la baie.

D'autres auteurs (Pohl *et al.*, 1974) ont fait des recherches systématiques sur le système microsomique (localisation dans les tissus, nature et activité des enzymes, quantité de cytochrome P 450, plage de températures...) sur plusieurs espèces marines. Curieusement ils ont trouvé des activités enzymatiques nettement importantes chez des poissons d'estuaires : l'anguille (*Anguilla rostrata*), la plie (*Pleuronectes americanus*), *Fundulus heteroclitus* et une raie (*Raja ocellata*), une activité moindre chez l'aiguillat (*Squalus acanthias*) et pas d'activité détectable chez le maquereau (*Scomber scombrus*). Ces observations demandent à être confirmées par d'autres prélèvements traités exactement dans les mêmes conditions, mais elles conduisent à l'hypothèse selon laquelle les poissons pélagiques, peu exposés, ne présenteraient pas de phénomène d'induction.

2.1.3. CONSEQUENCES DE L'INDUCTION DU SYSTEME MICROSOMIQUE HEPATIQUE

Comme nous l'avons déjà signalé, l'intensité de l'induction enzymatique est extrêmement variable et plus que l'intensité, la nature de l'induction est intéressante. Les monooxygénases hépatiques des poissons dans leurs réponses aux inducteurs classiques connus, diffèrent de celles des mammifères.

En effet, de nombreuses études, surtout réalisées sur des rats, ont montré que l'induction microsomique pouvait être caractérisée par la nature de la réponse à deux types d'inducteur :

- L'induction produite par les composés type phénobarbital se caractérise par l'activation des enzymes associées au cytochrome P 450 (maximum d'absorption à 450 nm)
- L'induction produite par les composés type 3 méthylcholanthrène se caractérise par l'activation des enzymes associées au P 448

Chez les poissons, l'activité des enzymes microsomiques est inductible par les composés du type 3 méthylcholanthrène alors qu'elle ne l'est pas par les composés du type phénobarbital. En effet, Sadler *et al.*, 1985) en traitant des truites arc en ciel au phénobarbital (50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dans l'eau) n'ont pas montré une activité des monooxygénases supérieure à celle des témoins ; par contre traitées avec de l'Aroclor 1254 (60 mg par poisson en injection intrapéritonéale) elles ont produit une augmentation significative d'activité liée au cytochrome P 448.

De plus Lech *et al.* (1982) ont montré à l'aide d'expérimentation sur isomères purs, que les molécules de PCB planes sont des inducteurs du système microsomique contrairement aux isomères non plans. Ainsi la molécule plane du 3, 4, 3', 4', TCB (tetrachlorobiphényle) et du 3, 4, 5, 3', 4' PeCB (pentachlorobiphényle) qui sont présents dans l'Aroclor 1254 en faible quantité provoque une réponse microsomique correspondant au 3 méthylcholanthrène, de plus il semble qu'ils soient beaucoup plus actifs que le mélange commercial car à quantité égale, ils provoquent une induction plus importante.

Le fait que la position des atomes de chlore, plus que leur nombre, joue un rôle important dans la nature et l'intensité de l'induction est en accord avec les résultats obtenus sur des mammifères en laboratoire. En effet, chez le rat, le 3, 4, 3', 4' TCB est un inducteur spécifique du P 448 alors que le 2, 2', 4, 4' TCB est un inducteur spécifique du P 450 (Goldstein *et al.*, 1977). D'ailleurs, Williams et Buhler (1983) ont comparé les cytochromes P 448 de la truite (*Salmo gairdnerii*) et du rat (*Rattus rattus*) traité à la β naphthoflavone (inducteur spécifique) et ont trouvé des similarités dans les propriétés spectrales, la spécificité de substrat, la sensibilité aux inhibiteurs et la sélectivité dans le métabolisme du benzo (a) pyrène et de la testotérone.

Ainsi l'induction microsomique produite par les PCB chez les poissons ayant les caractéristiques du cytochrome P 448, on peut s'attendre à des effets toxiques très divers démontrés chez d'autres espèces.

En effet, les hydrocarbures aromatiques halogénés (ou non) étant impropres à une réduction ou hydrolyse classique, sont oxydés en dérivés phénoliques par adjonction d'un oxygène par les monooxygénases (dont l'aryl hydrocarbone hydroxylase) et donnent un arène oxyde actif dont certains métabolites lipophiles et électrophiles sont considérés comme toxiques. En effet, les arènes oxydes peuvent se lier avec les nucléophiles cellulaires comme la glutathione et être excrétés dans la bile ou l'urine, mais ils peuvent aussi se lier à des protéines critiques pour former des composés hydroxylés inactifs physiologiquement et aux acides nucléiques pour devenir ainsi les précurseurs de substances mutagènes associées à différents symptômes dont le cancer. De plus cette augmentation anormale d'activité enzymatique spécialisée dans le métabolisme des stéroïdes endogènes, ne peut qu'accélérer l'hydroxylation des hormones et altérer ainsi le fonctionnement physiologique normal en particulier les fonctions de reproduction. Par exemple, Camp *et al.* (1974) ont démontré une diminution du cortisol sanguin chez le poisson chat traité aux PCB. Ils attribuent cette baisse à une augmentation de la biotransformation du cortisol par analogie à ce qui a été observé chez l'homme où une élévation de la 6β hydrocortisol (produit de dégradation du cortisol) est observée quand augmente l'activité des enzymes microsomiques. Enfin l'induction apparaît quelques jours après l'injection ou l'exposition et se maintient très longtemps (plusieurs mois). Les effets délétères auront donc une durée qui peut expliquer les perturbations physiologiques dues à l'exposition de PCB (dommages hépatiques, diminution de croissance, troubles de la reproduction, etc...).

2.1.4. INDUCTION DU SYSTEME MICROSO- MIQUE CHEZ D'AUTRES ESPECES

Chez les crustacés (crabe, homard) l'activité microsomique n'a pu être détectée objectivement car masquée par l'action inhibitrice des sucs digestifs (Pohl *et al.*, 1974) mais les auteurs supposent qu'elle n'est pas absente.

Par contre, elle a été mise en évidence chez de nombreuses espèces de mollusques : lamelli-branches, gastéropodes, céphalopodes (Livingstone, 1985). Suteau *et al.* (1985) ont montré que les inducteurs «type 3 méthyl-chlolan-thrène» (dont le 3, 4, 3', 4' tétrachlorobiphényle à raison de $0,7\ \mu\text{mol.l}^{-1}$) induisent l'activité de la benzopyrène monooxygénase chez la moule. De même, une élévation de l'activité de l'arylhydrocarbone hydrolase a été observée chez l'huître en réponse à l'exposition à des PCB.

Le système microsomique similaire à celui des vertébrés a aussi été découvert chez les vers polychètes (Fries et Lee, 1984). Des monooxygénases ont été isolées à partir de l'intestin inférieur de *Nereis virens*. De même que les poissons, les vers récoltés dans des zones «propres» montrent 6 fois moins d'activité que ceux récoltés dans les zones contaminées par des hydrocarbures et des PCB. Ces vers (*N. virens*) nourris avec de l'Aroclor 1254, ont présenté des activités enzymatiques et un contenu en cytochrome P 450 plus élevés que les témoins et ceci plus rapidement qu'avec du benzopyrène.

2.2. LES EFFETS SUR LA REPRODUCTION

Les stades jeunes des poissons, particulièrement le stade larvaire transitoire où ils commencent à se nourrir, sont particulièrement sensibles aux PCB. De plus, l'exposition prolongée des adultes à de faibles concentrations peut conduire à une bioaccumulation jusqu'à des niveaux critiques dans les gonades et affecter ainsi la potentialité reproductive, à travers divers processus ; altération de la maturité sexuelle, troubles hormonaux, inhibition de la fécondation, effets tératogènes, influence sur l'éclosion des oeufs, etc...

En effet, les PCB ont la particularité de s'accumuler dans les oeufs : d'après certains auteurs, ce serait une voie d'élimination. Ainsi, chez la truite de fontaine exposée pendant 21 jours à $0,2\ \text{mg.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254 (flux continu), les résidus en PCB furent de $33,8\ \text{mg.kg}^{-1}$ (poids frais) dans le

muscle dorsal et de 80 mg.kg^{-1} (poids frais) dans les oeufs (Freeman *et al.*, 1975). Des teneurs semblables sont inhabituelles dans l'environnement mais il est probable que certains taux de contamination, les plus élevés parmi ceux rencontrés, ne sont pas sans effet sur les organismes. Hogan et Brauhn (1975) ont observé un développement anormal chez du frai de truite arc en ciel en provenance d'oeufs contenant $2,7 \text{ mg}$ d'Aroclor 1242 par kilogramme (poids frais). Des oeufs incubés dans de l'eau propre mais en provenance d'adultes traités au PCB ont présenté un taux d'éclosion inférieur à 78 % par rapport au témoin (Hogan et Brauhn, 1975).

Il semblerait que les PCB agissent au niveau des gamètes sans connaître par quel processus. Ainsi les oeufs d'oursin (*Arbacia sp.*) exposés durant 1 heure à 1 mg.l^{-1} d'Aroclor 1254 juste avant l'insémination, ne sont pas viables à 97 %. L'insémination est inhibée de moitié par rapport au témoin à $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254 (Adams, 1983). La capacité de fertilisation du sperme pourrait donc être affectée.

Ces observations faites à partir d'expérimentations ont été confirmées par des études sur le terrain dont l'une particulièrement édifiante a été réalisée sur l'ombre des Alpes (*Salvelinus alpinus*) dans le lac de Genève (Monod, 1985). Des poissons mâles et femelles grainées ont été capturés et maintenus dans de bonnes conditions afin de fertiliser et suivre la croissance et la mortalité des oeufs en milieu contrôlé. Cette étude a montré une corrélation positive entre le taux de mortalité des oeufs - durant la période comprise entre l'insémination et la disparition du sac vitellin - et le niveau de contamination en PCB de ceux-ci. Cette relation n'est vraie que si l'on exprime la teneur en PCB par rapport aux lipides, ce qui paraît logique. De plus, la quantité d'oeufs qui se segmentent diminue quand la contamination de la femelle augmente, ce qui suggère que la fertilité peut être affectée.

Par contre, exposés aux mêmes conditions, des oeufs issus de gamètes sains ne présentent pas de malformations.

L'effet tératogène, évoqué dans le chapitre précédent a été montré sur plusieurs espèces de poissons. Les alevins d'oeufs contaminés présentent une fréquence anormale de malformations caractéristiques (60 à 70 % des alevins, 30 jours après l'éclosion - E.P.A., 1980). L'effet peut aller jusqu'à l'inhibition de la reproduction, c'est ce qui a été observé avec des truites exposées à $200 \mu\text{g}$ d'Aroclor 1254 pendant 71 semaines (E.P.A., 1980).

Des études écologiques impliquent les PCB dans la décroissance de certaines populations. Dans la rivière St John (Canada), les résidus de PCB sont soupçonnés d'être la cause du faible taux de reproduction du «bar rayé» dont la chair et les gonades contenaient respectivement $0,3$ et $1,8 \text{ mg}$ d'Aroclor 1254 par kilogramme (poids frais). Jensen *et al.* (1970) ont mis en évidence une relation apparente entre les résidus de PCB dans les oeufs du saumon Atlantique et des mortalités d'oeufs et d'alevins portant encore le sac vitellin : la teneur en résidus variait de $7,7$ à 34 mg.kg^{-1} (lipides) tandis que le taux de mortalité variait de 16 à 100 %.

Malheureusement, peu de travaux existent actuellement mettant nettement en évidence une réduction dans le potentiel reproducteur et les teneurs en PCB. Jensen (1971) a montré dans une analyse théorique sur l'augmentation de la mortalité de la plus jeune classe de truite (classe 0, moins d'un an) que si l'augmentation croît de 5 %, le produit de la pêche serait en nette diminution. Si cette mortalité atteignait 50 %, il considère que la population serait en voie d'extinction mais les effets de l'augmentation de la mortalité deviennent apparents après plusieurs années.

Une étude très récente a établi pour la première fois un lien direct entre le niveau de pollution et des troubles reproducteurs chez les mammifères marins. L'étude de Reijnders (1986) a consisté à nourrir deux groupes de phoques, l'un avec des poissons pêchés dans le nord-est de l'Atlantique, l'autre avec des poissons issus de la partie ouest de la mer des Wadden où le seul polluant significativement plus élevé est caractérisé par les PCB

(0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PCB, poids frais). Pendant deux ans, les seconds ont ingéré, de la même manière qu'ils l'auraient fait naturellement, une quantité de PCB beaucoup plus importante que les premiers (environ 1,5 mg de PCB par jour). Le résultat est un taux de fécondité nettement réduit. Chez la femelle, les troubles semblent survenir surtout pendant la phase post-ovulatoire qui est, chez cette espèce, particulièrement longue ; ces résultats sont vraisemblablement dus à une perturbation hormonale car il a été observé parallèlement une baisse du taux hormonal dans le sang (progestérone, oestradiol), les PCB favorisant la dégradation prématurée des stéroïdes. Toutefois, un effet direct sur l'embryon, entraînant son expulsion, n'a pas été écarté. La population de phoques de la mer de Wadden est passée de 3 000 à moins de 500 entre 1950 et 1975 ; les résultats de Reijnders prouvent que l'abaissement du taux de reproduction est directement lié à l'absorption d'une nourriture polluée et que ce phénomène s'exerce à des niveaux très bas : 25 μg de PCB par jour. Ils confirment aussi les hypothèses émises à la suite d'expérimentations en laboratoire.

2.3. AUTRES EFFETS

Ces effets sont extrêmement divers et ont été observés surtout chez les mammifères de laboratoire. Nous nous contenterons d'en citer quelques uns empruntés à des synthèses bibliographiques.

Le potentiel cancérigène des PCB n'est pas encore prouvé mais le fait que les PCB favorisent l'apparition de précurseurs du cancer est incontesté. De plus il a été montré qu'ils produisaient des carcinomes hépatocellulaires et des nodules néoplasiques chez le rat (Mc Connell, 1980).

Les propriétés mutagéniques n'ont pas été mises clairement en évidence : chez le rat, des mutations létales n'ont jamais été observées, pas plus que des aberrations chromosomiques. Cependant en présence de fractions microsomiales de foie de lapin l'Aroclor 1221 et le 2, 2', 5, 5'

tétrachlorobiphényle ont montré une activité mutagène (Mc Connell, 1980) et cela a été démontré par ailleurs sur des bactéries à l'aide du test d'Ames.

D'une manière inattendue, il semblerait que les PCB entrent en compétition avec les cancérogènes puissants tels que l'aflatoxine et joueraient alors le rôle d'inhibiteurs. La truite nourrie avec 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'Aroclor 1254 pendant 3 mois a été plus résistante au carcinome induit par l'aflatoxine, des observations analogues ont été faites pour la mutagénèse (Eisler, 1986).

Des effets histopathologiques ont été rapportés chez des téléostéens marins sensibles après exposition pendant deux semaines à 5 μg de PCB par litre. Des effets similaires furent décrits sur des huîtres maintenues 24 semaines dans un milieu contenant 5 μg d'Aroclor 1254 par litre (Eisler, 1986).

Des défaillances immunitaires ont souvent été associées à l'ingestion de PCB.

Enfin l'effet tératogène des PCB n'a pas été démontré clairement mais chez plusieurs espèces, les embryons et/ou les nouveaux-nés issus de mères contaminées ont un taux de survie plus faible et présentent un retard de croissance et de développement.

2.4. DISCUSSION

Parmi les divers effets sublétaux, récemment mis en évidence sur les organismes aquatiques, l'induction enzymatique est l'un des plus étudiés car il permet d'accéder aux mécanismes d'action et de les comprendre. Le rôle des enzymes microsomiques (M.F.O.) peut être considéré comme un mécanisme de défense latent qui reste faible dans les conditions normales mais qui augmente quand l'organisme est exposé à certains produits chimiques lipophiles. Toutefois, cette induction peut entraîner des perturbations pathologiques par conversion des toxiques en

composés potentiellement cancérigènes ou par dégradation excessive des hormones stéroïdes qui sont les substrats naturels des M.F.O.

Si un doute peut subsister quant à la responsabilité des PCB dans la modification du système enzymatique hépatique au travers des études réalisées à partir d'animaux prélevés sur le terrain où de nombreux facteurs inconnus interviennent, en particulier d'autres contaminants (hydrocarbures), les résultats des études expérimentales sont clairs et explicites.

Ils établissent sans ambiguïté une relation entre la présence de PCB et l'augmentation consécutive des monooxygénases hépatiques, de plus, ils laissent percevoir le rôle de la structure stéréochimique du PCB dans le mécanisme de toxicité. Ce rôle a été bien étudié chez les mammifères de laboratoire où il est clair que la nature et le taux de l'induction dépend du congénère (Lech et Bend, 1980).

Pour les organismes marins, il existe à l'heure actuelle trop peu de données ; pourtant ces connaissances sont indispensables pour juger de l'efficacité de l'induction des M.F.O. comme critère d'un suivi des effets biologiques. Des recherches dans ce sens doivent être encouragées.

Concernant la reproduction, la toxicité des PCB s'exprime sous différents aspects :

- L'adulte peut présenter une perturbation du cycle sexuel soit par action sur les gonades, soit par diminution du taux hormonal ;
- Les oeufs issus d'adultes contaminés ont un taux de fécondité ou de survie moindre ;
- Les larves issues d'oeufs contaminés montrent un taux de mortalité.

Les auteurs qui ont particulièrement étudié cet aspect (Jensen 1971, Reijnders 1986, Monod 1985), attirent l'attention sur les risques encourus par la biocénose en raison de l'impact des PCB sur la reproduction. Leur argumentation

est fondée sur une extrapolation à très long terme d'observations actuelles qui témoignent d'une diminution du nombre d'individus (ou du potentiel reproducteur) qui est telle que sa persistance peut aboutir à la disparition de la population. La réduction alarmante en 25 ans de la population de phoques en mer de Wadden illustre ce phénomène.

3. CONCLUSION

Dans les années 1970, aux U.S.A., à la suite de quelques incidents dus aux PCB et de la prise de conscience de l'ubiquité de leur présence dans l'environnement, quelques mesures réglementaires et de contrôle furent mises en place. Quelques années plus tard une surveillance systématique démontrait que ces mesures n'avaient en aucun cas réussi à réduire la contamination environnementale. Parallèlement, les autorités responsables de la santé publique FDA (Food and Drug Administration - Washington - USA) mettaient en évidence que la principale source alimentaire des PCB, pour l'homme, provenait des poissons, surtout les poissons d'eau douce. En effet, ils montraient une corrélation indiscutable entre la teneur sanguine en PCB et la consommation de poissons en provenance du lac Michigan (Cordle *et al.*, 1982).

Depuis, une réglementation sévère existe dans les pays industrialisés et tend à éviter toute fuite de PCB dans l'environnement mais les réseaux de contrôle mis en place simultanément révèlent encore actuellement des taux de PCB importants dans les 3 compartiments : eau, sédiments, organismes. Ainsi, en France Abarnou et Simon (1986) rapportent que la concentration en PCB des moules de la baie de Seine est voisine de 5 000 ng.g⁻¹ (poids sec), ce qui est très supérieur à celle communément trouvée ailleurs (200 - 500 ng.g⁻¹) et supérieur à celle trouvée dans les bivalves provenant de site réputés contaminés sur le littoral français (cf. chapitre I).

Outre la toxicité induite par le transport trophique jusqu'à l'homme, de telles concentrations sont-elles susceptibles de provoquer des perturbations

physiologiques chez les organismes marins en question et/ou dans l'écosystème dont ils font partie ? La réponse n'est pas aisée. Le problème réside essentiellement dans la démonstration d'une relation causale entre les effets et les teneurs en PCB observées *in situ*, or cette relation n'est toujours pas démontrée actuellement. Toutefois, l'analyse de la bibliographie réalisée ici met en évidence des arguments en faveur de l'existence de relations de ce type au travers des études des effets létaux et sublétaux.

En effet, par le passé la toxicité des PCB a été étudiée en mesurant la létalité en laboratoire, à partir de mélanges commerciaux. Les résultats collectés ainsi, sont très éloignés de la «vérité terrain» puisque les doses létales à court terme varient de quelques microgrammes à plusieurs dizaines de microgrammes par litre. Ils révèlent cependant deux points importants :

- D'une part, les valeurs de DL 50 s'abaissent considérablement quand la durée d'expérimentation s'allonge (plusieurs semaines) ce qui traduit une accumulation toxique des PCB ;
- D'autre part, pour quelques espèces du phytoplancton d'invertébrés marins et de poissons au stade très jeunes, ces valeurs s'approchent des concentrations environnementales.

Rappelons quelques résultats à ce sujet :

Différents travaux (Roberts *et al.*, 1978) ont montré une réduction de croissance d'algues marines ou d'eau douce (culture simple) à partir de $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$, Nebeker et Puglishi (1974) ont observé 27 % de mortalité en exposant un petit crustacé (*Gammarus pseudolimnaeus*) à $0,18 \mu\text{g.l}^{-1}$ d'Aroclor 1254, enfin les DL 50 (21 jours) pour le frai de *Cyprinodon variegatus* (poisson rouge) sont de 0,1 et $0,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Eisler, 1986). Si l'on rapproche ces valeurs des concentrations en PCB rencontrées dans les eaux estuariennes françaises ou les eaux côtières soumises à des activités industrielles dont les gammes respectives sont les suivantes :

- $3 \cdot 10^{-3}$ à $0,370 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ à $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g.l}^{-1}$

on remarque qu'elles en sont proches.

Ainsi de toute évidence, un rejet accidentel de PCB ne provoquera pas des mortalités en grand nombre sur une grande étendue mais il est certain que la conjonction des 3 facteurs : toxicité intrinsèque, persistance et bioaccumulation posera les problèmes les plus critiques. En effet, la rémanence de ces composés qui peut atteindre plusieurs dizaines d'années, est telle qu'elle leur permet d'aboutir en milieu marin quel que soit le lieu de leur utilisation et provoque ainsi une aggravation de la contamination au fil du temps. C'est pourquoi, l'étude de l'impact des PCB sur les biocénoses doit se poursuivre bien qu'il existe une interdiction de rejets et une réglementation des usages et cette étude passe désormais par l'évaluation des effets sublétaux.

Des travaux divers sont menés dans ce domaine mais les plus nombreux et les plus avancés concernent les effets des PCB sur la reproduction et/ou le développement et sur le système enzymatique hépatique.

Cependant, des observations multiples semblables ont été effectuées. Bien qu'il n'y ait pas démonstration de la relation causale *In situ*, nous avons vu que des valeurs élevées en PCB dans la chair de poisson étaient associées à des inhibitions de croissance et à un taux de fécondité moindre, que des oeufs de poissons contaminés présentaient un taux d'éclosion inférieur à des oeufs non contaminés et/ou donnaient naissance à des larves dont la fréquence de malformations étaient anormalement élevée.

Par contre, aucun doute ne peut subsister quant à la responsabilité des PCB dans l'abaissement du taux de reproduction des mammifères marins : Reijnders (1986) a démontré que l'absorption quotidienne de nourriture contaminée a perturbé la reproduction des phoques de la mer de Wadden, entraînant une diminution rapide de la population.

L'induction enzymatique hépatique et ses conséquences ont d'abord été démontrées en laboratoire mais des observations semblables à celles obtenues expérimentalement ont été faites sur

des animaux prélevés directement du milieu. Ainsi, la présence d'un système de monooxygénases microsomiques (M.F.O.) réagissant aux inducteurs et aux PCB en particulier a été mis en évidence chez les poissons et quelques invertébrés marins et il a été établi une corrélation entre l'induction de ce système et l'exposition à des polluants organiques. Une augmentation anormale de ces enzymes provoque une perturbation du métabolisme des hormones sexuelles et une conversion de certains toxiques en composés cancérogènes et il est maintenant bien admis que les implications toxicologiques de cette induction sont d'ordre écologiques. En tant que traceur d'un processus de détoxification, la mesure des M.F.O. présente un grand intérêt comme paramètre d'une surveillance biologique du milieu. Bien que l'induction enzymatique ne soit pas spécifique aux PCB et que sa signification fonctionnelle ne soit pas bien éclaircie, Payne *et al.* (1987), dans une revue critique sur l'utilisation des M.F.O., comme critère d'évaluation de la qualité du milieu, énoncent les avantages de cet indice biochimique : il est très sensible et détectable à un stade précoce de la contamination

contrairement à la plupart des autres modifications biochimiques et physiologiques qui apparaissent en même temps que les symptômes graves.

De même, le groupe de travail du GEEP (Anonyme, 1987) sur les effets biologiques des polluants conclut dans un rapport préliminaire que la **mesure des monooxygénases associées au cytochrome P450 dans le foie du flet, a été un succès dans l'évaluation d'un gradient d'effets sur le terrain** : ce travail a démontré que les activités enzymatiques augmentent en corrélation avec les niveaux environnementaux de chlorobiphényles et d'hydrocarbures aromatiques (déduits des niveaux d'accumulation dans les moules).

Toutefois, avant une utilisation en routine de ces mesures, tous les auteurs sont unanimes sur la nécessité de développer des études complémentaires en particulier sur la variabilité car de nombreux facteurs interviennent sur l'induction enzymatique. Ils soulignent aussi l'importance de connaître le processus de détoxification et le rôle spécifique des différents congénères de PCB.

Chapitre IV

ETUDE
PAR CONGENERES

A. Abarnou

Contenu	
Sommaire	113
Summary	114
Introduction	115
1. Nature et analyse des PCB	115
2. Distribution dans l'environnement	117
3. Transformation dans l'environnement	122
4. Effets biologiques	123
5. Choix des congénères à analyser en priorité dans l'environnement	124
6. Conclusion	126

SOMMAIRE

Les progrès en matière d'analyse des PCB permettent actuellement leur quantification par congénères. Cette nouvelle approche améliore la qualité des résultats analytiques. De plus, elle permet une meilleure appréhension des mécanismes de la contamination.

La structure moléculaire des composés détermine leurs propriétés physico-chimiques et par conséquent agit directement sur la distribution des composés entre les différents compartiments de l'environnement marin. Pour les congénères de PCB, c'est le nombre et la position des atomes de chlore dans la molécule qui expliquent le caractère sélectif de ces processus. L'adsorption aux matières en suspension, et aux sédiments, favorisée par le comportement hydrophobe des composés augmente avec le degré de chloration.

La bioaccumulation, qui d'une manière générale augmente avec le nombre de chlore, est partiellement influencée par leur position relative sur la molécule. L'encombrement et la configuration spatiale de la molécule influencent les processus mettant en jeu des réactions de transformation chimique des composés telles que la dégradation microbienne et le métabolisme. Dans certains cas, ces transformations entraînent une augmentation de la toxicité des PCB.

En matière d'étude de pollution du milieu marin par les PCB, l'approche par congénère est fortement encouragée. En ce qui concerne les effets biologiques, les composés aux structures coplanaires a priori les plus toxiques doivent être étudiés en priorité. Ces informations sont à prendre en compte dans le choix des congénères à mesurer dans le cadre de programmes de surveillance et ceux pour lesquels des décisions à caractère réglementaire sont souhaitables.

SUMMARY

Recent progress in PCB analysis have permitted their quantification by congeners. This new approach has improved the quality of analytical results. Moreover, it provides a better knowledge of the contamination.

The molecular structure of compounds determines their physico-chemical properties, and therefore acts directly on their distribution between the various compartments of the marine environment. For the different PCB congeners, the number of chlorine atoms and their position in the molecule explain the selectivity of these processes. The adsorption to suspended particular matter and sediment depends on the hydrophobicity of chemicals, and then increases with the number of chlorine atoms. Broadly speaking,

bioaccumulation also increases with the number of chlorine atoms, but it is also influenced by their relative position in the molecule. The inheendance and spatial configuration of the molecule greatly influences processes involving chemical transformations of compounds like microbial degradation and metabolism. In some cases, these transformations enhance the toxicity of PCB.

For further studies on PCB in the marine environment, the quantification by congeners is highly recommended. About biological effects, coplanar compounds supposed to be the most hazardous, should be studied first. This information must be kept in mind when choosing the congeners to be measured in monitoring pollution programs, and also when defining regular decisions.

INTRODUCTION

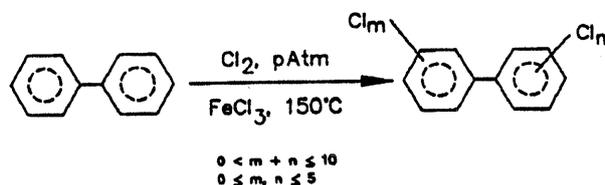
La perception du risque des produits chimiques dans l'environnement est souvent liée aux développements de l'outil analytique qui permet leur détermination ; les PCB en fournissent un des meilleurs exemples.

En effet, si Jensen a identifié, en 1966, les résidus de PCB dans les poissons et les oiseaux originaires de la Baltique, cela fut possible grâce à l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse et du détecteur à capture d'électrons. Ce détecteur, développé au début des années 60, est particulièrement sensible aux composés organochlorés. Ces travaux ont ouvert la voie à de nombreuses études sur les PCB et démontré leur omniprésence dans l'environnement. La chromatographie sur colonnes capillaires pour l'analyse des PCB, utilisée pour la première fois en 1974 par Schulte et Acker, a redonné un regain d'intérêt à ce type d'étude. L'augmentation de la résolution ainsi obtenue fournit une meilleure information sur la nature des PCB en permettant l'analyse par composé individuel. Cette approche par congénères du problème PCB est le fruit des efforts réalisés pour analyser ces composés. Elle répond également au souci d'approfondir les mécanismes de la contamination. Ce sont quelques uns de ces aspects qui seront abordés dans ce chapitre.

1. NATURE ET ANALYSE DES PCB

1.1. MODE DE PRODUCTION DES PCB

Les PCB sont produits par chloration du biphenyle en présence de chlorure ferrique selon la réaction :



La durée de cette synthèse, fixée en vue d'obtenir des produits conformes aux spécifications techniques, détermine leur composition (Brinkman et de Kok, 1980).

La réaction (1) peut théoriquement conduire à la formation de 209 congénères distincts désignés selon leur nomenclature systématique (tableau 1 : Ballschmiter et Zell, 1980). En raison du caractère orienté de la chloration du biphenyle et de contraintes stériques, tous les congénères ne sont pas formés. Les composés majoritaires dans les mélanges techniques possèdent les demi-structures (un des cycles aromatiques) substituées aux positions suivantes : 2,5- ; 2,4- ; 2,4,5- ; 2,3,4- et 2,3,4,5-.

La composition en congénères de diverses formulations commerciales de PCB est très documentée : Jensen et Sundström (1974), Albro *et al.* (1981), Bush *et al.* (1982), Duinker et Hillebrand (1983), Tuinstra et Traag, Schulte et Malisch (1983), Tanabe *et al.* (1985). Elle reste sujette à d'importantes variations selon les auteurs, et y compris selon les lots d'un même mélange technique.

1.2. ANALYSE DES PCB

Selon la nature du matériel étudié, l'analyse des PCB se fait suivant un protocole plus ou moins complexe comprenant plusieurs étapes : extraction des résidus, purification de l'extrait, séparation éventuelle en groupe de composés, analyse instrumentale par chromatographie en phase gazeuse, confirmation chimique.

L'utilisation de la chromatographie sur colonnes capillaires, réalisée pour la première fois par Schulte et Acker en 1974, constitue un progrès décisif pour l'analyse des PCB. Cette technique s'est considérablement développée au cours de la dernière décennie. Les meilleures séparations sont celles obtenues sur les colonnes en silice fondue à faible épaisseur de phase de type apolaire telle que SE 54 (Mullin *et al.*, 1984 ; Tuinstra *et al.*, 1985 ; Duinker *et al.*, 1988). La

Tableau 1 - Nomenclature systématique des PCB
(Ballschmiter et Zell, 1980).

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

quasi totalité des congénères peut être séparée dans ces conditions. Dans les cas de séparation délicate une seconde analyse sur une colonne sensiblement plus polaire (telle que CP Sil 19) est nécessaire pour confirmer l'identification des constituants. Tout récemment, Duinker *et al.* (1988) ont proposé l'utilisation de la chromatographie multidimensionnelle pour la résolution des doublets de congénères insuffisamment séparés.

L'identification de différents congénères est délicate en l'absence de composés de référence individuels, surtout dans le cas de congénères minoritaires. En 1971, les travaux de Sissons et Welti (1971) contribuent à cette tâche : par des mesures de leurs caractéristiques structurales, ils ont identifié les congénères dans les mélanges techniques et établi le postulat de l'additivité des indices de rétention des demi-structures. Dès lors, il est possible de prédire le comportement chromatographique des différents congénères et confirmer leur identification connaissant celui de quelques uns d'entre eux. Les règles structurales de la dégradation des PCB, établies en 1974 par Jensen et Sundstroem d'une part et Schulte et Acker d'autre part facilitent l'identification des congénères dans les extraits d'origine biologique. Le problème de l'identification des PCB est en principe résolu suite aux travaux de Mullin *et al.* (1984) qui, pour les 209 congénères, ont présenté leur mode de synthèse ainsi que leurs caractéristiques structurales et chromatographiques.

Le problème de la quantification des PCB s'est posé dès le début de l'utilisation des colonnes capillaires pour ce type d'analyses dans les matériaux d'origine marine. En effet, Duinker *et al.* (1980) ont montré que dans les produits provenant de l'environnement l'empreinte des PCB différait sensiblement selon la nature du prélèvement (notamment pour le matériel biologique en relation avec le niveau trophique). Dans ces conditions, ces auteurs ont préconisé une quantification des PCB par congénères. Par ce mode de quantification, les concentrations mesurées sont celles de constituants effectivement présents. Le résultat obtenu n'est pas entaché par une incerti-

tude imputable aux différences de composition entre l'échantillon et le mélange technique de référence.

L'absence de congénère à l'état pur et la difficulté d'assurer la qualité d'un nombre important de données ont freiné la généralisation de ce mode de quantification. La première difficulté peut être résolue en utilisant comme étalon des solutions de mélanges techniques dont la composition en congénères a été préalablement déterminée dans les mêmes conditions opératoires (Schulte et Malisch, 1983). La tendance actuelle est à la quantification pour un nombre limité de congénères, qui sont maintenant disponibles à l'état pur ou en solutions en teneur certifiée. Le problème concerne donc le choix des composés à quantifier en priorité, choix qui doit être effectué en fonction des objectifs de l'étude. Cette démarche est celle encouragée par plusieurs instances internationales (Groupe de Travail de Chimie Marine du Conseil International pour l'Exploration de la Mer, Groupe de Travail du Bureau Communautaire de Référence des Communautés Européennes).

2. DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT

2.1. EVOLUTION DU PROFIL DES PCB DANS L'ENVIRONNEMENT

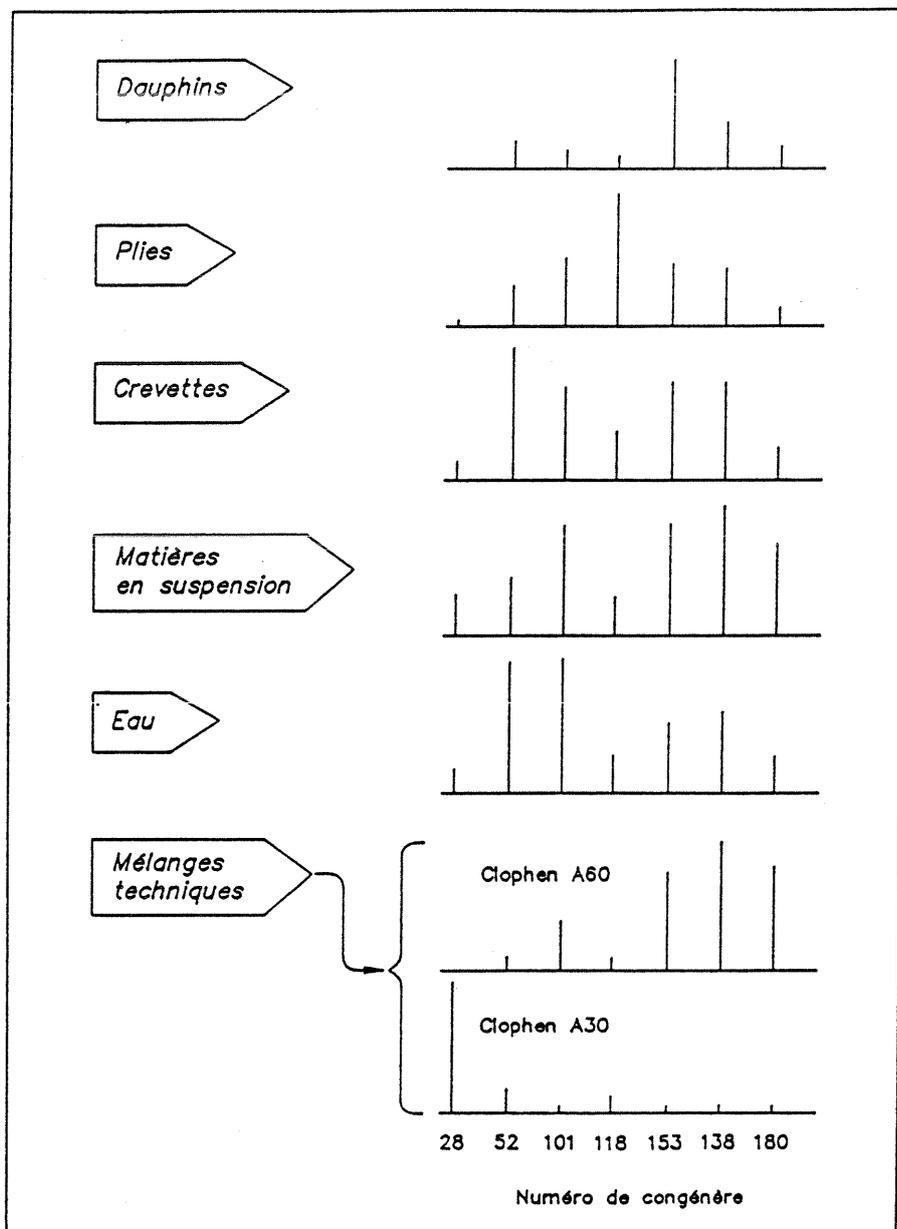
L'aspect biogéochimique des PCB dans l'environnement marin a fait l'objet de nombreux travaux revus au premier chapitre. L'approche par congénères permet de constater une évolution des profils de PCB selon la nature des matériaux étudiés.

Dans l'environnement marin, cette évolution apparaît de manière particulièrement évidente lorsqu'on observe les chromatogrammes de PCB réalisés à partir d'extraits de matériaux de différentes origines. La figure 1 présente d'une façon très simplifiée ces chromatogrammes en se limitant à sept congénères. Dans les produits étudiés,

les profils de PCB diffèrent notablement de ceux des mélanges techniques. Les composés faiblement chlorés prédominent dans l'eau alors que dans les matières en suspension (ou les sédi-

minent ; dans les plies, c'est un constituant intermédiaire (n° 101) qui est le plus important, alors que chez le dauphin le composé majoritaire (n° 153) est un composé connu pour sa grande

Figure 1 : Evolution des profils simplifiés des PCB selon les niveaux trophiques (d'après Duinker, 1983).



ments) ce sont les composés les plus chlorés qui sont majoritaires. Dans la matière vivante, le profil évolue encore de façon plus marquée : dans les crevettes, les composés faiblement chlorés (n° 52) et fortement chlorés (n° 138, 153) prédo-

persistance. Ces exemples illustrent le caractère sélectif de la distribution des congénères de PCB dans l'environnement en relation avec les processus d'apport, de transport et de transformations.

2.2. PROCESSUS CONTROLANT LA DISTRIBUTION DES PCB DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

Il est communément admis de représenter l'environnement marin comme un ensemble constitué de plusieurs compartiments : atmosphère, eau, matières en suspension, matière vivante. La distribution des contaminants résulte d'une succession d'échanges entre ces compartiments. Dans le cas de composés peu réactifs comme les PCB, ils peuvent être décrits par les lois physiques de partage entre phases.

2.2.1. ECHANGES EAU-ATMOSPHERE

La présence de PCB dans l'atmosphère a fait l'objet de relativement peu d'études et a fortiori la distribution des différents congénères. Tanabe *et al.* (1983) ont mesuré dans l'atmosphère de l'océan Antarctique des concentrations en PCB de l'ordre de 60 à 180 pg.m⁻³ avec un taux moyen de chlore de 45 %, et ont observé une représentation de l'ensemble des isomères.

A l'échelle macroscopique, la distribution des PCB dans l'atmosphère résulte de différents processus d'apport et d'élimination. Dans un milieu proche de l'état d'équilibre, le partage des constituants est régi par la loi de Henry :

$$K_{\text{air/eau}} = C_{\text{air}}/C_{\text{eau}} = H/RT$$

(R = Constante des gaz parfaits, T température thermodynamique, H constante de Henry.)

L'étude de Burkhard *et al.* (1985) consacrée à la détermination de la constante de la loi de Henry pour tous les congénères indique qu'elle ne varie pas systématiquement avec le nombre d'atomes de chlore dans la molécule. Il en résulte que la seule considération de la loi de partage ne permet pas d'établir une distribution sélective des congénères. Cette conclusion est à rapprocher du constat de la distribution relativement homogène

des isomères de PCB dans l'atmosphère établi par Tanabe *et al.* (1983).

2.2.2. ECHANGES EAU-MATIERES EN SUSPENSION ET EAU-SEDIMENT

La prédominance des congénères les plus chlorés parmi les PCB associés aux MES (matières en suspension) est bien documentée, notamment à la suite aux travaux de l'équipe de Duinker réalisés dans les estuaires des fleuves de la mer du Nord, cités dans des articles à caractère plus synthétique (Duinker *et al.*, 1984 ; Duinker, 1986). Les polluants hydrophobes s'absorbent facilement sur les solides selon la loi d'équilibre :

$$K_p = C_{\text{particulaire}}/C_{\text{Dissous}}$$

Le coefficient de partage K_p dépend du support solide (origine, nature, granulométrie, abondance de la fraction organique) et des contaminants. Le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) est la grandeur physique qui caractérise le mieux cette interaction. L'adsorption des PCB augmente avec le coefficient de partage octanol-eau, et donc avec le degré de chloration de la molécule conformément à une loi de la forme :

$$\log K_p = a \log K_{ow} + b \log f_{oc} + c$$

dans laquelle les coefficients a, b, c ont été déterminés expérimentalement pour divers composés chimiques. Le terme $\log f_{oc}$, dans lequel f_{oc} désigne la fraction en carbone organique du matériel solide, constitue une correction prenant en compte la nature du support adsorbant. La matière organique liée aux particules joue le rôle de «solvant» pour les composés adsorbés.

En étudiant le cheminement des PCB dans l'estuaire de l'Escaut, Van Zoest et Van Eck (1986) ont mesuré les concentrations des différents congénères dans l'eau et les matières en suspen-

sion leur permettant d'établir la loi de partage entre le dissous et le particulaire de la forme :

$$\log K_p = 0,66 K_{ow} + \log foc + 1,57$$

Il y aurait lieu de vérifier la validité d'une telle loi dans d'autres conditions du milieu. Il apparaît cependant qu'en zones turbides (MES > 20 mg/l), la part associée aux matières en suspension devient prépondérante sur la contamination véhiculée par l'eau. En d'autres termes, les PCB, contaminants persistants, peuvent constituer des marqueurs chimiques des matières en suspension d'origine fluviale. Parmi les paramètres susceptibles d'agir sur l'association MES-PCB à l'interface eau douce-eau marine, Farrington et Westall (1986) ont signalé la salinité. Une augmentation de salinité entraîne généralement une diminution de la solubilité des contaminants et devrait favoriser leur transfert du dissous vers le particulaire. Cet effet de la salinité sur la solubilité des différents congénères n'a pas été systématiquement étudié.

Le sédiment marin constitue un compartiment d'accumulation de contaminants chimiques très divers, a fortiori en zones littorales adjacentes à des régions urbanisées. Les travaux de Brownawell et Farrington (1986), consacrés à la distribution des différents congénères dans des carottes de sédiment, montrent une diminution des constituants les moins chlorés avec la profondeur. Ces auteurs attirent l'attention sur le rôle de l'eau interstitielle, riche en matière organique, dans la contamination du sédiment.

2.2.3 LA BIOACCUMULATION DES PCB

Cette caractéristique des PCB a souvent été mise en avant à propos des risques de ces composés dans l'environnement et a fait l'objet de nombreuses études.

C'est également à propos de la bioaccumulation qu'a été popularisée l'utilisation du coefficient

de partage octanol-eau (K_{ow}) comme caractéristique du comportement d'un contaminant. D'une façon générale, le facteur de concentration d'un composé varie comme le coefficient de partage octanol-eau.

La bioaccumulation résulte d'un ensemble de processus d'absorption, d'élimination et de transformation des contaminants qui sont propres aux couples organisme-contaminant. Il en résulte que les relations de la forme : $\log BCF = a \log K_{ow} + b$, liant le facteur de bioaccumulation potentiel au coefficient de partage octanol-eau, ne permettent qu'une estimation grossière des concentrations des PCB dans la matière vivante (ordre de grandeur près). Les exemples cités par Farrington et Westall (1986) montrent que les facteurs de concentration peuvent être très différents entre espèces, entre individus d'une même espèce, entre organes prélevés sur un même spécimen.

L'absorption est reconnue comme un processus peu sélectif vis-à-vis des congénères bioaccumulés à la différence de l'élimination (Bruggeman *et al.*, 1981 ; Niimi et Oliver, 1983). Tanabe *et al.* (1987) ont étudié les cinétiques d'absorption et d'élimination des différents congénères pour des bivalves, espèces pour lesquelles le métabolisme est très réduit. La vitesse d'épuration diminue avec l'augmentation du degré de chloration ($k_2 = C^o$ de vitesse d'épuration en jour⁻¹, $k_2 = -0,020 \log K_{ow} + 0,248$; coef. de corrélation $r = -0,71$ pour 26 composés). Ces auteurs ont toutefois observé, pour certains composés, des écarts à cette loi générale, pouvant indiquer un rôle possible de la position relative des atomes de chlore sur la molécule.

Shaw et Connell (1980, 1982) ont mis en évidence l'influence de la structure de la molécule dans le processus de la bioaccumulation. L'absorption et la redistribution tissulaire des contaminants chimiques peuvent être modifiées par des facteurs structuraux, tels que l'encombrement de la molécule, la polarité relative... Shaw et Connell (1984) ont introduit des termes correctifs au coefficient de partage octanol-eau qui

prennent en compte l'effet de la stéréochimie des molécules de PCB sur la bioaccumulation.

L'activité métabolique, variable selon la nature des congénères, introduit également une sélection parmi les PCB les plus accumulés. Ce processus qui met en jeu des transformations de contaminants n'est pas à proprement parlé un processus d'échanges de contaminants.

De façon schématique, pour être bioaccumulés, les congénères doivent satisfaire à plusieurs conditions :

- être présents dans le milieu,
- être potentiellement bioaccumulables c'est-à-dire avoir un coefficient de partage octanol-eau élevé.
- ne pas avoir une structure qui réduise ou empêche leur absorption, ou qui permette leur métabolisme.

Les congénères les plus bioaccumulés possèdent les cycles aromatiques substitués aux positions 2,5-, 2,4,5-. Le composé n° 153 (2,2',4,4',5,5') apparaît comme le composé majoritaire dans la matière vivante, et cela d'autant plus qu'on s'élève dans la pyramide alimentaire ou qu'on s'éloigne de sources ponctuelles de contamination.

2.3 PROPRIETES PHYSIQUES DETERMINANT LA DISTRIBUTION DES PCB DANS L'ENVIRONNEMENT

La distribution des différents congénères de PCB résulte des échanges entre les compartiments qui constituent l'environnement marin. Ces échanges peuvent être décrits par des modèles physico-chimiques simples, basés sur les lois à l'équilibre appliquées aux constituants purs. Il est donc important de connaître les propriétés physiques des différents congénères si on souhaite être en mesure de prévoir leur distribution.

Leifer *et al.* (1983) ont présenté une revue des différentes propriétés fondamentales de nombreux congénères.

Mackay *et al.* (1980) ont déterminé leur solubilité à partir de grandeurs structurales, comme la surface moléculaire et le point de fusion. Cette méthode de détermination permet le calcul de la solubilité pour la quasi totalité des composés. La solubilité et le coefficient de partage octanol-eau sont étroitement corrélés. On dispose ainsi d'une manière indirecte de détermination de la solubilité, car, cette grandeur (K_{ow}) peut être mesurée plus aisément par chromatographie liquide en phase inverse (Bruggeman *et al.* 1982 ; Rapaport et Eisenreich, 1984 ; Opperhuizen, 1987).

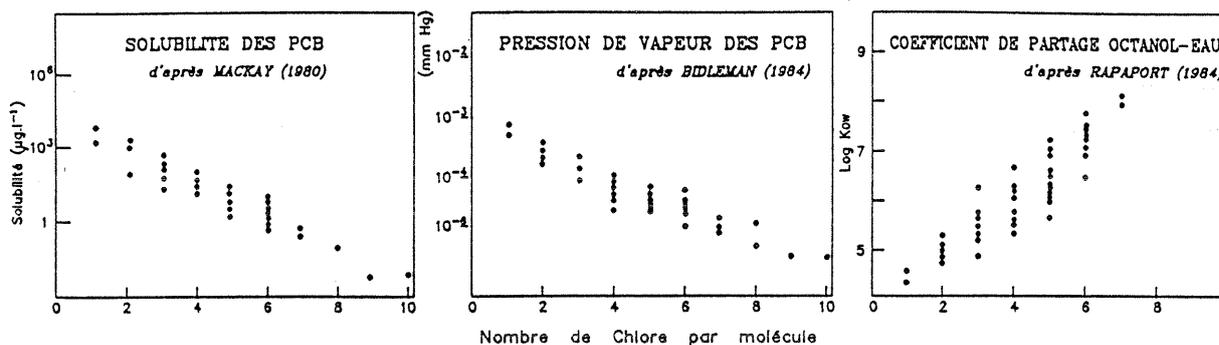
La tension de vapeur des différents congénères de PCB a été mesurée par plusieurs auteurs (Westcott *et al.*, 1981 ; Bidleman, 1984 ; Burkhard *et al.*, 1985). Cette grandeur physique est facilement déterminée par chromatographie en phase gazeuse sur une phase apolaire.

D'une manière générale, il apparaît (figure 2) :

- que les propriétés physiques des PCB varient sur un large domaine en relation avec le nombre de chlore,
- que dans un même groupe d'isomères, les grandeurs physiques peuvent s'écarter sensiblement de la valeur moyenne en relation avec les positions de substitutions (cet écart pouvant être supérieur à celui que produirait l'addition d'un atome de chlore),
- que ces propriétés fondamentales peuvent être déterminées à partir de leurs caractéristiques structurales ou expérimentalement par chromatographie.

Dans le cas de composés de structures voisines, ces observations doivent être interprétées avec précautions en raison de l'incertitude sur la détermination des propriétés. L'influence des conditions du milieu peut alors être significative (salinité, matière organique).

Figure 2 : Variation des grandeurs physiques selon le nombre de chlores par molécule.



3. TRANSFORMATION DANS L'ENVIRONNEMENT

L'importante utilisation des PCB dans l'industrie est en grande partie due à leur grande inertie chimique. Leifer (1983) a réévalué les réactions des PCB dans les conditions de l'environnement. Dans l'environnement marin, les processus majeurs mettant en jeu des transformations chimiques des PCB se rattachent à la biodégradation et au métabolisme.

3.1 DEGRADATION PAR LES MICROORGANISMES

Furukawa (1986) a présenté une synthèse sur la dégradation des PCB par les bactéries et les microorganismes. Il existe des souches capables de dégrader les PCB en dérivés oxydés, moins hydrophobes.

Les possibilités de dégradations des PCB restent limitées aux composés les moins chlorés (< 4 Cl par molécule). La prépondérance des PCB les plus chlorés dans les sédiments marins s'explique donc par leur caractère hydrophobe et l'absence de mécanismes de dégradation. Les conditions anaérobiques de ce milieu constituent également un frein à leur dégradation par les microorganismes.

En l'état actuel de nos connaissances, la biodégradation des PCB apparaît relativement limitée

dans l'environnement : Robert (1987) signale toutefois l'aptitude de certaines souches bactériennes à dégrader les PCB.

3.2 METABOLISME

L'empreinte des PCB dans les organismes marins évolue avec leur niveau trophique. On observe généralement l'élimination des composés les moins chlorés et de quelques composés parmi les plus chlorés (> 4 Cl par molécule). Ce sont les processus liés au métabolisme qui exercent cette sélection parmi les différents congénères.

La capacité de métaboliser, variable selon les organismes, augmente généralement avec le niveau trophique. Les PCB présents dans les prédateurs de rang élevé sont donc les plus persistants (Abarnou *et al.*, 1986). Conformément aux règles du métabolisme des PCB énoncées dès 1974 par Jensen et Sunström, il s'agit des composés possédant sur au moins un des noyaux aromatiques l'un des schémas de substitutions suivants : -2,5 ; -2,4,5 ; -2,3,4 ou -2,3,4,5. Les travaux de Boon et ses collaborateurs ont vérifié et précisé ces règles structurales du métabolisme des PCB chez les organismes marins (Boon *et al.*, 1988). mes de chlore dans la molécule augmente,

- il requiert la présence d'une paire d'atomes de carbone adjacents non substituée par le chlore,

- ces atomes de carbone adjacents non substitués doivent être de préférence en position méta-para,

- l'augmentation du nombre d'atomes de chlore en ortho réduit la vitesse du métabolisme.

Ces règles du métabolisme divisent les PCB en constituants plans et en composés ne pouvant atteindre une configuration plane. Seuls les congénères du premier groupe peuvent être métabolisés aisément.

4. EFFETS BIOLOGIQUES

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

Une évaluation systématique des effets sublétaux de la totalité des congénères sur quelques organismes marins apparaît irréaliste. Les mécanismes d'action de ces composés abordés sous l'angle des relations entre la structure des molécules et leur activité biologique (Goldstein, 1981 ; Safe *et al.*, 1985) permettent un classement des différents congénères selon leurs risques potentiels.

Les effets biologiques des PCB, le plus souvent observé expérimentalement chez les organismes supérieurs (mammifères) exposés à des formulations commerciales, sont communs à d'autres hydrocarbures aromatiques halogénés de structures chimiques voisines connues pour leur grande toxicité. La 2,3,7,8 tétrachlorodibenzodioxine*, souvent citée comme composé modèle de ce type d'action, est caractérisée par une configuration moléculaire plane (tableau 2).

Signalons que ces produits (PCDF, PCDD), par-

mi les plus dangereux qui existent, peuvent être présents à l'état de traces dans certaines formulations techniques (réactions parallèles dans la synthèse des PCB produisant des benzofuranes) ou à la suite de dégradations thermiques incontrôlées.

Les différents effets sublétaux observés pour ces composés sont corrélés avec leur faculté d'induire les systèmes enzymatiques (AAH-arylhydrocarbure hydroxylase) nécessaires à la dégradation des contaminants. Les composés inducteurs de telles activités enzymatiques selon le type de réponse de type PB ou 3MC, du nom des composés caractéristiques de chaque groupe (phénobarbital ou 3-méthyl-cholanthrene). Les composés du premier groupe, les plus communs, sont dits de structure globulaire par opposition à ceux du second groupe, de structure plane, pour lesquels les transformations métaboliques s'accompagnent d'une augmentation de toxicité.

Les mesures d'activité enzymatique de ces systèmes spécifiques, permettent une évaluation du potentiel toxique de ces composés (Safe *et al.*). Les formulations techniques de PCB, mélanges de congénères possédant différentes configurations moléculaires, manifestent les deux types de réponses en relation probable avec leur composition. Les congénères les plus toxiques présentent à des intensités différentes le même type d'activité enzymatique et d'effet que la 2,3,7,8-TCDD et, de plus, possèdent des configurations planes.

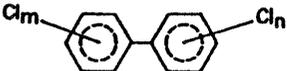
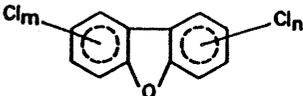
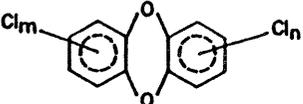
La substitution en para sur chacun des cycles aromatiques conditionne également la toxicité de ces composés. Les composés les plus toxiques satisfaisant ces conditions seraient les congénères n° 37 (3,4,4'), 77 (3,3',4,4'), 81 (3,4,4',5), 126 (3,3',4,4',5) et 169 (3,3',4,4',5,5').

L'addition d'un atome de chlore en position ortho dans la molécule, tout en lui conservant le schéma de substitution précédent, réduit le caractère plan de la molécule et diminue l'activité

* : 2,3,7,8 tétrachloro dibenzo-para-dioxine, composé communément appelé dioxine, rendue tristement célèbre par l'accident de Seveso en juillet 1976.

Tableau 2 : Structures chimiques et toxicité des PCB et d'autres composés organochlorés voisins.

(d'après Mc Connell et Mc Kinney cités par Goldstein 1980).

Classe des composés	Structure chimique	Toxicité		
		Composé le plus actif	LD 50-30* (cobaye)	Activité relative**
PCN Polychloronaphtalènes		2367 TCN	> 11,3 (> 3 200 µg/kg)	0,00053
PCB Polychlorobiphényles	 209 congénères	3,3',4,4' (CB n° 77)	1 - 3 (300 - 1000 µg/kg)	0,006 - 0,002
		3,3',4,4',5,5' (CB n° 169)	1,39 (# 500 µg/kg)	0,0043
		2,3,3',4,4',5,5' (CB n° 189)	> 7,65	0,0008
PCDF Polychlorodibenzofuranes	 135 congénères	2,3,7,8 TCDF	0,023 (# 7 µg/kg)	0,26
		2,2',4,4',5,5' (CB n° 153)	> 27,9	0,0002
PCDD Polychlorodibenzodioxines	 75 congénères	2,3,7,8 TCDD	0,006 (# 2 µg/kg)	1

* LD 50-30 : Dose létale 50 en µmol/kg poids corporel pour le cobaye exposé durant 30 jours.

** Activité relative par rapport au composé le plus actif : 2,3,7,8 TCDD

enzymatique ; ainsi la toxicité s'en trouverait amoindrie. Parmi ce groupe de composés, les PCB n°105 (2,3,3',4,4'), 118 (2,3',4,4',5) et 156 (2,3,3',4,4',5) manifestent des signes de toxicité. La présence de deux atomes de chlore en position ortho de la molécule ne leur permet pas d'atteindre une con-figuration plane et devrait annuler des activités toxiques. Toutefois, dans ce groupe, les composés n° 128 (2,2',3,3',4,4') et 138 (2,2',3,4,4',5') présentent une activité biochimique.

Ces résultats à caractère fondamental fournissent quelques éléments de discussion importants en ce qui concerne les effets des PCB dans l'environnement marin.

Il est généralement admis que la plupart des organismes marins sont capables d'activer les enzymes nécessaires à la dégradation des contaminants hydrophobes (Boon *et al.*, 1986). Dans certains cas, ces transformations *in vivo* produisent une augmentation de la toxicité des composés se manifestant par différents effets. Pour les organismes marins, ces effets mériteraient d'être précisés pour un nombre limité de composés parmi lesquels, en priorité, ceux qui ont été mentionnés comme activateurs des systèmes enzymatiques c'est-à-dire les composés ayant une structure plane.

Ces informations doivent être réévaluées dans les conditions de l'environnement en prenant en compte le critère d'exposition. C'est ainsi que parmi les composés présumés les plus dangereux, les composés n° 169, 126 et 81 sont à éliminer puisqu'il sont absents des formulations commerciales. Les composés 37 et 77, présents dans les mélanges techniques, sont rapidement métabolisés. C'est aussi le cas, à un degré moindre, pour les congénères n° 105, 118 et 156. Par contre, les composés n° 128 et 138, a priori moins toxiques sur la base de considérations de structures, ont toutefois été signalés comme étant toxiques. Il s'agit de composés importants dans les formulations commerciales, notamment le n° 138 qui devient prédominant dans l'environnement.

C'est là tout le problème de l'évaluation des risques des produits chimiques dans l'environnement.

De plus, les PCB, caractéristiques de pollutions chroniques du milieu marin, agissent en même temps que de nombreuses autres substances susceptibles de créer des effets de synergie. Dans ce cas, les PCB pourraient être considérés comme des composés indicateurs de pollution chimique d'origine urbaine et industrielle.

5. CHOIX DES CONGENERES A ANALYSER EN PRIORITE DANS L'ENVIRONNEMENT

L'état actuel des techniques analytiques et celui des connaissances des processus de la contamination des PCB dans l'environnement justifient leur quantification par composés individuels (Duinker *et al.* 1980, Duinker et Hillebrand 1983). Toutefois, compte tenu de l'impossibilité de quantifier la totalité des congénères de façon satisfaisante, une meilleure approche consiste à choisir un nombre restreint de constituants. C'est dans cette voie que les efforts de groupes de travail internationaux se sont orientés, notamment dès 1982 le Bureau Communautaire de Référence des Communautés Européennes et depuis 1984 le Groupe Chimie du Conseil International pour l'Exploration de la Mer.

Le choix des congénères à analyser en priorité doit en tout premier lieu être fait en fonction des objectifs de l'étude réclamant ces analyses. Il sera très différents selon qu'il s'agit par exemple de l'identification de résidus après une fuite de mélanges techniques de PCB ou à l'opposé d'une étude sur les relations entre la structure chimique et la toxicité de ces composés. Nous nous plaçons ici dans le contexte de la surveillance de la contamination dans l'environnement marin au sens large. Pour les PCB cela signifie des niveaux faibles, ainsi qu'une contamination diffuse et non sélective vis à vis des différents constituants.

La liste des congénères à prendre en compte (tableau 2) est établie selon les critères classiques de présence et d'effets (Jones 1988, Duinker *et al.* 1988).

1. Leur présence dans les mélanges techniques constitue un premier élément de sélection

des congénères. Parmi les 209 constituants théoriquement possibles, environ 120 seulement sont produits au cours de la synthèse des PCB. En raison du caractère orienté de cette réaction et de contraintes stériques certains schémas de substitution sont faiblement représentés ; c'est la cas des demies structures 2, 6- : 3, 5- ; 2, 3, 5- ou 2, 4, 6-. Les congénères majoritaires possèdent sur au moins un des cycles aromatiques les substitutions du type 2, 5- ; 2, 3- ; 3, 4- ; 2, 4, 5- ; 2, 3, 4- ; 2, 3, 4, 5.

2. Le second critère du choix est celui de l'importance de ces constituants dans les produits de l'environnement. Dans l'eau les constituants les plus présents sont majoritaires dans les formulations techniques, avec toutefois une relative importance des constituants les moins chlorés plus solubles (Duinker *et al.* 1988). L'adsorption au matériel particulaire favorise la présence de composés les plus hydrophobes : ce sont les congénères les plus chlorés qui, de plus, résistent à la dégradation bactérienne. Dans la matière vivante, d'une façon générale ce sont les constituants les plus chlorés et les plus difficilement métabolisés qui prédominent.

3. La toxicité fournit un troisième argument de poids pour définir les congénères à quantifier prioritairement. La nature des systèmes enzymatiques qu'ils activent, de type 3-MC ou PB, entraînent des effets biochimiques et toxiques distincts (Goldstein 1980). Dans le cas des congénères du premier groupe, la condition de coplanarité de la molécule impose des conditions de structure. Les constituants les plus toxiques possèdent les schémas des substitution en 3, 3', 4, 4'. Pour les composés du groupe PB les relations entre structure et activité ne sont pas aussi explicites : quelques congénères parmi les plus chlorés présentent des activités toxiques.

L'ensemble de ces critères permet de constituer à partir des 209 congénères initiaux, une liste de moins d'une cinquantaine de composés. C'est dans cette liste qu'il faudra sélectionner les congénères à étudier en priorité. (priorité de rang 4) Notons que les listes plus restreintes préconisées

par le BCR-CEE (Rang 1 : N° 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), le CIEM (Rang 2 : N° 18, 28, 31, 44, 49, 52, 66, 95, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 187) ou la Commission Océanographique Internationale (Rang 3 : N° 18, 26, 44, 49, 52, 101, 118, 128, 138, 149, 151, 170, 180, 183, 187, 194) prennent en compte ces composés. Des conditions analytiques (séparation délicate, nécessité de décrire toute la gamme des isomères,...) peut aussi conduire à des adaptations de ce choix. (Duinker, 1988).

6. CONCLUSION

Le développement des techniques chromatographiques en phase vapeur sur colonnes capillaires permet actuellement de façon routinière la résolution de la quasi-totalité des constituants des mélanges de PCB. La quantification des PCB par congénères se traduit par une amélioration de la qualité des résultats (optimisation de la technique) et de l'information obtenue nécessaire à une meilleure compréhension du devenir et des effets de ces contaminants. Il est donc maintenant préconisé, pour les études à venir, une quantification des PCB par congénères.

Dans l'environnement marin, les composés non ioniques présents à l'état de traces se comportent individuellement comme des constituants purs. Leur transport et leur distribution dans les différents compartiments de l'environnement marin résultent de processus physiques et chimiques élémentaires. Pour les PCB, ces échanges entre phases ont un caractère sélectif, en relation avec leurs propriétés physiques fondamentales (solubilité, pression de vapeur et coefficient de partage octanol-eau). C'est le nombre et, à un degré moindre, la position relative des atomes de chlore dans la molécule qui déterminent ces propriétés. Inversement, on devrait être en mesure de prévoir la distribution relative de ces congénères à partir de leurs propriétés fondamentales. La détermination de ces grandeurs physiques devrait être encouragée surtout pour les congénères les plus hydrophobes. De plus, les conditions du milieu

Tableau 3 : Classification des congénères à étudier en priorité

L'importance, des différents congénères dans les mélanges techniques est basée sur les travaux de Duinker et Hillebrand (1983 a) : + congénères identifiés, ++ congénères présents à plus de 0, 1 %, +++ à plus de 1 %, ++++ à plus de 5 %.

Dans la colonne «présence dans l'environnement» on trouve par ordre d'importance les congénères les plus souvent signalés dans l'eau, les poissons plats, les mammifères marins (Duinker et Hillebrand, 1983 b) et les sédiments marins (Kerkhoff *et al.* 1982).

La critère de toxicité prend en compte l'importance de l'activité enzymatique et la nature des systèmes mis en jeu : 3-MC ou PB (voir texte).

N°	MELANGES TECHNIQUES				PRESENCE ds ENVIRONNEMENT				TOXICITE		RANG
	A30	A40	A50	A60	EAU	SED.	POIS.	M.M.	3MC	PB	
4	+++										
5	++++	++++									
7	++										
8	+++										
9	++										
10	+++										
15	++++	++							+		4
18	++++	+++			++++						2
19	+++										
21	+++	++									
24	++										
26	+++	++									3
28	++++	+++			+++		++		+		1
31	++++	++	+		+++		+		+		2
33	+++	++							+		
37	+++	+++							++		4
40	++	+++	++							+	
41	+++	+++	++								
42	++	+++	++								
44	+++	++++	+++		++	++	+++	+			2
46	++	+++									
47	++	++	+			++			+		
49	+++	+++	+++		++	++	+++	++			2
52	+++	++++	++++	+++	+++	+++	++++	+++			1
53	++	++									
54										+	
60	+++	+++	+++	++							
61	++	+++	++				++				
66	++	++++	++			+++					2
67	++	++									
70		+++	+++				++			+	4
74											
75	++	+++	++						++	4	
77	++	++	+++					++++		4	
80	+++	+++	+++								
81									+++		
82	++	++	+++	+							
83	++	++	++								
84	++	+++	+++	++			++				
86	++	++	+++	++							
87	++	+++	+++	++		+				+	4
88	++	++	++	+							
90	++	+++	+++	++							
92			+++	++			+				

Tableau 3 (suite)

N°	MELANGES TECHNIQUES				PRESENCE ds ENVIRONNEMENT				TOXICITE		RANG
	A30	A40	A50	A60	EAU	SED.	POIS.	M.M.	3MC	PB	
95	++	++	+++	+++		+++	++				2
97	++	++	+++	++		+					
98			+++	++							
99	++	+++	+++	++			+				
101	++	+++	++++	+++	+++	+++	+++	+++			1
105	++	+++	++	++			+		++		4
110	+++	+++	++++	+++			+++				
114									++		4
116	++	+++	+++	++							
118	+++	++++	++++	++	++		+++	+++			1
120	++	+++	+++				+				
123									++		
126								++	+++		4
128			+++	+++	++	+	+		+	++	3
129			++	+++							
132	++	++	+++	+++			++				
133										++	
136	++	++	++	+++					+		4
137									+		4
138	++	++	+++	++++	++++	++++	++++	++++	+		1
141		++	+++		++	+					
149	++	++	+++	++++	+++	+++	++	++++			2
151	+	+	++	+++	++	++	++				3
153	++	++	+++	++++	++++	+++	++++	++++		++	1
155										+	
156			++	++					++		4
158									+		
166									+		
167			+	+							
169									++++		4
170			++	+++	++	++	++		+		2
172			++	+++			++	+			
174			++	+++			+	+++			
177			++	+++			++	+++			
179			++	++							
180	++	++	++++	++++	+++	++++	+++	+++			1
183			++	++	++	++	+	+++			3
187	+	+	+++	+++			++				2
189			++	+					+		4
193			+	++							
194			+++	+++	++			++	+	+	3
196				+++							
197				+							
200			+	++							
201				+++	++	++		+++			
202				++							
206				+				+			
209				+				+		+	4

peuvent partiellement modifier les échanges de composés entre l'eau, les sédiments et les organismes vivants.

Sur les effets toxiques des différents congénères pour les organismes marins, nos connaissances sont très limitées. Il apparaît que l'activation d'enzymes spécifiques, nécessaires au métabolisme des PCB, caractérise certains composés et est précurseur d'effets biologiques. Les congénères aux configurations planes satisfont aux conditions structurales du métabolisme et de la toxicité. C'est en premier lieu sur ces composés potentiellement toxiques que l'effort de recherche devrait porter pour préciser la nature et l'intensité de leurs effets biologiques pour des organismes marins les plus sensibles ; il s'agit des congénères n° 77, 126 et 169. Un nombre limité de composés, signalé comme présentant des signes de toxicité, devrait également être étudié parce qu'ils sont des constituants majoritaires de l'environnement : ce sont les composés n° 138, 118 et 105. Ce dernier point devrait être clarifié. Il y a en effet incompatibilité entre ces deux processus, la bioaccumulation étant une caractéristique des composés persistants, alors que la toxicité apparaît comme le résultat d'une interaction de nature chimique entre ces composés et ceux de la matière vivante.

En matière d'études de pollution, le choix des congénères à étudier prioritairement devra prendre en compte ces différents aspects. Le choix des composés sera fonction des objectifs de ces études et de la matrice concernée (Duinker *et al.*, 1988 ; Jones, 1988). De plus, dans le cas où il y a échanges des données, il devra faire l'objet d'un consensus sur la base de critères : compatibilité analytique, niveau de présence dans l'environnement, toxicité.

Du point de vue de la réglementation, la situation apparaît plus complexe. Certains pays se sont engagés, tout au moins temporairement, vers l'adoption de critères de qualité sur la base de congénères directement déduits de ceux proposés en termes d'équivalent de mélanges techniques (Tuinstra *et al.*, 1983). Une autre démarche pourrait consister à établir des directives de qualité par rapport à un petit nombre de congénères choisis en fonction d'objectifs plus clairement identifiés. Cela peut être par exemple celui de la protection de la qualité du milieu et on s'intéressera aux congénères présumés les plus toxiques. Dans les cas d'objectifs visant à protéger le consommateur, il y aura lieu de rechercher les congénères les plus bioaccumulés qui témoignent de l'exposition des organismes aux contaminants chimiques sans pour autant avoir une connaissance précise des effets.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

1. CONCLUSION

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des produits chimiques de synthèse, d'une remarquable stabilité, ce qui explique leur persistance exceptionnelle dans l'environnement. Leur production commerciale a débuté aux Etats-Unis en 1929 et ce n'est qu'en 1966 que leur présence dans l'environnement a été reconnue pour la première fois. Malgré les premières réglementations mises en place durant les années 70 pour limiter les usages, et par conséquent la dispersion, les études ont montré que la contamination de l'environnement se situe à une échelle mondiale.

La production mondiale cumulée est évaluée à 1 200 000 tonnes. La quantité totale des PCB dispersée dans l'environnement, aussi bien terrestre qu'océanique, est évaluée à environ 30 % de la production mondiale. Les études biogéochimiques ont permis de préciser les mécanismes d'échanges aux différents interfaces eau/atmosphère, eau/sédiment, transfert biologique et d'évaluer leur répartition dans l'environnement. L'essentiel des PCB dispersés se retrouve dans le milieu océanique (98 %), principalement dans la masse d'eau (61 %), ce qui reflète l'importance des apports atmosphériques à l'échelle mondiale, et dans les sédiments côtiers (35 %), ce qui traduit l'effet conjoint des apports contaminants telluriques et des processus d'adsorption sur les matières en suspension et de sédimentation en zones littorales. Le caractère lipophile des PCB se manifeste par une très forte capacité de bioaccumulation dans les organismes aquatiques vivant dans les zones contaminées.

La présence rémanente de ces produits dans l'environnement a motivé un très grand nombre d'études et il est possible de constater sur une

décennie l'influence des mesures réglementaires prises pour limiter la dispersion des PCB. Entre les années 70 et les années 80, les travaux répétés en Méditerranée, en Scandinavie et sur la côte pacifique des Etats-Unis permettent d'observer une diminution des niveaux de contamination d'un facteur variable entre 2 et 15, dans des échantillons aussi divers que l'eau, les matières en suspension, le plancton, les mollusques et les poissons.

En France, la production des PCB a commencé en 1945 et elle est estimée à environ 10 % de la production mondiale, soit sensiblement 120 000 tonnes. La dernière réglementation adoptée en 1987 (cf. annexe) interdit à présent l'usage des PCB dans les appareils neufs mis en service. Les appareils anciens restent soumis aux précédentes réglementations. Selon les estimations basées sur le parc d'appareils électriques, la quantité totale de PCB toujours utilisée sur le territoire national se situe entre 50 000 et 60 000 tonnes, soit 40 à 50 % de la production nationale.

Les apports contaminants telluriques vers le milieu marin du littoral français se situent, pour l'ensemble des quatre grands fleuves, dans une fourchette de 900 à 1200 kg.an⁻¹. Les apports atmosphériques, estimés à partir d'un très faible nombre de données existantes, pour une bande de 10 km de large seraient du même ordre de grandeur.

La contamination de l'environnement marin côtier est très variable. Les zones les moins touchées se situent en Manche occidentale et en Méditerranée sur le littoral est de la Corse. La zone la plus contaminée est constituée par l'ensemble estuaire et baie de la Seine. Des trois grands estuaires de la Manche et de l'Atlantique, l'estuaire de la Seine est sensiblement quatre fois plus contaminé que celui de la Loire et neuf fois plus que la Gironde.

Du fait de leur caractère lipophile, les PCB sont fortement accumulés par les organismes aquatiques, à des concentrations très supérieures à celles où ils se trouvent dans le milieu marin. Chez les prédateurs de niveau trophique élevé, le facteur de bioconcentration peut atteindre 10^8 .

La bioaccumulation résulte d'un ensemble de processus d'absorption et d'élimination des contaminants par les organismes vivants. Le rôle joué par les lipides dans les processus de bioaccumulation des PCB est essentiel, aussi bien pour le stockage des PCB dans les tissus biologiques que pour leur transport à l'intérieur de l'organisme. Les variations de la teneur en lipides, en rapport avec le cycle physiologique d'une espèce, influencent la mobilité des PCB et par conséquent vont jouer sur les niveaux de concentrations et conditionner d'éventuelles actions toxiques.

L'absorption des PCB est un phénomène rapide et peu sélectif vis-à-vis des congénères accumulés, c'est-à-dire peu affecté par le nombre et la position relative des atomes de chlore sur la molécule biphényle. Ceci n'est pas le cas pour le processus d'élimination. La vitesse d'épuration diminue avec l'augmentation du degré de chloration des PCB. L'effet de la stéréochimie de PCB, tels que l'encombrement de la molécule, la polarité relative, etc ... peut également jouer un rôle dans le processus de bioaccumulation de ce type de contaminants organiques.

Le métabolisme des PCB se traduit par la transformation de certains d'entre eux en composés plus polaires afin de faciliter leur élimination de l'organisme. Ce sont le plus souvent des réactions d'oxydation qui ont lieu au niveau du foie, mettant en jeu des systèmes enzymatiques complexes, les enzymes oxydases à fonctions mixtes (MFO). Le métabolisme des PCB diminue lorsque le nombre d'atomes de chlore par molécule augmente. Le métabolisme est aussi influencé par la stéréochimie de la molécule et varie selon les organismes vivants. Ce sont chez les oiseaux et les mammifères que ce métabolisme est le plus important. Pour les organismes aquatiques, invertébrés et poissons, il est limité aux congénères les moins chlorés.

La modélisation du processus de bioaccumulation fait appel au modèle thermodynamique qui utilise le coefficient de partage octanol/eau pour définir la capacité de bioconcentration des PCB entre un organisme aquatique et l'eau. Ce modèle simple permet effectivement de calculer l'ordre de grandeur des concentrations de PCB dans un organisme à partir de mesures réalisées dans l'eau. Le modèle dynamique du transfert des PCB le long de la chaîne alimentaire constitue une deuxième approche plus complexe privilégiant la connaissance des relations trophiques entre les espèces. Ces deux modèles présentent deux manières d'approcher les problèmes en matière de pollution chimique, l'un basant l'hypothèse de travail sur un équilibre du contaminant entre l'organisme aquatique et l'eau, le second sur le transfert du contaminant par la voie alimentaire. L'utilisation des deux modèles conduisent parfois à des résultats contradictoires.

Dans le début des années 70, les responsables de la santé publique aux Etats-Unis (FDA) mettaient en évidence que la principale source alimentaire des PCB pour l'homme provenaient des poissons. Une corrélation était ainsi démontrée entre la teneur de PCB dans le sang et la consommation de poissons en provenance du lac Michigan. En France, les concentrations des PCB dans les moules de l'estuaire de la Seine sont voisines de $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ (poids humide), soit un niveau proche de la concentration maximale admissible pour les produits comestibles fixées en France à $2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$.

La toxicité des PCB induite par les processus de bioaccumulation et par le transport trophique jusqu'à l'homme n'est donc pas exclue. Par ailleurs, il convient de se demander si les concentrations observées dans le milieu marin sont susceptibles de provoquer des perturbations physiologiques chez les organismes vivants ou dans l'écosystème dont ils font partie. La démonstration d'une relation causale entre les effets et les teneurs de PCB observées «*in situ*» n'est pas aisée, ne serait-ce que par le fait que la présence de PCB dans l'environnement s'accompagne généralement d'autres contaminants chimiques, hydrocarbures, métaux toxiques, l'ensemble traduisant les

pollutions à caractère chronique liées aux activités industrielles et urbaines. Toutefois, des arguments en faveur de l'existence de relations de ce type existent au travers des études des effets létaux et sublétaux des PCB.

Les concentrations létales de PCB ont été étudiées en laboratoire, à partir de mélanges commerciaux. Les résultats varient dans la gamme de quelques microgrammes à plusieurs dizaines de microgrammes par litre, teneurs très éloignées des niveaux de contamination réellement observés dans les milieux aquatiques. Deux points méritent pourtant d'être relevés, d'une part les valeurs de DL50 s'abaissent considérablement avec la durée de l'expérimentation, ce qui traduit l'influence de la durée d'exposition dans l'expression de la toxicité d'une substance chimique, d'autre part pour quelques espèces phytoplanctoniques et pour les stades larvaires de certains invertébrés marins et poissons, les concentrations létales sont observées entre 100 et 300 ng.l⁻¹, concentrations qui cette fois sont proches de celles observées dans des milieux aquatiques fortement contaminés par les PCB et que l'on retrouve dans certaines zones d'estuaires du littoral français, notamment celui de la Seine.

Si les mortalités ne sont donc pas exclues suite par exemple à un rejet accidentel de PCB, la rémanence de ces composés dans l'environnement implique que l'étude de leur impact sur les biocénoses passe essentiellement par l'évaluation des effets sublétaux. Les travaux les plus nombreux concernent les effets des PCB, d'une part sur la reproduction et la croissance d'espèces aquatiques, d'autre part sur le système enzymatique hépatique. L'une des démonstrations les plus concluantes a trait à la relation enregistrée entre l'absorption de nourriture contaminée par les PCB et la baisse du taux de reproduction des phoques en mer des Wadden, aux Pays-Bas, se traduisant par une diminution rapide de la population. L'induction des systèmes enzymatiques monooxygénases cytochrome P 450 par les PCB a été démontré sur plusieurs espèces de poissons. L'aug-

mentation anormale de ces enzymes provoque une perturbation du métabolisme des hormones sexuelles et une transformation de certains polluants toxiques en métabolites de nature cancérigène. La nature et le taux de l'induction enzymatique dépendent du degré de chloration des PCB, de la structure stéréochimique de la molécule, par conséquent de la nature des congénères impliqués. La mesure des enzymes monooxygénases à fonction multiples (MFO), traceurs biochimiques d'un processus de détoxification présente par ailleurs un grand intérêt comme paramètre pour une surveillance des effets biologiques des contaminants dans le milieu naturel.

2. RECOMMANDATIONS

A l'heure actuelle, la réglementation française interdit l'usage des PCB dans les nouveaux appareils mis en service. Malgré tout, les risques de contamination de l'environnement persistent puisque environ 50.000 tonnes restent utilisés sur le territoire national. La loi oblige la destruction des huiles de PCB et la décontamination des appareils ayant contenu ces huiles. Cette politique d'élimination est prévue sur une vingtaine d'années. Le coût élevé de destruction des PCB peut inciter des propriétaires peu scrupuleux à diluer des huiles de PCB usagées dans des citernes d'huiles ordinaires ou de les dissimuler clandestinement sur des lieux de décharge. De telles pratiques relevées à plusieurs reprises dans la presse, risquent d'aboutir à une recrudescence de la contamination du milieu aquatique terrestre et par extension celle du milieu marin côtier. Ainsi, malgré une politique d'interdiction d'utilisation des PCB et une volonté de destruction des stocks usagés, les risques de contamination de l'environnement demeurent. Il convient par conséquent de ne pas abandonner, pour ce type de contaminants, les études et les travaux de surveillance des milieux aquatiques durant la prochaine décennie. Plusieurs recommandations peuvent aider à orienter prioritairement les travaux à venir.

1 - Les apports contaminants de PCB vers le milieu marin ont été estimés sur une base de données trop fragmentaire, que ce soit pour les apports telluri-

ques par les grands fleuves (influence des crues non prise en compte) que pour les apports atmosphériques (insuffisance du nombre d'observations). Des travaux sur ce thème sont nécessaires pour confirmer ou infirmer les chiffres avancés dans le cadre de cette monographie.

2 - Les travaux de surveillance permettent de bien cerner les niveaux de contamination du littoral français, aussi bien dans les principaux compartiments clés de l'environnement marin (eau/sédiment/biota) que pour permettre une comparaison entre les différentes zones littorales. Cette stratégie de surveillance, notamment celle pratiquée dans le cadre du Réseau National d'Observation, semble par conséquent suffisamment bien adaptée pour l'objectif recherché et ne devrait pas être inutilement modifiée.

3 - L'estuaire et la baie de Seine constituent l'ensemble côtier le plus fortement contaminé par les PCB. Cette zone littorale devrait être retenue prioritairement pour une étude pilote du devenir et des effets des PCB en milieu marin.

4 - Le rôle des lipides dans les processus de bioaccumulation des PCB et de leur stockage et mobilité dans les organismes aquatiques a été souligné. Les niveaux de contamination des PCB

dans le matériel biologique devraient être exprimés non seulement par rapport au poids des organismes analysés (poids sec ou poids frais) mais également par rapport à la quantité de lipides extraits, ceci afin d'atténuer les variabilités à caractère biologique inter espèces et les variabilités temporelles chez une même espèce liées à son cycle physiologique.

5 - La mesure des effets des PCB dans le milieu naturel doit privilégier les approches physiologiques et les approches biochimiques (induction enzymatique, etc ...). De tels travaux peuvent représenter un grand intérêt pour la surveillance des effets biologiques des contaminants dans les milieux aquatiques.

6 - Les conclusions de nombreux travaux soulignent l'influence du degré de chloration et de la structure stéréochimique des molécules de PCB vis-à-vis des processus de distribution, de transformation et de toxicité dans les milieux aquatiques. Par ailleurs, l'adoption par les Pays-Bas de critères de qualité établis sur la base de congénères, montrent la nécessité d'exprimer les résultats non seulement en termes de PCB totaux exprimés par rapport à des équivalents techniques mais également d'une manière plus détaillée par rapport à certains congénères sélectionnés.

BIBLIOGRAPHIE

AVANT-PROPOS

- DOCUMENTATION FRANCAISE, 1974. *La pollution par les composés organochlorés*. Monographies Scientifiques sur les Polluants Chimiques. Documentation Française : 144 p.
- DUINKER, J.C. et BOON, J.P. 1986. PCB congeners in the marine environment. A review. In "*Organic Micropolluants in the Aquatic Environnement*". D. Reidel Publ. Compagny : 87-205.
- EPA, 1983. *Environmental transport and transformation of polychlorinated biphenyls*. EPA 560/5-83-025, Washington D.C.
- ENSP, 1988. Les PCB. Usages. Produits de dégradation. Prévention des Risques. Recueil des actes de Journées Nationales d'Information, 4 et 5 février 1987, Rennes. Ecoles Nationales de la Santé Publique, Rennes : 245 p.
- HUTZINGER, O., SAFE, S. et ZITKO, V., 1974. *The chemistry of PCB's*. CRC Press, Cleveland, Ohio : 269 p.
- KIMBROUGH, R.D. 1974. The toxicity of polychlorinated polycyclic compounds and related compounds. *Cri. Rev. Toxicol.*, 2 : 445-498.
- NAS, 1979. *Polychlorinated biphenyls*. National Academy of Sciences. Washington D.C. : 182 p.
- OCDE, 1973. *Les diphényles polychlorés, leur utilisation et leur contrôle*. OCDE, Paris : 46 p.
- OCDE, 1979. *Rapport de l'OCDE au sujet de la protection de l'environnement par le contrôle des diphényles polychlorés*. OCDE, Paris : 41 p.
- OCDE, 1982. *Rapport sur la mise en application par les pays membres de la décision du conseil sur la protection de l'environnement par le contrôle des diphényles polychlorés*. OCDE, Paris : 122 p.
- OMS, 1973. *Risques pour la santé et effets écologiques de la persistance de certaines substances dans l'environnement - les diphényles polychlorés*. Rapport d'un groupe de travail. Organisation Mondiale de la Santé, Bureau Régional de l'Europe, EURO, 3019 (2).
- OMS, 1978. *Critères d'hygiène de l'environnement*. Polychlorobiphényles et polychloroterphényles. Organisation Mondiale de la Santé, Genève : 93 p.

- PEARSON, C.R. 1982. Halogenated aromatics. In : "*The Handbook of Environmental Chemistry*", vol. 3, part B, Anthropogenic Compounds. Hutzinger O. ed., Springer-Verlag : 89-116.
- ROBERTS, J.R., RODGERS, D.W., BAILEY, J.R. et RORKE, M.A. 1979. *Polychlorobiphényles : critères biologiques pour évaluer leurs effets sur l'état de l'environnement*. Conseil National de Recherches au Canada, CNRC n° 16078, Ottawa : 208 p.
- WAID, J.S. 1986a. *PCBs and the Environment*. Vol. I. CRC Press, Boca Raton, Florida : 228 p.
- WAID, J.S. 1986b. *PCBs and the Environment*. Vol II. CRC Press, Boca Raton, Florida : 191 p.
- WAID, J.S. 1987. *PCBs and the Environment*. Vol III. CRC Press, Boca Raton, Florida : 272 p.

INTRODUCTION

- BLETCHLY, J.D. 1984. Polychlorinated biphenyls. Production, current use and possible rates of future disposal in OECD member countries. In : "*Proceedings of PCB-seminar*". Barros MC., Könemann H. & Wisser R., eds. Ministry of Housing, Physical Planning and Environment, The Netherlands : 343-372.
- JENSEN, S. 1986. Report of a new chemical hazard. *New Scientist*, 32 : 612.
- UMEDA, G. 1972. PCB poisoning in Japan. *Ambio*, 1 : 132-134.

CHAPITRE I

- ABARNOU, A., ROBINEAU, D. et MICHEL, P. 1986 - Contamination par les organochlorés des dauphins de Commerson des îles Kerguelen. *Oceanol. Acta*, 9 (1) : 19-29.
- ABARNOU, A., AVOINE, J., DUPONT, J.P., LAFITE, R. et SIMON, S. 1987 - Role of suspended sediments on the distribution of PCB in the Seine estuary (France). *Continental Shelf Research* 7 (11-12) : 1345-1350.
- ALBAIGES, J., FARRAN, A., SOLER, M. et GALLIFA, A. 1987. Accumulation and distribution of biogenic and pollutant hydrocarbons, PCBs and DDT in tissues of Western Mediterranean fishes. *Marine Environ. Res.*, 22 : 1-18.
- ALZIEU, C. 1981 - La coquille Saint-Jacques, témoin de la contamination des eaux littorales par les PCB. *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches maritimes*, 309 : 11 p.
- ALZIEU, C. et DUGUY, R. 1978 - Contamination du dauphin bleu et blanc de Méditerranée *Stenella coeruleoalba* par les composés organochlorés. IV^{ème} Journées Etud. Pollutions, Antalya, CIESM : 331-334.
- ALZIEU, C. et DUGUY, R. 1979 - Teneurs en composés organochlorés chez les cétacés et pinnipèdes fréquentant les côtes françaises. *Oceanol. Acta*, 2 (1) : 107-120.
- ALZIEU, C., MICHEL, P. et THIBAUD, Y. 1976 - Présence de micropolluants dans les mollusques littoraux. *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches maritimes*, 264 : 1-18.
- ALZIEU, C., THIBAUD, Y. et MICHEL, P. 1979 - Résultats des travaux de l'ISTPM en matière de surveillance des micropolluants dans la matière vivante. *Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes*, IPM₃ Pollutions, 22 janvier 1979.
- ARIMA, S., MARCHAND, M. et MARTIN, J.L. 1979 - Pollutants in deep-sea organisms and sediments. *Ambio Special Report*, 6 : 97-100.

- ARNOUX, A., BLANC, A., JORAJURIA, A., MONOD, J.L., TATOSSIAN, J. 1981 a - Etat actuel de la pollution sur les fonds du secteur de Coritou (Marseille). V^{ème} Journées Etud. Pollutions, Cagliari, CIESM : 459-470.
- ARNOUX, A., BELLAN-SANTINI, D., MONOD, J.L. et TATOSSIAN, J. 1981 b - Polluants minéraux et organiques dans les sédiments prélevés entre la Provence et la Corse (mission Biomède 1). V^{ème} Journées Etud. Pollutions, Cagliari, CIESM : 423-432.
- ATKINS, D.H.F. et EGGLETON, A.E.J. 1971 - Studies of atmospheric wash-out and deposition of γ - BHC, dieldrin and pp'-DDT using radio-labelled pesticides. Nuclear Techniques in Environmental Pollution, IAEA, Vienna : 521-533.
- ATLAS, E. et GIAM, C.S. 1981 - Global transport of organic pollutants : ambient concentrations in the remote atmosphere. *Science*, 221 : 163-164.
- ATLAS, E. et GIAM, C.S. 1985 - Sea-air exchange of high-molecular weight synthetic organic compounds. In : "The role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling". P. Buat-Ménard ed., Dordrecht-Reidel, publ. : 295-329.
- ATLAS, E., BIDLEMAN, T. et GIAM, C.S. 1986 - Atmospheric transports of PCBs to the oceans. In : "PCBs and the Environment", ed. J.S. Waid, vol. I, CRC Press : 79-100.
- BAIRD, R.C., THOMPSON, N.P., HOPKINS, T.L. et WEISS, W.R. 1975 - Chlorinated hydrocarbons in mesopelagic fishes of the eastern gulf of Mexico. *Bull. Mar. Sci.*, 25 : 473-481.
- BALLSCHMITER, K. et SUTHERLAND, D.A. 1984 - Biochemical and photochemical processus in the degradation of chlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.*, 18 : 608-610.
- BENGTSON, S.A. et SODERGREN, A. 1974 - DDT and PCB in airborne fallout and animals in Iceland. *Ambio*, 3 (21) : 84-86.
- BIDLEMAN, T.F. et CHRISTENSEN, E.J. 1979 - Atmospheric removal processes for high molecular weight organochlorines. *J. Geophys. Res.*, 84 (C12) : 7857-7852.
- BIDLEMAN, T.F. et OLNEY, C.E. 1974 - Chlorinated hydrocarbons in the Sargasso Sea atmosphere and surface water. *Science*, 183 : 516-518.
- BIDLEMAN, T.F., RICE, C.P. et OLNEY, C.E. 1976 - High molecular weight chlorinated hydrocarbons in the air and sea : rates and mechanisms of air/sea transfer. In : "Marine Pollutant Transfer", ed. H.L. Windom et R.A. Duce, Lexington Books : 323-351.
- BIDLEMAN, T.F., CHRISTENSEN, E.J., BILLINGS, W.N. et LEONARD, R. 1981 - Atmospheric transport of organochlorine in the North Atlantic gyre. *J. Mar. Res.*, 39 : 443-469.
- BLETCHLY, J.D. 1984 - Polychlorinated biphenyls. Production, current use and possible rates of future disposal in OECD member countries. In : "Proceedings of PCB-seminar", ed : M.C. Barros, H. Könemann et R. Wisser. Ministry of Housing, Physical Planning and Environment, The Netherlands : 343-372.
- BOWES, G.W., NULVIHILL, M.J., SIMONEIT, B.R.T., BURLINGAME, A.L. et RISEBROUGH, R.W. 1975 - Identification of chlorinated dibenzofurans in American polychlorinated biphenyls. *Nature (Lond.)* 256 : 305-307.
- BROWN, D.A., GOSSETT, R.W., HERSHELMAN, G.P., WESTCOTT, A.M. et CROSS, J.N. 1986 - Municipal wastewater contamination in the Southern Californias Bight. Part 1 - Metal and organic contaminants in sediments and organisms. *Mar. Environ. Res.*, 18 : 291-310.
- BROWNAWELL, B.J. et FARRINGTON, J.W. 1986 - Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50 : 157-169.

- BUNCE, N.V., KUMAR, Y. et BROWNLEE B.G. 1978 - An assessment of the impact of solar degradation of polychlorinated biphenyls in the aquatic environment. *Chemosphere*, 7 : 155-164.
- BURKHARD, L.P., AMSTRONG, D.E. et ANDREN, A.W. 1985 - Henry's law constants for the polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.*, 19 (7) : 590-596.
- BURNS, K. et VILLENEUVE, J.P. 1982a - Dissolved and particulate hydrocarbons in water from a spring sampling of the Var river estuary (S. France). *Toxicol. Environ. Chem.*, 5 : 195-203.
- BURNS, K. et VILLENEUVE, J.P. 1982b - Vertical flux of petroleum and chlorinated hydrocarbons in the coastal Mediterranean. VI^{ème} Journées Etud. Pollutions, Cannes, CIESM : 89-93.
- BURNS, K. et VILLENEUVE, J.P. 1983 - Biogeochemical processes affecting the distribution and vertical transport of hydrocarbon residues in coastal Mediterranean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47 : 995-1006.
- BURNS K. et VILLENEUVE, J.P. 1987 - Chlorinated hydrocarbons in the open Mediterranean ecosystem and implication for mass balance calculations. *Mar. Chem.*, 20 : 337-359.
- BURNS, K., VILLENEUVE, J.P. et FOWLER, S. 1985 - Fluxes and residence time of hydrocarbons in the coastal Mediterranean : how important are the biota ? *Est. Cstl. Shelf Science*, 20 : 313-333.
- CHEVREUIL, M., CHESTERIKOFF, A. et LE TOLLE, R. 1987 PCB pollution behaviour in the river Seine. *Wat. Res.*, 21 (4) : 427-434.
- CHIOU, C.T., PETERS, L.J. et FREED, V.H. 1979 - A physical concept of soil-water equilibria for non ionic organic compounds. *Science*, 206 : 831-832.
- CHIOU, C.T., PETERS, L.J. et FREED, V.H. 1981 - Soil-water equilibria for non ionic organic compounds. *Science*, 213 : 684.
- CHIOU, C.T., PORTER, P.E. et SCHMEDDING D.W. 1983 - Partition equilibria of non ionic organic compounds between soil organic mater and water. *Environ. Sci. Technol.*, 17 (4) : 227-231.
- CLAYTON, J.R., PAVLOU, S.P. et BREITNER, N.F. 1977 - Polychlorinated biphenyls in coastal marine zooplankton : bioaccumulation by equilibrium partitioning. *Environ. Sci. Technol.*, 11 : 676-682.
- CNEXO (1978) - Baie de Seine. Campagne Thalia. Rapp. COB/ELGMM, Brest : 189 p.
- COSSA, D., AUGER, D., AVERTY, B., LUÇON, M., MASSELIN, P., NOEL, J. et SANJUAN, J. 1991 - Niveaux de concentration en métaux, métalloïdes et composés organochlorés dans les produits de la pêche cotière française. SDP - IFREMER, Brest.
- COWAN, A.A. 1981 - Organochlorine compounds in mussels from Scottish coastal waters. *Environ. Poll., Ser. B* 2 : 129-143.
- DAWSON, R. et RILEY, J.P. 1977 - Chlorine-containing pesticides and polychlorinated in British coastal waters. *Est. Coast. Mar. Sci.*, 4 : 55-69.
- DE KOK, A. 1983 - GC and LC determination of polyhalogenated aromatics and phenylurea in environmental samples. *Ph D. Thesis*. Free University of Amsterdam (Hollande) : 250 p.
- DE LAPPE, B.W., RISEBROUGH, R.W., MENDOLA, J.T., BOWES, G.W. et MONOD, J.L. 1972 - Distribution of polychlorinated biphenyls on the Mediterranean coast of France. Journées Etud. Poll., Athènes, CIESM : 43-45.
- DEXTER, R.N. et PAVLOU, S.P. 1973 - Chlorinated hydrocarbons in sediments from Southern Greece. *Mar. Poll. Bull.*, 4 : 188-190.
- DOSKEY, P.V. et ANDREN, A.W. 1981 - Modeling the flux of atmospheric polychlorinated across the air/water interface. *Environ. Sci. Technol.*, 15 : 705-711.

- DUCE, R.A. et DUURSMA, E.K. 1977 -- Inputs of organic matter to the ocean. *Mar. Chem.*, 5 : 319-339.
- DUCE, R.A., QUINN, J.E., OLNEY, E.E., PIOTROWICZ, S.R., RAY, B.J. et WADE, T.L. 1972 - Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narragansett Bay, Rhode Island. *Science*, 176 : 176-183.
- DUINKER, J.C. et HILLEBRAND, M.T.J. 1979 - Behaviour of PCB, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, dieldrin, endrin and pp' DDD in the Rhine/Meuse estuary and the adjacent coastal area. *Neth. J. Sea. Res.*, 13 : 256-281.
- DUINKER, T.W., LOWE, J.I. et WILSON, A.J. 1970 - A polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254) in the water, sediment and biota of Escambia Bay, Florida. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 5 : 171-180.
- EDER, G. 1976 - Polychlorinated biphenyls and compounds of the DDT group in sediments of the central North Sea and the Norwegian depression. *Chemosphere*, 2 : 101-106.
- EISENREICH, S.J., HOLLOD, G.J. et JOHNSON, T.C. 1979 - Accumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in surficial Lake Superior sediments. Atmospheric deposition. *Environ. Sci. Technol.*, 13 : 569-573.
- EISENREICH, S.J., HOLLOD, G.J. et JOHNSON, T.C. 1980 - Polychlorinated biphenyls and other micro contaminants sediment interactions in Lake Superior. In : "*Contaminants and Sediments*". Vol 1, Ann Arbor Science : 67-94.
- EISENREICH, S.J., LOONEY, B.B. et THORNTON, J.D. 1981 - Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, 15 : 30-38.
- ELDER, D. 1976 - PCBs in N.W. Mediterranean coastal waters. *Mar. Poll. Bull.* 7 : 63-64.
- ELDER, D. et FOWLER, S. 1977 - Polychlorinated biphenyls : penetration into the deep ocean by zooplankton fecal pellets transport. *Science*, 197 : 459-460.
- ELDER, D. et VILLENEUVE, J.P. 1977 Polychlorinated in the Mediterranean Sea. *Mar. Poll. Bull.*, 8 : 19-22.
- ELDER, D., VILLENEUVE, J.P., PARSİ, P. et HARVEY, G. 1976 - Polychlorinated biphenyls in sea water, sediment and over-ocean air of the Mediterranean. Activities of the International Laboratory of Marine Radioactivity, IAEA-187 : 136-151.
- EPA 1983 - *Environmental Transport and Transformation of Polychlorinated Biphenyls*. EPA 560/5-83-025, Washington D.C.
- FALANDYZ, J. 1985 Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in cod. (1981), sprats (1983), flat-fish (1983) from the southern Baltic. *Z. Lebensm Unters Forsch.*, 181 : 316-317, 482-485, 370-374.
- FARRINGTON, J.W., GOLDBERG, E.D., RISEBROUGH, R.W., MARTIN, J.M. et BOWEN, V.T. 1983 - U.S. "Mussel Watch" 1976-1978 : an overview of the trace-metal, DDE, PCB, hydrocarbon and artificial radionuclide data. *Environ. Sci. Technol.*, 17 : 490-496.
- FOWLER, S. et ELDER, D. 1978 - PCB and DDT residues in a Mediterranean pelagic food chain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 18 : 224-249.
- FOWLER, S. et ELDER, D. 1980-1981 - Chlorinated hydrocarbons in pelagic organisms from the open Mediterranean Sea. *Mar. Environ. Res.*, 4 : 87-96.
- FRANCO, J.M., FERNANDEZ REIRIZ, M.J., MURADO, M.A. et COLLAZO, R. 1981 - Niveles de PCBs y composicion quimica del zooplankton de la Costa de Galicia. *Inves. Pesq.*, 45 : 165-174.
- FRANCO SOLER, J.M. 1972 - Pesticides organochlorés et PCB dans trois espèces marines sur le littoral espagnol. Journées Etud. Poll., Athènes, CIESM : 55-57.
- GAUL, H. et ZIEBARTH, U. 1980 - Chlorinated hydrocarbons in seawater of the Western Baltic. Investigation methods and results of 1976 and 1978. *Dt. Hydrogr. Z.*, 33 : 199-209.

- GERSTL, Z. et MINGERGRIN, U. 1984 - Sorption of organic substances by soil and sediments. *J. Environ. Sci. Health*, B, 19 : 297-321.
- GIAM, C.S. et ATLAS, E. 1986 - Strategies and approaches to marine pollution research. In : "*Strategies and Advances Techniques for Marine Pollution Studies : Mediterranean Sea*". Nato ASI series, vol. G9, Springer Verlag : 33-41.
- GIAM, C.S., RICHARDSON, R.L. et WONG, M.K. 1973 a - Polychlorinated biphenyls in Antarctica biota. *Ant. J. US.*, 8 : 303-305.
- GIAM, C.S., WONG, M.K., HANKS, A.R., SACKETT, W.M. et RICHARDSON, R.L. 1973 b - Chlorinated hydrocarbons in plankton from the gulf of Mexico and northern Caribbean. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 9 : 376-382.
- GIAM, C.S., CHAN, H.S., NEFF, G.S. et ATLAS, E.F. 1978 - Phtalate ester plasticizers : a new class of marine pollutant. *Science*, 199 : 419-420.
- GIAM, C.S., ATLAS, E., CHAN, H.S. et NEFF, G.S. 1980 Phtalate esters, PCB and DDT residues in the Gulf of Mexico atmosphere. *Atm. Environ.*, 14 : 65-69.
- GOLDBERG, E.D. 1975 - The mussel watch. A first step in global marine monitoring. *Mar. Poll. Bull.*, 6 : 111-113.
- GOLBERG, E.D., BOWEN, V.T., FARRINGTON, J.W., HARVEY, G.R., MARTIN, J.H., PARKER, P.L., RISEBROUGH, R.W., ROBERTSON, W.A., SCHNEIDER, E. et GAMBLE, E. 1978 - The mussel watch. *Environ. Cons.*, 5 : 101-125.
- GOSSETT, R.W., BROWN, D.A. et YOUNG, D.R. 1983 - Predicting the bioaccumulation of organic compounds in marine organism using octanol/water partition coefficients. *Mar. Poll. Bull.*, 14 : 387-392.
- GOTO, M. et HIGUCHI, K. 1969 - The symptomatology of Yusho (chlorobiphenyls poisoning) in dermatology. *Fuoka Act. Med.*, 60 : 409-431.
- GRANIER, L., CHESTERIKOFF, A., CHEVREUIL, M. et LETOLLE R. 1988 - Essai de bilan des polychlorobiphényles (PCB) à la station d'épuration de l'agglomération parisienne (Achères). *C.R. Acad. Sci. Paris* 306, série II : 1175-1178.
- GRICE, G.D., HARVEY, G.R., BOWEN, V.T. et BACKUS, R.H. 1972 - The collection and preservation of open ocean marine organisms for pollutant analysis. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 7 : 125-132.
- GSCHWEND, P.M., ZAFIRIOU, O.C., MANTOURA, R.B., SCHWARZENBACH, R.P. et GAGOSIAN, R.B. 1982 - Volatile organic compounds at a coastal site. 2 - Seasonal variations. *Environ. Sci. Technol.*, 16 : 31-38.
- HALCROW, W., MACKAY, O.W. et BOGAN, J. 1974 - PCB levels in Clyde marine sediments and fauna. *Mar. Poll. Bull.*, 5 : 134-135.
- HAQUE, R., LINDSTROM, F.T., FREED, V.H. et SEXTON, R. 1968 - Kinetic study of sorption of 2,4-D on some clays. *Environ. Sci. Technol.*, 2 207-211.
- HARDING, G.C. 1986 - Organochlorine dynamics between zoo plankton and their environment, a reassessment. *Marine Ecol. Progr. Series*, 33 : 167-191.
- HARDING, G.C., LE BLANC, R.J. et WASS, W.P. 1978 - Seasonal levels of organochlorines in plankton collected in St Georges Bay, Gulf of St Lawrence, 1976. Intern. Symp. Analysis Hydrocarbons and Halogenated hydrocarbons, May 23-25, 1978, Canada Center for Inland Waters, Burlington, Ontario.
- HARVEY G.R. et STEINHAEUER, W.G. 1974 - Atmospheric transport of polychlorobiphenyls to the North Atlantic. *Atm. Environ.*, 8 : 777-782.

- HARVEY, G.R. et STEINHAEUER, W.G. 1976 a - Biogeochemistry of PCB and DDT in the North Atlantic. In : "Environmental Biogeochemistry", ed. J.D. Nriagu, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor Michigan (USA) : 203-221.
- HARVEY, G.R. et STEINHAEUER, W.G. 1976 b - Transport pathways of polychlorinated biphenyls in Atlantic water. *J. Mar. Res.*, 34 : 561-575.
- HARVEY, G.R. et STEINHAEUER 1976 c - Distribution of PCB and DDT compounds in Atlantic ocean sediments. Woods Hole Oceanographic Institution, Massachusetts, USA (rapp. non publié).
- HARVEY, G.R., STEINHAEUER, W.G. et TEAL, J.M. 1973 - Polychlorobiphenyls in North Atlantic ocean water. *Science*, 180 : 643-644.
- HARVEY, G.R., STEINHAEUER, W.G. et MIKLAS, H. 1974 a - Decline of PCB concentration in north Atlantic surface water. *Nature*, 252 : 387-388.
- HARVEY, G.R., MIKLAS, H.P., BOWEN, V.T. et STEINHAEUER, W.G. 1974 b - Observations on the distribution of chlorinated hydrocarbons in Atlantic ocean organisms. *J. Mar. Res.*, 32 : 103-118.
- HAX NIENCHESKY, L.F. 1982 - L'utilisation de *Mytilus galloprovincialis* comme indicateur de pollution du littoral méditerranéen français par les composés organochlorés et les métaux. *Thèse 3^{ème} cycle*, sept 1982, Univ. Aix-Marseille II.
- HERRMANN, R. et THOMAS, W. 1984 - Behaviour of some PAH, PCB and organochlorine pesticides in an estuary, a comparison. *Exe Devon. Z. Anal. Chem.*, 319 : 152-159.
- HIRAIZUMI, Y., MANABE, T., TAKAHASI, M., NISHIDA, K. et NISHIMURA, H. 1975 - Analysis of PCBs contamination of sediment in the coastal waters of the Seto inland Sea. *La Mer. Bull. Soc. franco-japonaise d'océanographie*, 13 (4) : 163-170.
- HOLDEN, A.V. 1970 - Source of polychlorinated biphenyls contamination in the marine environment. *Nature*, 228 : 1120-1221.
- HOLDEN, A.V. 1973 - Monitoring PCB in water and wildlife. PCB conference II. National Swedish Environmental Protection Board, Publication 1973, 4E.
- HOLDEN, A.V. et TOPPING, G. 1971/1972 - Occurrence of specific pollutants in fish in the Forth and Tay estuaries. *Proc. R.S.E. (B)*, 14 : 189-194.
- HOM, W., RISEBROUGH, R.W., SOUTAR, A. et YOUNG, D.R. 1974 - Deposition of DDE and PCB in dated sediments of the Santa Barbara basin. *Science*, 184 : 1197-1199.
- HUNTER, K.A. et LISS, P.S. 1977 - The inputs of organic material to the oceans : air-sea interactions and the organic chemical composition of the sea surface. *Mar. Chem.*, 5 : 361-379.
- HUSCHENBETH, E. 1985 - Zur Speicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in wattenmeer bewohnenden Tierarten. *Arch. Fish. Wiss.* 35 : 197-204.
- ISHI, M. 1972 - PCB pollution in Japan. *Environ. Health Rep. n°14*, Jpn. Publ. Health Assoc. : 13-28.
- JENSEN, S. 1966 - Report of a new chemical hazard. *New Scientist*, 32 : 612.
- JENSEN, S., RENBERG, L. et OLSSON, M. 1972 a - PCB contamination from boat bottom paint and levels of PCB in plankton outside a polluted area. *Nature*, 240 : 358-360.
- JENSEN, S., JONSELS, A.G., OLSSON, M. et OTTERLIND, G. 1972 b - DDT and PCB in herring and cod from the Baltic, the Kattegat and the Skagerrak. *Ambio Special Report*, 1 : 71-85.

- JOANNY, M. 1984 - Pollution du sédiment en zones littorales : les travaux du Réseau National d'Observation et problèmes méthodologiques associés. Société Hydraul. France, XVIII Journ. Hydraul., Marseille, 11-13 sept. 1984 : 1.9.4-1.9.5.
- KARICKOFF, S.N. 1980 - Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In : "*Contaminants and Sediments*", vol. 2, R.A. Baker ed., Ann Arbor Science : 193-205.
- KARICKHOFF, S.W. 1981 - Semi-empirical estimation of hydrophobic pollutants on natural an soils. *Chemosphere*, 10 : 833-846.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S. et SCOTT, T.A. 1979 - Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Wat. Res.*, 13 : 241-248.
- KNAP, A.H., BINKEY, K.S. et DEUSER, W.G. 1986 - Synthetic organic chemicals in the deep Sargasso Sea. *Nature*, 319 : 572-574.
- KOHLER, A., HARMS, U. et LUCKAS, B. 1986 Accumulation of organochlorines and mercury in flounder - an approach to pollution assessments. *Helgolander Meeresunters.*, 40 : 431-440.
- LARSSON, P. 1984 - Sedimentation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in limnic and marine environments. *Wat. Res.*, 18 (11) : 1389-1394.
- LINKO, R.R., RANTAMAKI, P. et URPO, K. 1974 - PCB residues in plankton and sediment in the Southern coast of Finland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 12 : 733-738.
- LINKO, R.R., RANTAKAMI, P., RAINIO, K. et URPO, K. 1979 - Polychlorinated biphenyls in plankton from the Turku Archipelago. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 23 : 143-152.
- LISS, P.S. et SLATER, P.G. 1974 - Fluxes of gases across the air-sea interface. *Nature*, 247 : 181-184.
- MACKAY, D. 1978 - Volatilization of pollutants from water. In "*Aquatic Pollutants. Transformation and Biological Effects*". Pergamon Press : 175-185.
- MACKAY, D. 1980 - Solubility, partition coefficients, volatility and evaporation rates : "*The Handbook of Environmental Chemistry*", vol. 2, part A, Reactions and Processes. Ed. O. Hutzinger, Springer Verlag : 31-45.
- MACKAY, D. 1982 - Correlation of bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.*, 16 (5) : 274-278.
- MACKAY, D. et LEINONEN, J.P. 1975 - Rate of evaporation of low solubility contaminants from water bodies to atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 13 : 1178-1180.
- MACKAY, D. et YEUN, A.T.K. 1983 - Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water. *Environ. Sci. Technol.*, 17 : 211-217.
- MACKAY, D., MASCARENHAS, R. et SHIU, W.Y. 1980 - Aqueous solubility of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, 9 : 257-264.
- MARCHAND, M. 1985 - Processus géochimiques d'apports et de distribution des polluants organiques dans l'environnement marin. Etude appliquée aux hydrocarbures et hydrocarbures halogénés. *Thèse Doct. es. Sciences*. Univ. Paris VI, 22 nov. 1985 : 309 p.
- MARCHAND, M. 1986 - Les composés organochlorés dans les eaux littorales. Exploitation des données de surveillance dans les mollusques du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin (RNO). Coll. Fr.-Japon. Océanogr., Marseille, 16-21 sept. 85, 5 : 35-49.
- MARCHAND, M. et CAPRAIS, J.C. 1985 - Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in coastal waters of the English Channel and the North Sea. *Mar. Poll. Bull.*, 16 : 78-81.

- MARCHAND, M., VAS, D. et DUURSMA, E.K. 1974 - Résidus de DDT et de polychlorobiphenyles (PCB) dans les moules, le sédiment et la plancton de la côte nord-ouest méditerranéenne. II^{ème} Journées Etudes Pollutions, Monaco, CIESM : 171-174.
- MARCHAND, M., VAS, D. et DUURSMA, E.K. 1976 - Levels of PCBs and DDTs in mussels from the N.W. Mediterranean. *Mar. Bull.*, 7 : 65-69.
- MARCHAND, M., JOANNY, M. et CAPRAIS, J.C. 1982 - Distribution verticale des résidus organochlorés dans les sédiments (rade de Brest). Rapp. interne, non publié : 7 p.
- MARCHAND, M., CAPRAIS, J.C., COSSON-MANNEVY, M.A. et MORINIERE, P. 1983 - Apports et distribution des résidus organochlorés à haut poids moléculaire dans la rade de Brest (milieu marin semi-fermé). *Oceanol. Acta*, 6 : 269-282.
- MARCHAND, M., CAPRAIS, J.C., TRONCZYNSKI, J., MARTY, J.C., SCRIBE, P. et SALIOT, A. 1986 - Processus de transport et flux des hydrocarbures et hydrocarbures halogénés dans l'estuaire de la Loire. *Rapp. P.V. Réunion. Cons. Int. Explor. Mer*, 186 : 361-374.
- MARCHAND, M., CAPRAIS, J.C. et PIGNET, P. 1988 - Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in coastal waters of the western Mediterranean (France). *Mar. Environ. Res.*, 25 : 131-159.
- MARCHAND, M., CAPRAIS, J.C., PIGNET, P. et POROT, V. 1989 - Les polluants organiques dans les effluents urbains et apports polluants dans le milieu marin. Cas du littoral français. *Wat. Res.* 23 : 461-470.
- MC CLURE, V.E. 1976 - Transport of heavy chlorinated hydrocarbons in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 10 : 1223-1229.
- MEANS, J.C., WOOD, S.G., HASSETT, J.H. et BANWART, W.L. 1980 - Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 14 : 1524-1528.
- MESTRES, R., ILLES, S. et CHEVALLIER, Ch. 1970 - Le DDT n'était pas coupable. Cas d'une erreur due aux diphenyles chlorés d'un emballage plastique. *Trav. Soc. Pharm., Montpellier*, 30 : 227-236.
- MULLIN, M.D., POCHINI, C.M., MC CRINDLE, S., ROMKES, M., SAFE, S.H. et SAFE, L.M. 1984 - High-resolution PCB analysis : synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.*, 18 : 468-476.
- MURPHY, T.J. et RZESZUTKI, C.P. 1977 - Precipitation inputs of PCB to Lake Michigan. *J. Great Lakes Res.*, 3 : 305-312.
- MURRAY, A.J. et NORTON, M.G. 1982 - Fisheries Research Technical Report n° 63, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Lowestoft : 42 pp.
- NISBET, I.C.T. et SAROFIN, A.F. 1972 - Rates and routes of transport of PCBs in the environment. *Environ. Health Perspect.*, 1 : 21-38.
- OCDE 1973 - *Les diphenyles polychlorés, leur utilisation et leur contrôle*. OCDE, Paris : 46 p.
- OCDE 1982 - *Rapport sur la mise en application par les pays membres de la décision du conseil sur la protection de l'environnement par le contrôle des diphenyles polychlorés*. OCDE, Paris : 122 p.
- OFSTAD, E.B., LUNDE, G. et DRANGSHOLT, M. 1979 - Chlorinated organic compounds in the fatty surface film on water. *Int. J. Environ. Chem.*, 6 : 119-131.
- OKUMARA, M. et KATSUKI, S. 1969 - Clinical observaton on Yusho (chlorobiphenyls poisoning). *Fukuoka Acta Med.*, 60 : 440-446.
- OLAUSSON, E. 1972 - Water sediment exchange and recycling of pollutants through biogeochemical processus. In : «*Marine Pollution and Sea Life*», ed. by M. Ruivo, Fishing News (books) Ltd, London : 143-150.

- OLIVER, B.G. et NICOL, K.D. 1984 - Chlorinated contaminants in the Niagara river. *Sci. Total Envir.*, 39 : 57-70.
- OLNEY, C.E. et WADE, T.L. 1972 - Chlorinated hydrocarbons in the marine atmosphere and sea surface microlayer. Presented at the WSF/IDOE Workshop on Baseline Measurements, Brookhaven, New-York, May 24-26.
- OLSSON, M. et REUTERGARDH, L. 1986 - DDT and PCB pollution trends in the Swedish aquatic environment. *Ambio*, 15 : 103-109.
- OMS 1978 - *Critères d'Hygiène de l'Environnement*. Polychlorobiphényles et Polychloroterphényles. OMS, Genève : 93 p.
- OSTERROHT, C. 1977 - Dissolved PCB's and chlorinated hydrocarbon insecticides in the Baltic, determined by two different sampling procedures. *Mar. Chem.*, 5 : 113-121.
- OSTERROHT, C. et SMETACEK, V. 1980 - Vertical transport of chlorinated hydrocarbons by sedimentation of particulate matter in Kiel Bight. *Mar. Ecol. Progr. Series*, 2 : 27-34.
- PAVLOU, S.P. et DEXTER, R.N. 1979 - Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in estuarine. Testing the concept of equilibrium partitioning in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.*, 13 : 65-71.
- PAVLOU, S.P., DEXTER, R.N. et CLAYTON, J.R.Jr. 1974 - Chlorinated hydrocarbons in coastal marine ecosystems. Proceedings of the international conference on transport of persistent chemicals in aquatic ecosystems. National Research Council of Canada, Ottawa, 334 p.
- PEARSON, C.R. 1982 - Halogenated aromatics. In : «*The Handbook of Environmental Chemistry*», vol. 3, part B, Anthropogenic Compounds. O. Hutzinger ed., Springer-Verlag, 89-116.
- PORTMANN, J.E. 1981 - *PCBs in the marine environment. An overview*. Doc. CIEM, groupe de chimie marine MCWG 1981/13.2 : 9 p.
- RAPPE, C., BUSER, H.R. et BOSSHARDT, M.P. 1979 - *Dioxins, dibenzofurans and other polyhalogenated aromatics : production, use, formation and destruction*. Ann. N.Y. Acad. Sci., 320 : 1-18.
- RAY, L.E., MURRAY, M.E. et GIAM, C.S. 1983 - Analysis of water and sediment from the Nueces estuary/Corpus Christi Bay (Texas) for selected organic pollutants. *Chemosphere*, 12 : 1039-1045.
- RAYBAUD, M. 1982 - Les biocides organochlorés et les détergents anioniques dans le milieu marin. *Thèse 3ème cycle*, Centre universitaire de Luminy, Univ. Aix-Marseille II.
- RILEY, J.P. et WAHBY, S. 1977 - Concentrations of PCBs, dieldrine and DDT residues in marine animals from Liverpool bay. *Mar. Poll. Bull.*, 8 : 9-11.
- RISEBROUGH, R.W., VREELAND, V., HARVEY, G.R., MIKLAS, H.P. et CARMIGNANI, G.M. 1972 - PCB residues in Atlantic zooplankton. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 8 : 345-355.
- RISEBROUGH, R.W., WALKER, W., SIMONEIT, B.R., GRIMALT, J., ALBAIGES, J., REGUEIRO, J.A., BALLESTER, Y., NOLA, A. et FERNANDEZ, M. 1983 - Application of the mussel watch concept in studies of the distribution of hydrocarbons in the coastal zone of the Ebro delta. *Mar. Poll. Bull.*, 14 : 181-187.
- RNO 1988 - *Surveillance du Milieu Marin - Travaux du RNO ; Edition 1988*. Rapp. IFREMER. DERO - 88.22-EL : 35 pp.
- RYAN, J.J., LAU, P.Y., PILON, J.C., LEWIS, D., MC LEOD, M.A. et GERVAIS, A. 1984 - Incidence and levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in lake Ontario commercial fish. *Environ. Sci. Technol.*, 18 : 719-721.
- SCHAFER, M. 1982 - Characteristics of municipal waste waters. In : «*Coastal Water Research Project*». Biennial report for the years 1981-1982. Southern California Coastal Water Research Project. Long Beach, California (USA) : 11-16.

- SCHULZ, D.E., PETRICK, G. et DUINKER, J.C. 1988 - Chlorinated biphenyls in North Atlantic surface and deep water. *Mar. Poll. Bull.*, **19** : 526-531.
- SCHWARZENBACH, R.P., MOLNAR-KUBICA, E.L., GIGER, W. et WAKEHAN, S.G. 1979 - Distribution, residence time and fluxes of tetrachloroethylene and 1,4-dichlorobenzene in lake Zurich, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, **13** : 1367-1373.
- SCURA, E.D. et MC CLURE, V.E. 1975 - Chlorinated hydrocarbons in sea water. Analytical methods and levels in the Northeastern Pacific. *Mar. Chem.*, **3** : 337-346.
- SODERGREN, A. 1972 - Chlorinated hydrocarbon residues in airborne fallout. *Nature*, **236** : 395-397.
- STADLER, D. 1977 - Chlorinated hydrocarbons in the seawater of the German Bight and the Western Baltic in 1975. *Dt. Hydrogr. Z.*, **30** : 189-215.
- STADLER, D. et ZIEBARTH, U. 1975 - Description of a method for the determination of dieldrin, pp'DDT and PCBs in seawater and data for the German Bight, 1974. *Dt. Hydrogr. Z.*, **28** : 263-273.
- STOUT, V.F. 1986 - What is happening to PCBs ? In : «*PCBs and the Environment*», ed. J.S. Waid, vol. I, CRC Press : 163-205.
- STRACHAN, W.M.J. et HUNEALD, H. 1979 - Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Great Lakes precipitation. *J. Great Lakes Res.*, **5** : 61-68.
- SUBRAMANIAN, B.R., TANABE, S., HIDAKA, H. et TATSUKAWA, R. 1983 - DDTs and PCB isomers and congeners in Antarctic fishes. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **12** : 621.
- SUESS, E. 1980 - Particle organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, **288** : 260-263.
- SWACKAMER, D.L. et AMSTRONG, D.E. 1986 - Estimation of the atmospheric and nonatmospheric contributions and losses of polychlorinated biphenyls for Lake Michigan on the basis of sediment records of remote lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **20** : 879-883.
- TAKAGI, M., IIADA, A. et OKA, S. 1975 - PCB contents in several species of zooplankton collected in the north Pacific. *Ocean. Bull. Jap. Soc. Scient. Fish.*, **41** : 561-565.
- TANABE, S. 1985 - Distribution, behaviour and fate of PCBs in the marine environment. *Journal Oceanogr. Soc. Japan*, **41** : 358-370.
- TANABE, S. et TATSUKAWA, R. 1980 - Chlorinated hydrocarbons in the north Pacific and Indian oceans. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **36** : 217-226.
- TANABE, S. et TATSUKAWA, R. 1983 - Vertical transport and residence time of chlorinated hydrocarbons in the open ocean water column. *J. Oceanogr. Soc. Jap.*, **39** : 53-62.
- TANABE, S. et TATSUKAWA, R. 1986 - Distribution behaviour and loads of PCBs in the oceans. In : «*PCB and the Environment*», ed. J.S. Waid, CRC Press : 143-161.
- TANABE, S., TANAKO, H., TATSUKAWA, R. et NAKAMURA, I. 1980 - Organochlorine compound residues in several species of fishes caught off Chile. *Bull. Jap. Soc. Fish.*, **46** : 763.
- TANABE, S., KAWANO, M. et TATSUKAWA, R. 1982 - Chlorinated hydrocarbons in the Antarctic, western Pacific and eastern Indian oceans. *Trans. Tokyo Univ. Fisher.*, **5** : 97 : 97-109.
- TANABE, S., HIDAKA, H. et TATSUKAWA, R. 1983 - PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere*, **12** : 277-288.

- TEN BERGE, W.F. et HILLEBRAND, M. 1974 - Organochlorine compounds in several marine organisms from the North Sea and the dutch Wadden Sea. *Neth. J. Sea Res*, 8 : 361-368.
- UMEDA, G. 1972 - PCB poisoning in Japan. *Ambio*, 1 : 132-134.
- VANDAMME, K. et BAETEMAN, M. 1982 - Teneurs des organismes marins des eaux côtières belges en PCB et en pesticides organo-chlorés. *Revue de l'Agriculture*, 2 : 1981-1988.
- VILLENEUVE, J.P. 1984 - Polychlorinated biphenyls in near sea atmospheric samples from the Mediterranean in 1975 to 1977. VIIèmes Journées Etud. Pollutions, CIESM, Lucerne : 489-493.
- VILLENEUVE, J.P. 1986 - Géochimie des composés organochlorés dans l'environnement marin. *Thèse de doctorat*, Université Paris VI, 27 mars 1986 : 180 p.
- VILLENEUVE, J.P. et CATTINI, C. 1986 - Input of chlorinated hydrocarbons through dry and wet deposition to the western Mediterranean. *Chemosphere*, 15 : 115-120.
- VILLENEUVE, J.P., ELDER, D.L. et FUKAI, R. 1980 - Distribution of polychlorinated biphenyls in sea water and sediments from the open Mediterranean sea. Vèmes Journées Etude Pollutions, CIESM, Cagliari : 251-256.
- VOS, J.G., KOEMAN, J.H., VAN DER, H.L., TEN NOEVER DE BRAUW, M.G. et DE VOS, R.E. 1970 - Identification and toxicological evaluation of chlorinated dibenzofuran and chlorinated naphthalene in two commercial polychlorinated biphenyls. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 8 : 625-633.
- VUORINEN, P.J. 1985 - Organochlorine compounds in Baltic salmon and trout. I - Chlorinated hydrocarbons and chlorophenols 1982. *Chemosphere* 14 : 1729-1740.
- WAKEHAM, S.G., DAVIS, A.C. et KARAS, J.L. 1983 - Mesocosm experiments to determine the fate and persistence volatile organic compounds in coastal sea-water. *Environ. Sci. Technol.*, 17 : 611-617.
- WARE, D.M. et ADDISON, R.F. 1973 - PCB residues in plankton from the gulf of St Lawrence. *Nature*, 246 : 519-521.
- WELLS, D.E. et JOHNSTONE, J. 1978 - The occurrence of organochlorine residues in rainwater. *Water, Air, Soil Pollution*, 9 : 271-280.
- WEST, R.H. et HATCHER, P.G. 1980 - Polychlorinated biphenyls in sewage sludge and sediments of the New-York Bight. *Mar. Poll. Bull.*, 11 : 126-129.
- WILLIAMS, R. et HOLDEN, A.V. 1973 - Organochlorine residues from plankton. *Mar. Poll. Bull.*, 4 : 109-111.
- WILLIAMS, P.M. et ROBERTSON, K.J. 1975 - Chlorinated hydrocarbons in sea-surface films and subsurface waters et nearshore stations and in the North Central Pacific gyre. *NOAA Fish. Bull.*, 73 : 445-447.
- WOLFE, D.A. 1986 - Sources of organic contaminants in the marine environment : ocean disposal and accidental spills. In : «*Strategies and Advanced Techniques for Marine Pollution Studies*». NATO ASI Series, vol. G9, ed. C.S. Giam et H.J.M. Dou, Springer Verlag : 237-288.
- WONG, P.T.S. et KAISER, K.L.E. 1975 - Bacterial degradation of polychlorinated biphenyls. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 13 : 157-169.
- YAMASAKI, H., KUWATA, K. et MIYAMOTO, H. 1982 - Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 16 : 189.
- YOUNG, D.R., MC DERMOTT, D.J. et HEESEN, T.C. 1975a - Polychlorinated biphenyls inputs to the Southern California Coastal Water Research Projects, El Segundo, California, TM 224 : 50 p.
- YOUNG, D.R., MC DERMOTT, D.J. et HEESEN, T.C. 1977 - Sediments as sources of DDT and PCB. *Mar. Poll. Bull.*, 11 : 254-257.

CHAPITRE II

- ABARNOU, A., ROBINEAU, D. et MICHEL, P. 1986 - Contamination par les organochlorés des dauphins de Commerson des îles Kerguelen. *Oceanol. Acta*, 9 : 19-29.
- ABARNOU, A., AVOINE, J., DUPONT, J.P., LAFITE, R. et SIMON, S. 1987 - Role of suspended sediments on the distribution of PCB in the Seine estuary (France). *Cont. Shelf Res.*, 7 : 1345-1350.
- ABARNOU, A. 1988 - Les polychlorobiphényles en baie de Seine. Rapp. IFREMER, DERO-88.06-EL.
- ALZIEU, C. et DUGUYR. 1979 - Teneurs en composés organochlorés chez les cétacés et pinnipèdes fréquentant les côtes françaises. *Oceanol. Acta*, 2 : 107-120.
- AMICO, V., ORIENTE G., PIATTELLI M. et TRINGALI C. 1979 - Concentrations of PCBs, BHCs and DDTs residues in seaweeds of the east coast of Sicily. *Mar. Pollut. Bull.*, 10 : 177-179.
- BALLSCHMITER, K.H. et ZELL, M. 1980 - Analysis of PCB by glass capillary gaz chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 302 : 20-31.
- BOON, J.P., OUDEJANS, R.C. et DUINKER, J.C. 1984 - Kinetics of individual PCB components in juvenile sole in relation to their food concentrations in food and to lipid metabolism. *Comp. Biochem. Physiol.*, 79C : 131-142.
- BOON, J.P. 1985 - Uptake, distribution, and elimination of selected PCB components of Cophen A 40 in juvenile sole and effects on growth. In : *Mar. Biology of Polar Regions and effects of stress on marine organisms*. J.S. Gray et Christlansen. Ed. John Wiley Pub. 1985.
- BOON, J.P. et DUINKER, J.C. 1985 - Kinetics of PCB components in juvenile sole in relation to concentrations in water and to lipid metabolism under conditions of starvation. *Aquat. Toxicol.*, 7, 119-134.
- BOON, J.P., VAN ZANTVOORT, M.B. et GOVAERT, M.J.M.A. 1984 - Organochlorines in benthic polychaetes and sediments from the Southern North Sea. Identification of individual PCB components. *Neth. J. Sea Res.*, 19 : 93-109.
- BOON, J.P. et DUINKER, J.C. 1985 - Process determining the kinetics of PCB congeners in marine organisms : a comparison between laboratory and environmental studies. *Mar. Environ. Res.*, 17 : 301-305.
- BOON, J.P. et DUINKER, J.C. 1986 - Monitoring of cyclic organochlorines in the marine environment. *Environ. Monit. Assess.*, 7 : 189-208.
- BROWN, M.P., MC LAUGHLIN, J.J.A., O'CONNOR, J.M. et WYMAN, K. 1982 - A mathematical model of PCB accumulation in plankton. *Ecol. Modelling*, 15 : 29-47.
- BRUGGEMAN, W.A., MARTRON, L.B.J., KOOMAN, D. et HUTZINGER, O. 1981 - Accumulation and elimination kinetics of di-, tri-, and tetrachlorobiphenyls by goldfish after dietary and aqueous exposure. *Chemosphere*, 10 : 811-832.
- BRUGGEMAN, W.A. 1982 - Hydrophobic interactions in the aquatic environment. In : *The handbook of Environmental chemistry*. Vol 2. Part B. O. Hutzinger Ed. Springer Verlag Pub. 205 pp.
- CALIFANO, R., HERNANDEZ, J. et O'CONNOR, J. 1982 - PCB dynamics in Hudson River striped bass. I. Accumulation in early life-history stages. *Aquat. Toxicol.* 2 : 187-204.
- CHIOU, C.T. 1985 - Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlation with fish bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.* 19 : 57-62.
- DAVIES, R.P. et DOBBS, A.J. 1984 - The prediction of bioconcentration in fish. *Water Res.*, 18 : 1253-1262.

- DE VOOGT, P., KLAMMER, J.C., GOEDE, A.A., GOVERS, H. et GOVERS, H. 1985 - Accumulation of organochlorine compounds in waders from the Dutch Wadden Sea. Riza Contract nr-IV-F-304. Institute for Environmental Studies. Free University Amsterdam.
- DUINKER, J.C. et HILLEBRAND, M.T.J. 1983 - Composition of PCB Mixtures in biotic and abiotic marine compartments (Dutch Wadden Sea). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 31 : 26-32.
- DUINKER, J.C. et HILLEBRAND, M.T.J. 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., HILLEBRAND, M.T.J. et BOON, J.P. 1983 - Organochlorines in benthic invertebrates and sediments from the Dutch Wadden Sea : identification of individual PCB components. *Neth. J. Sea Res.*, 17 : 19-38.
- DUINKER, J.C. et BOON, J.P. 1986 - PCB congeners in the marine environment. A review. In : *Organic micropollutants in the aquatic environment*. 4th European Symp., Vienna, 22-24/10/85. Bjorseth and Angeletti Ed. Reidel Pub., 512 pp.
- DUURSMA, E.K., NIEUWENHUIZE, J., VAN LIERE, J.M. et HILLEBRAND M.T.J. 1986 - Partitioning of organochlorines between water, particulate matter and some organisms in estuarins and marine systems of the Netherlands. *Neth. J. of Sea Res.*, 19 : 93-109.
- ELLGEHAUSEN, H., GUTH, J.A. et ESSER, H.O. 1980 - Factors determining the bioaccumulation potential of pesticides in the individual compartments of aquatic food chains. *Ecotox. Environ. Safety*, 4 : 134-157.
- ERNST, W. 1977 - Determination of the bioconcentration potential of marine organisms. A steady state approach. *Chemosphere*, 11 : 731-740.
- FARRINGTON, J.W. et WESTALL, J. 1986 - Organic chemical pollutants in the oceans and groundwater : a review of fundamental chemical properties and biogeochemistry. In : *The role of the oceans as a waste disposal option*. In : G. Kullenberg, Ed., D. Reidel Pub.
- FARRINGTON, J.W., DAVIS A.C., BROWNAWELL, B.J., TRIPP, B.W., CLIFFORD, C.H. et LIVRAMENTO, J.B. 1986 - *The biogeochemistry of PCB in the Acushnet River estuary, Massachusetts*. ACS. Symposium Series 305. Organic marine geochemistry. M.L. Sohn Ed.
- FOWLER, S.W., POLIKARPOV, G.G., EDLER, D.L., PARSI, P. et VILLENEUVE, J.P. 1978 - PCB : Accumulation from contaminated sediments and water by the polychaete *Nereis diversicolor*. *Mar. Biol.*, 48 : 303.
- FOWLER, S.W. 1982 - *Biological transfer and transport processes in pollutants transfer and transport in the sea*. Vol 2. Kullenberg G. ed. CRC Press, 1-65.
- GOSSETT, R.W., BROWN, D.A., MC HUGH, S.R. et WESTCOTT, A.M. 1984 - Measuring the oxygenated metabolites of chlorinated hydrocarbons. In : *Southern California Coastal Water Research Project*. 1983-1984. Bascom ed, 332 pp.
- JENSEN, S. et JANSSON, B. 1976 - Methylsulfone metabolites of PCB and DDE. *Ambio*, 5 : 257-260.
- JENSEN, S. et SUNDSTROM, G. 1974 - Structures and levels of most chlorobiphenyls in two technical PCB products and in human adipose tissue. *Ambio*, 3 : 70-76.
- HARDING, G.C. 1986 - Organochlorine dynamics between zooplankton and their environment, a reassessment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 33 : 167-191.
- KRAMER, W., BUCHERT, H., REUTHER, U., BISCOITO, M., MAUL, D.G., LE GRAND G. et BALLSCHMITTER, K. 1984 - Global baseline pollution studies : IV - C6 - C14 organochlorine compounds in surface-water and deep-sea fish from the Eastern North Atlantic. *Chemosphere*, 13 : 1225-1267.

- KRAMER, W. 1982 - Spurenanalyse von C6-C14 Organochlorverbindungen in Süßwasser und Meerestischen. *Diplomarbeit*. Ulm, 110 pp.
- KERKHOFF, M.A.T., DE VRIES, A., WEGMAN, R.C.C. et HOFSTEE, A.W.M. 1982 - Analysis of PCB in sediments by glass capillary gas chromatography. *Chemosphere*, 11 : 165-174.
- LEIFER, A., BRINK, R.H., THOM, G.C. et PARTYMILLER, K.G. 1983 - Environmental transport and transformation of PCB. EPA 560/5-83025 - Dec. 1983.
- LUCKAS, B. et HARMS, U. 1987 - Characteristic levels of chlorinated hydrocarbons and trace metals in fish from coastal waters of North and Baltic Sea. *Com. pers.*
- MACKAY, D., MASCARENHAS, R. et SHIU, W.Y. 1980 - Aqueous solubility of PCB. *Chemosphere*, 9 : 257-264.
- MACKAY, D. 1982 - Correlation of bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.* 16 : 274-278.
- MARCHAND, M. 1985 - Processus géochimiques d'apports et de distribution des polluants organiques dans l'environnement marin. *Th. Doctorat d'Etat*, Paris VI.
- MEARNS, A.J. 1982 - Assigning trophic levels to marine animals. In Southern California Coastal water Res. Proj. Rep. 1981-82, Bascom Ed., 294 pp.
- NIIMI, A.J. et OLIVER B.G. 1983 - Biological half lives of PCB congeners in whole fish and muscle of rainbow trout. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40 : 1388-1394.
- NORSTROM, R.J., MCKINNON, A. et DE FREITAS, A. 1976 - A bioenergetics - based model for pollutant accumulation by fish. Simulation of PCB and methylmercury residue levels in Ottawa River yellow perch, *Perca flavescens*. *J. Fish. Res. Board can.* 33 : 243-267.
- O'CONNOR, J.M. et PIZZA, J.C. 1987 - Dynamics of PCB in striped bass from the hudson River : III. Tissue disposition and routes for elimination. *Estuaries* 10 : 66-77.
- PARKER, J.G. et WILSON, F. 1975 - Incidence of PCB in Clyde seaweed. *Mar. Pollut. Bull.*, 6 : 46-47.
- PEARSON, C.R. 1982 - Halogenated aromatics. In : *The handbook of Environmental Chemistry*. O. Hutzinger Ed., vol. 3, Part B. Springer Verlag Pub., 210 pp.
- PHILLIPS, D.J.H. 1980 - *Quantitative aquatic biological indicators*. Applied Science Pub., 488 pp.
- PIZZA, J.C. et O'CONNOR, J.M. 1983. PCB dynamics in Hudson river striped bass : II. Accumulation from dietary sources. *Aquat. toxicol.*, 3 : 313-327.
- RAPAPORT, R.A. et EISENREICH, S.J. 1984 - Chromatographic determination of octanol-partition coefficients (Kow) for 58 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.*, 18 : 163-170.
- RAU, G. 1982 - The relationship between trophic level and stable isotopes of carbon and nitrogen Southern California Coastal Water Res. Proj. rep. 1981-1982. Bascom ed., 294 pp.
- RENZONI, A., FOCARDI, S., FOSSI, C., LEONZIO, C. et AYOL, J.M. 1986 - Comparison between concentrations of mercury, and other contaminants in eggs and tissues of Cory's shearwater collected on Atlantic and Mediterranean Islands. *Environ. Pollut. Ser. A.*, 40 : 17-35.
- RUBINSTEIN, N.I., LORES, E. et GREGORY, N.R. 1983 - Accumulation of PCBs, mercury and cadmium by *Nereis virens*, *Mercenaria mercenaria* and *Palaemonetes pugio* from contaminated harbor sediments. *Aquat. Toxicol.*, 3 : 249-260.
- RUBINSTEIN, N.I., GILLIAM, W.T. et GREGORY, N.R. 1984 - Dietary accumulation of PCBs from a contaminated sediment source by a demersal fish (*Leiostomus xanthurus*). *Aquat. Toxicol.*, 5 : 331-342.

- SAFE, S., WYNDHAM, C., CRAWFORD, A. et KOHLI, J. 1978 - Metabolism detoxification or toxification. In : *Aquatic pollutants, transformation and biological effects*. O. Hutzinger, Van Lelyveld and Zoeteman. Ed. Pergamon Pub., 518 pp.
- SAFE, S., WYNDHAM, S., PARKINSON, A., PURDY, R. et CRAWFORD, Z. 1980 - Halogenated biphenyl metabolism. In : *Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in the aquatic environment*. Afghan et Mackay Ed. Plenum Press, 588 pp.
- SAFE, S. 1980 - Metabolism, uptake, storage and bioaccumulation. In : *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzo dioxins and related products*. p. 81-101. Kimbrough Ed. Elsevier Pub., 406 pp.
- SAFE, S. 1984 - PCB and PBB : biochemistry, toxicology and mechanism of action. *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, 13 : 319-393.
- SCHAFFER, H.A., HERSHELMAN, G.P., YOUNG, D.R. et MEARN, A.J. 1982 - Contaminants in ocean food webs. In : *Southern California Coastal Water Research Project 1981 - 1982*. Bascom ed., 294 pp.
- SHAW, G.R. et CONNELL, D.W. 1980 - Relationship between steric factors and bioconcentration of PCB by the sea mullet. *Chemosphere*, 9 : 731-743.
- SHAW, G.R. et CONNELL, D.W. 1982 - Factors influencing concentrations of PCB in organisms from an estuarine ecosystem. *Aust. J. Mar. Freshwat. Res.*, 33 : 1057-70.
- SHAW, G.R. et CONNELL, D.W. 1984 - Physico chemical properties controlling PCB concentrations in aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.*, 18 : 18-23.
- SHAW, G.R. et CONNELL, D.W. 1986 - Factors controlling PCB in food chains. In : *PCB and the Environment*. Waide J.S. ed. CRC Press, Vol. 1, 288 pp.
- SCHULTE, E. et MALISCH, R. 1984 - Calculation of the real PCB content in environmental samples. II. Gaschromatographie determination of the PCB concentration in human milk and butter. *Fresenius Z Anal. Chem.*, 319 : 54-59.
- SOLBAKKEN, J.E., TILSETH, S. et PALMORK, K.H. 1984 - Uptake and elimination of aromatic hydrocarbons and a chlorinated biphenyl in eggs and larvae of cod. *Mar. Ecol. (Prog. Ser.)*, 16 : 297-301.
- SUGIURA, K., WASHINO, T., HATTORI, M., SATO, E. et GOTO, L. 1979 - Accumulation of organochlorine compounds in fishes. Difference of accumulation factors by fishes. *Chemosphere*, 6 : 359-369.
- TANABE, S., NAKAGAWA, Y. et TATSUKAWA, R. 1981 - Absorption efficiency and biological half life of individual chlorobiphenyls in rats treated with Kanechlor products. *Agric. Biol. Chem.*, 45 : 717-726.
- TANABE, S., TATSUKAWA, R., TANAKA, H., MARUYAMA, K., MIYAZAKI, N. et FUJIYAMA, T. 1981 - Distribution and total burdens of chlorinated hydrocarbons in bodies of striped dolphins. *Agric. Biol. Chem.*, 45 : 2569-2578.
- TANABE, S., TATSUKAWA, G., MARUYAMA, K. et MIYAZAKI, N. 1982 - Transplacental transfer of PCB and chlorinated hydrocarbon pesticides from the pregnant striped dolphin to her fetus. *Agric. Biol. Chem.*, 46 : 1249-1254.
- TANABE, S., HIDAHA, H. et TATSUKAWA, R. 1983 - PCB and chlorinated hydrocarbon pesticides in antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere*, 12 : 277-288.
- TANABE, S. 1985 - Distribution, behavior and fate of PCB in the marine environment. *J. Oceanogr. Soc. of Japan*, 41 : 358-370.
- THOMANN, R.V. et CONNOLLY, J.P. 1984 - Model of PCB in the Lake Michigan lake trout food chain. *Environ. Sci. Technol.*, 18 : 65-71.

- TUINSTRAN, L.G.M.T., TRAAG, W.A. et KEUKENS, H.J. 1980 - Quantitative determination of individual chlorinated biphenyls in milkfat by splitless glass capillary gas chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **63** : 952-958.
- TUINSTRAN, L.G.M.T. et TRAAG, W.A. 1983 - Capillary gas chromatography-mass spectrometric determination of individual biphenyls in technical Aroclors. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66** : 708-717.
- VEITH, G.D., DE FOE, D.L. et BERGSTEDT, B.V. 1979 - Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish. *J. Fish. Res. Board Can.*, **36** : 1040-1048.
- VUORINEN, P.J. 1985 - Organochlorine compounds in baltic salmon and trout. *Chemosphere*, **14** : 1729-1740.
- WAID, J.S. 1986 - *PCBs and the environment*. Vol. I, II, III, CRC Press. Boca Raton, Florida.
- ZAROOGIAN, G.E., HELTSHE, J.F. et JOHNSON, M. 1985 - Estimation of bioconcentration in marine species using structure activity models. *Environ. Tox. Chem.*, **4** : 3-12.

CHAPITRE III

- ABARNOU, A. et SIMON, S. 1986 - Contamination de l'estuaire et de la baie de Seine par les PCB - Bilan des études - La baie de Seine (Greco-Manche) Université de Caen, 24-26 avril 1985 - IFREMER. Actes de colloques, **4** : 471-476.
- ADAMS, J.A. 1983 - Effects of PCB (Aroclor 1254) on early development and mortality in Arbacia eggs. *Water, Air, and Soil Pollution*, **20** : 1-5.
- ADDISON, R.F. 1984 - Hepatic mixed function oxygenase (M.F.O.) induction in fish as a possible biological monitoring system. In : *Contaminant effects on Fisheries*. Ed. Cairns V.W., Hodson P.V. and Nriagu J.O. : New-York : J. Wiley and Sons. 51-60.
- ADDISON, R.F., ZINCK, M.E. et WILLIS, D.E. 1981 - Time and dose-dependance of hepatic mixed function oxidase activity in brook trout *Salvelinus fontinalis* on polychlorinated biphenyl residues : implications for «biological effects monitoring». *Environ. Poll. (Ser. A)*, **25** : 211-218.
- ANONYME, 1987 - A report on the IOC/GEPP workshop on the biological effects of pollutants, held at the University of Oslo, Norway. August 86. IOC Groupe of experts on effects of pollutants.
- CAMP, B.J., HEJTMANCIK, E., ARMOUR, C. et LEWIS, D.H. 1974 - Acute effects of Aroclor 1254 (PCB) on *Ictalurus punctatus* (catfish). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **12** : 204-208.
- CORDLE, F., LOCKE, R. et SPRINGER, J. 1982 - Risk assessment in a Federal Regulatory Agency ; An assessment of risk associated with the human consumption of some species of fish contaminated with Polychlorinated Biphenyls (PCBs) - *Environ. Health Perspect.*, **45** : 171-182.
- DE FOE, D.L., VEITH, G.D. et CARLSON, R.W. 1978 - Effects of Aroclor 1248 et 1260 on the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) - *J. Fish. Res. Board Can.* Vol., **35** : 997-1002.
- DUKE T.W., LOWE, J.I. et WILSON, A.J. Jr. 1970 - A PCB (Aroclor 1254) in the water, sediment and biota of Escambia Bay, Florida - *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **5** : 171-181.
- EISLER, R. 1986 - Polychlorinated biphenyls hazard to fish, wildlife and invertebrates : a synoptic review. *biol. Report 85 (1-7) April 86 contaminant hazard reviews. Report n° 7, U.S. Depart. of the Interior.*
- E.P.A., 1980 - *Ambient water quality criteria for polychlorinated biphenyls*. U.S., Environ. Protection Agency Rep. 440/5-80-068-211 pp.

- FORLING, L. 1980 - Effects of Clophen A50, 3-methylcholanthrene, pregnenolone-19 X-carbonitrile and phenobarbital on the hepatic microsomal cytochrome P-450 dependent monooxygenase system in rainbow trout, *Salmo gairdneri*, of different age and sex. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **54** : 420-430.
- FRANKLIN, R.B., ELCOMBE, C.R., VODICNIK, M.J. et LECH, J.J. 1980 - Comparative aspects of the disposition and metabolism of xenobiotics in Fish and Mammals. *Fed. Proc.*, **39** : 3144-3149.
- FREEMAN, H.C. et EDLER, D.R. 1975 - The effect of polychlorinated biphenyl on steroidogenesis and reproduction of brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *Can. J. Biochem.*, **53** : 666-670.
- FRIES, C.R. et LEE, R.F. 1984 - Pollutant effects on the mixed function oxygenase (MFO) and reproductive systems of the marine polychaete *Nereis virens*. *Mar. Biol.*, **79** : 187-193.
- GOLSTEIN, J.A., NICKMAN, P., BERGMAN, H., MC KINNEY, J.D. et WALKER, M.P. 1977 b - Separation of pure polychlorinated biphenyls isomers into two types of inducers on the basis of induction of cytochrome P 450 or P 448. *Chem. Biol. Interact.*, **17** : 69-87.
- GRUGER, E.H., WEKEL, M.M., NUMOTO, P.T. et CRADDOCK, D.R. 1977 - Induction of hepatic hydrocarbon hydroxylase in salmon exposed to petroleum dissolved in seawater and to petroleum and polychlorinated biphenyls, separate and together, in food. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **17** : 512-520.
- HANSEN, D.J., PARRISH, P.R., LOWE, J.I. et WILSON, A.J. Jr 1971 - Chronic toxicity, uptake and retention of Aroclor 1254 in two estuarine fishes. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **6** : 113-119.
- HANSEN, D.J., SCHIMMEL, S.C. et FORESTER, J. 1975 - Effects of Aroclor 1016 of Embryos, Fry, Juveniles and Adults of Sheepshead Minnows (*Cyprinodon variegatus*). *Trans. Am. Fish. Soc.*, **3** : 584-588.
- HARDING, L.W., PHILIPS, J.R. et J.H., 1978 - Polychlorinated Biphenyls (PCB) Effects on Marine Phytoplankton Photosynthesis and Cell division. *Mar. Biol.*, **49** : 93-101.
- HILL, D.W., HEJTMANCIK, E. et CAMP, B.J. 1976 - Induction of hepatic microsomal enzymes by Aroclor 1254 in *Ictalurus punctatus* (Channel catfish). *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **16** : 495-501.
- HOGAN, J.W. et BRAUHN, J.L. 1975 - Abnormal rainbow trout fry from eggs containing high residues of a PCB (Aroclor 1242). *Prog. Fish. Cult.*, **37** : 229-230.
- ITO, Y. et MURATA, T. 1980 - Studies on the influence of polychlorinated biphenyls (PCB) on aquatic organisms. III. Influence of PCB on drugmetabolising enzyme system in carp. *Eisei Kagaku*, **26** : 21-27.
- JENSEN, A.L. 1971 - The effect of increased mortality on the young in a population of brook trout, a theoretical analysis. *Trans. Am. Fish. Soc.*, **100** : 456-459.
- JENSEN, S., JOHANSSON, N. et OLSSON, M. 1970 - PCB : Indications of effects on salmon. PCB Conference : National swedish Environment Protection Board, Sept. 29, Stockholm.
- KINTER, W.B., MERKENS, L.S., JANICKI, R.H. et GUARINO, A.M. 1972 - Studies on the mechanism of toxicity of DDT and PCB's : disruption of osmoregulation in marine fish. *Environ Health Perspect.*, **1** : 159-164.
- KLAPOW, L.A. et LEWIS, R.H. 1979 - Analysis of toxicity data for California marine water quality standards. *J. Water Poll. Control Fed.*, **51** : 2054-2070.
- KLEPPEL, G.S. et Mc LAUGHLIN, J.J.A. 1980 - PCB Toxicity to Phytoplankton : Effects of Dose and Density - Dependent Recovery Responses. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **24** : 696-703.
- LAUGHIN, R.B., NEFF, J.M. et GIAM, C.S. 1977 - In *Pollutant Effects on Marine Organisms*, ed. C.S. Giam D.C. health Co. Lexington Mass. : 95-110.

- LECH, J.J. et BEND, J.R. 1980 - Relationship between biotransformation and the toxicity and fate of xenobiotic chemicals in fish. *Environ. Health Perspect.*, **34** : 115-131.
- LECH, J.J., VODICNICK, M.J. et ELCOMBE, C.R. 1982 - Induction of monooxygenase activity in fish. In : *Aquatic toxicology*. ed. L.J. Weber, Raven Press, New-York : 107-148.
- LIVINGSTONE, D.R. 1985 - Responses of the detoxication/toxication enzyme Systems of mollusc to organic pollutants and xenobiotics. *Mar. Poll. Bull.*, **16** : 158-164.
- LOWE, J.I., PARRISH, P.R., PATRICK, J.M., FORESTER Jr et J. 1972 - Effects of the Polychlorinated Biphenyls Aroclor 1254 on the American Oyster (*Crassostrea virginica*). *Mar. Biol.*, **17** : 209-214.
- LUNDY, P., WURSTER, C.F. et ROWLAND, R.G. 1984 - A two species marine algal bioassay for detecting aquatic toxicity of chemical pollutants. *Water Res.*, **18** : 187-194.
- MAC, M.J. et SEELYE, J.G. 1981 - Potential Influence of Acetone in Aquatic bioassay Testing the Dynamics and Effects of PCB's. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **27** : 359-363.
- MC CONNEL, E.E. 1980 - Acute and chronic toxicity, carcinogenesis, reproduction, teratogenesis and mutagenesis in animals. In : *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*. Ed. Kimbrough R.D., Elsevier, 406 pp.
- MAUCK, W.L., MEHRLE, P.M. et MAYER, F.L. 1978 - Effects of the Polychlorinated Biphenyls Aroclor 1254 on Growth Survival and Bone Development in Brook Trout (*Salvelinus fontinalis*). *J. Fish. Res. Board Can.*, **35** : 1084-1088.
- MELANCON, M.J., ELCOMBE, C.R., VODICNICK, M.J. et LECH, J.J. 1981 - Induction of cytochromes P 450 and mixed function oxidase activity by polychlorinated biphenyls and B-naphthoflavone in carp (*Cyprinus carpio*). *Comp. Biochem. Physiol.*, **69 C** : 219-226.
- MELANCON, M.J. et LECH, J.J. 1983 - Dose-effects relationship for induction of hepatic monooxygenase activity in Rainbow trout and by Aroclor 1254. *Aquatic Toxicol.*, **4** : 51-61.
- MONOD, G. 1985 - Egg Mortality of lake Geneva Chan (*Salvelinus alpinus* L.) contaminated by PCB and DDT deviates. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **35** : 531-536.
- NARBONNE, J.F. et GALLIS, J.L. 1979 - In vivo and in vitro effect of Phenoclor DP6 on drug metabolizing activity in mullet livet. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **23** : 338-343.
- NEBEKER, A.V. et PUGLISHI, F.A. 1974 - Effect of Polychlorinated Biphenyls - PCB's on Survival and Reproduction of Daphnia, Gammarus and Tanytarsus. *Trans. Am. Fish.*, **3** : 722-728.
- NIMMO, D.R., BLACKMAN, R.R., WILSON, A.J. et Jr, FORESTER, J., 1971 - Toxicity and distribution of Aroclor 1254 in the pink shrimp *Penaeus duorarum*. *Mar. Biol.*, **11** : 191-197.
- PARKE, D.V. 1985 - The role of cytochrome P 450 in the metabolism of pollutants. *Mar. Envir. Res.*, **17** : 97-100.
- PAYNE, J.F., FANCEY, L.L., RAHIMTULA, A.D. et PORTER, E.L. 1987 - Review and perspective on the use of Mixed-function oxygenase enzymes in biological monitoring - *Comp. Biochem. Physiol.*, **86 G** : 233-245.
- PESONEN, M., ANDERSSON, T. et FORLIN, L. 1985 - Characterization and induction of cytochrome P 450 in the Rainbow Trout Kidney. *Mar. Envir. Res.*, **17** : 106-108.
- POHL, R.J., BEND, J.R., GUARINO, A.M. et FOUTS, J.R. 1974 - Hepatic microsomal mixed-function oxidase activity of several marine species from coastal Maine. *Drug. Metabol. Dispos.*, **2** : 545-555.
- REIJNDERS, P.J.H. 1986 - Reproductive failure in common seals feeding on fish from polluted coastal waters. *Nature*, **324** : 456-457.

- ROBERTS, J.R., RODGERS, D.W., BAILEY, J.R. et RORKE, M.A. 1978 - *Polychlorinated Biphenyls : Biological criteria for an assesment of their effects on environment quality* - Assoc. Commit. on Scient. Criteria for Environ. Quality. NRCC n° 16077.
- ROESIJADI, G., PETROCELLI, S.R., ANDERSON, J.W., GIAM, C.S. et NEFF, G.E. 1976 - Toxicity of Polychlorinated Biphenyl (Aroclor 1254) to Adult, Juvenils and larvae Stages of the Shrimp : *Palaemonetes pugio*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 15 : 297-304 et 359-363.
- SADLER, M.C., RENTON, K.W. et ADDISON, R.F. 1985 - Turnover of hepatic hemoproteins in Rainbow Trout. *Mar. Environ. Res.*, 17 : 91-93.
- SAFE, S., WYNDHAM, C., CRAWFORD, A. et KOHLI, J. 1978 - Metabolism : detoxication or toxification. In : *Aquatic pollutants. Transformation and biological effects* - eds. Hutzinger (D.), Van Lelyveld (L.H.), Zoeteman (BCJ). Pergamon Press, N.Y. 518 pp.
- SAFE, S., WYNDHAM, C., PARKINSON, A., PURDY, R. et CRAWFORD, A. 1980 - Halogenated bipheyl metabolism. In : *Hydrocarbons and Halogenated hydrocarbons in the aquatic environment*. Eds. B.K. Afghan et D. Mackay. New-York : Plenum Press : 537-544.
- SCHIMMEL, S.G., HANSEN, D.J. et FORESTER, J. 1974 - Effects of Aroclor 1254 on Laboratory-Reared Embryos and Fry of Sheepshead Minnows (*Cyprinodon variegatus*). *Trans. Am. Fish. Soc.*, 3 : 582-586.
- SPIES, R.B., DAVID, W.R., MONTAGNA Jr., P.A. et IRELAND, R.R. 1985 - Reproductive Success, Xenobiotics contaminants and hepatic Mixed-function Oxidase (MFO) activity in *Platichthys flesus* populations from San Francisco Bay. *Mar. Envir. Res.*, 14 : 117-121.
- SPIES, R.B., FELTON, J.S. et DILLARD, L. 1982 - Hepatic mixed function oxidase in Californias Flatfishes are increased in contaminated Environments and by Gil and PCB ingestion. *Mar. Biol.*, 70 : 117-127.
- STALLING, D.L. et MAYER, F.L. Jr 1972 - Toxicities of PCB's to fish and environmental residues. *Environ. Health. Perspect.* 1 : 159-164.
- SUTEAU, P., MIGAUD, M.L. et NARONNE, J.F. 1985 - Métabolisation des hydrocarbures aromatiques polycliques chez un bivalve marin - Acte du Ile Symposium International - Bordeaux Mer : 231-242.
- VERNBERG, F.G., GURAM, M.S. et SAVORY, A. 1977 - Survival of larval and adult fidler crabs exposed to Aroclor 1016 and 1254 and different temperature - salinity combinaison. In : *Physiological Responses of Marine Biota to Pollutans*. Ed. J. Vernberg, A. Calabrese, F. Thurberg and W. Ernberg. Academic Press London.
- WEIS, P. et WEIS, J.S. 1982 - Toxicity of the PCB's Aroclor 1254 to Embryos and larvae of the munnichog *Fundulus heteroclitus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 15 : 297-304.
- WILDISH, D.J. 1970 - The toxicity of PCB's in seawater of *Gammarus oceanicus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 5 : 202-204.
- WILDISH, D.J. et ZITKO, V. 1971 - Uptake of PCB's from seawater by *Gammarus oceanicus*. *Mar. Biol.*, 9 : 213-218.
- WILLIAMS, D.E. et BUHLER, D.E. 1983 - Comparative properties of purified cytochrome P 448 from B-Naphtoflavone treated rats and rainbow trout. *Comp. Biochem. Physicol. Biol.*, 75 C 1 : 25-329.

CHAPITRE IV

- ABARNOU, A., ROBINEAU, D. et MICHEL, P. 1986 - Contamination par les organochlorés des dauphins de Commerson des îles Kerguelen. *Oceanol. Acta*, **9** : 19-30.
- ALBRO, P.W., CORBETT, J.T. et SCHROEDER, J.L. 1981 - Quantitative characterization of PCB mixtures by gas chromatography using capillary columns. *J. Chromatogr.*, **205** : 103-111.
- BALLSCHMITER, K.H. et ZELL, M. 1980 - Analysis of PCB by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor and Clophen PCB mixtures. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **302** : 20-31.
- BIDLEMAN, T.F. 1984 - Estimation of vapor pressures of nonpolar organic compounds by capillary gas chromatography. *Anal. Chem.*, **56** : 2490-2496.
- BOON, J.P. et DUINKER, J.C. 1986 - Monitoring of cyclic organochlorines in the marine environment. *Env. Monitor. Assessment*, **7** : 189-208.
- BOON, J.P., REIJNDERS, P.J.H., DOLS, J., WENSVOORT, P. et HILLEBRAND, M.T.J. 1987 - The kinetic of individual PCB congeners in female harbour seals (*Phoca vitulina*), with evidence for structure-related metabolism. *Aquat. Toxicol.* : **10**, 307-324.
- BRINKMAN, U.A.Th. et De KOK, A. 1980 - Production, properties and usage. In *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxines and related products*, Kimbrough R.D. Ed., Elsevier, 406 pp.
- BROWNAWELL, B.J. et FARRINGTON, J.W. 1986 - Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50** : 157-169.
- BRUGGEMAN, W.A., MARTON, L.B., KOOIMAN et HUTZINGER, O. 1981 - Accumulation and elimination of di-, tri- and tetrachlorobiphenyls by gold fish after dietary and aqueous exposure. *Chemosphere*, **10** : 811-832.
- BRUGGEMAN, W.A., VAN DER STEEN, J. et HUTZINGER, O. 1982 - Reversed phase thin-layer chromatography of PAH, PCB. Relationship with hydrophobicity as measured by aqueous solubility and octanol-water partition coefficient. *J. Chromatogr.*, **238** : 335-346.
- BURKHARD, L.P., ANDREN et TRONG 1985 - Estimation of vapor pressures for PCB : a comparison of eleven predictive methods. *Environ. Sci. Technol.*, **19** : 500-507.
- BURKHARD, L.P., ARMSTRONG et ANDREN, A.W. 1985 - Henry's law constants for the PCBs. *Environ. Sci. Technol.*, **19** : 590-596.
- BUSH, B., CONNOR, S. et SNOW, J. 1982 - Glass capillary gas chromatography for sensitive, accurate PCB analysis. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **65** : 555-556.
- DUINKER, J.C., HILLEBRAND, M.T.J., PARLMORK, K.H. et WILHEMSEN, S. 1980 - Evaluation of existing methods for quantification of PCB in environmental samples. Suggestions for an improved method based on measurement of individual components. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **25** : 956-964.
- DUINKER, J.C. et HILLEBRAND, M.T.J. 1983 - Composition of PCB mixtures in biotic and abiotic marine compartments (Dutch Wadden Sea). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **31** : 25-32.

- DUINKER, J.C. et HILLEBRAND, M.T.J. 1983 - Characterization of PCB components in Clophen mixtures by capillary GC-MS and GC-ECD techniques. *Environ. Sci. Technol.*, **17** : 449-459.
- DUINKER, J.C., BOON, J.P. et HILLEBRAND, M.T. 1984 - Organochlorines in the Dutch Wadden sea. *Netherlands Institute for Sea Research. Pub. 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** : 229-238.
- DUINKER, J.C., SCHULZ, D.E. et PETRICK, C. 1988a - Multidimensional gas chromatography with electron capture detection for the determination of toxic congeners in polychlorinated Biphenyl mixtures. *Anal. Chem.*, **60** : 478-482.
- DUINKER, J.C., SCHULTZ, D.E. et PETRICK, C. 1988 b - Selection of chlorinated biphenyls congeners for analysis in environmental samples. *Mar. Pollut. Bull.* **19** : 19-25.
- DUINKER, J.C., KNAP A.H., BINKLEY, K.C., VAN DAM, G.H., DARREL-REW, A. et HILLEBRAND, M.T.J. 1988 - Method to represent the qualitative and quantitative characteristics of PCB mixtures. *Mar. Pollut. Bull.*, **19** : 74-79.
- FARRINGTON, J.W. et WESTALL, J. 1986 - Organic chemical pollutants in the oceans and groundwater : a review of fundamental chemical properties and biogeochemistry. In : *The role of the oceans as a waste disposal option*. D. Reidel Pub.
- FURUKAWA, K. 1986 - Modification of PCBs by bacteria and other microorganisms. In : *PCBs and the environment relationship*. p. 89-100. Vol II, Waid J.S. ed., CRC Press, 191 pp.
- GOLDSTEIN, J.A. 1980 - Structure-activity relationship for the biochemical effects and the relationship to toxicity. In : *Halogenated biphenyls and related products*. Kimbrough Ed. Elsevier Pub, 406 pp.
- JENSEN, S. et SUNDSTROM, G. 1974 - Structures and levels of most chlorobiphenyls in two technical PCB products and in human adipose tissue. *Ambio*, **3** : 70-76.
- JONES, K.C. 1988 - Determination of PCB in human foodstuffs and tissues : suggestions for a selective congener analytical approach. *Sci. Total. Environ.*, **68** : 141-149.
- KERKHOFF, M.A.T., De VRIES, A., WEGMAN, R.C.C. et HOFSTEE, A.W.N. 1982 - Analysis of PCBs in sediments by glass capillary gas chromatography. *Chemosphere*, **11** : 165-174.
- LEIFER, A., BRINK, R.H., THOM, G.C. et PARTYMILLER K.G. 1983 - Environmental transport and transformation of PCB. EPA 560/5-83-025.
- MACKAY, D., MASCARENHAS, R. et SHIU, W.Y., 1980 - Aqueous solubility of PCB. *Chemosphere*, **9** : 257-264.
- MC CALL, P.J., LASKOWSKI, D.A., SWANN, R.L. et DISHBURGER, H.J. 1983 - Estimation of environmental partitioning of chemicals in model ecosystems. *Residues Reviews*, **85** : 231-244.
- MC CONNELL, 1980 - Acute and chronic toxicity, carcinogenesis, reproduction, teratogenesis and mutagenesis in animals. In : *Halogenated biphenyls and related products*. Kimbrough Ed. Elsevier. Pub. 406 pp.
- MULLIN, D., POCHINI, M.A., MC CRINDLE, S., ROMKES, M., SAFE, SH. et SAFE, L.M. 1984 - High resolution PCB analysis : synthesis and chromatographic properties of all PCB 209 congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **18** : 468-476.
- NIIMI, A.J. et OLIVER, B.G. 1989 - Biological half lives of PCB congeners in whole fish and muscle of rainbow trout. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **40** : 1388 - 1394.

- OPPERHUIZEN, A. 1987 - Relationships between octan-1-01/water partition coefficients, aqueous activity coefficients and reversed phase HPLC, capacity factors of alkylbenzenes, chlorobenzenes, chloronaphthalenes and chlorobiphenyls. *Toxicol. Environ. Chem.*, **15** : 249-264.
- RAPAPORT, R.A. et ELSENREICH, S.J. 1984 - Chromatographic determination of octanol-water partition coefficients for 58 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **18** : 163-170.
- ROBERTS, L. 1987 - Discovering microbes with a taste for PCBs. *Science*, **237** : 975-977.
- SAFE, S., WYNDHAM, C., CRAFT, A. et KOHLI, J. 1978 - Metabolism : detoxification or toxification. In : *Aquatic pollutants : transformation and biological effects*. Hutzinger, Van Lelyveld and Zoeteman Eds. Pergamon Pub., 518 pp.
- SAFE, S., BANDIERA, S., SAWYER, T., ROBERTSON, L., SAFE, L., PARKINSON, A., THOMAS, S.E., RYAN, D.E., REIK, L.M., LEVIN, W., DENOMME, M.A. et FUJITA, T. 1985 - PCBs : structure-function relationships and mechanism of action. *Environ. Health Perspectives*, **60** : 47-56.
- SCHULTE, E. et ACKER, L. 1974 - Gas-Chromatographie mit Glascapillaren bei Temperaturen bis zu 320° C und ihre Anwendung zur Trennung von Polychlorbiphenylen. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **286** : 260-267.
- SCHULTE, E. et MALISCH, R. 1983 - Berechnung der wahren PCB. Gehalte in Umweltproben. I. Ermittlung der Zusammensetzung zweier technischer PCB-Gemische. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **314** : 545-551.
- SCHULTE, E. et MALISH, R. 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.
- SHAW, G.R. et CONNELL, D.W. 1980 - Relationships between steric factors and bioconcentration of PCB by the sea mullet. *Chemosphere*, **9** : 731-743.
- SHAW, G.R. et CONNELL, D.W. 1984 - Physico-chemical properties controlling PCB concentrations in aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.*, **18** : 18-23.
- SISSONS, D. et WELTI, D. 1971 - Structural identification of PCB in commercial mixtures by gas liquid chromatography, nuclear magnetic resonance and mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, **60** : 15-32.
- TANABE, S., HIDAHA, H. et TATSUKAWA, R. 1983 - PCB and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere*, **12** : 277-288.
- TANABE, S., TATSUKAWA, R. et PHILLIPS, D.J.H. 1987 - Mussel as bioindicators of PCB pollution : A case study on uptake and release of PCB isomers and congeners in green-lipped mussels (*Perna viridis*) in Hong Kong waters. *Environ. Pollut.*, **47** : 41-62.
- TUINSTRAL, L.G.M.Th. et TRAAG, W.A. 1983 - Capillary gas chromatographic-mass spectrometric determination of individual chlorobiphenyls in technical Aroclors. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66** : 708-717.
- TUINSTRAL, L.G.M.Th., DIESSEN, J.J.M., HEUKENS, H.H., VAN MUSTEREN, T.J., ROOS, A.H. et TRAAG W.A. 1983 - Quantitative determination of specified chlorobiphenyls in fish with capillary gas chromatography and its use for tolerance purposes. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **14** : 145-157.
- TUINSTRAL, L.G.H.Th., ROOS, A.H., GRIEPINK, B. et WELLS, D.E. 1985 - Interlaboratory studies of the determination of selected chlorobiphenyls congeners with capillary gas chromatography using splitless and on-column injection techniques. *J. HRC and CC*, **8** : 475-479.
- VAN ZOEST, R. et VAN ECK, G.Th.M. 1986 - The behaviour of PCB in the Scheldt estuary (*com. pers.*).
- WESTCOTT, J.W., SIMON, C.G. et BIDDLEMAN, T.F. 1981 - Determination of PCB vapor pressures by a semimicro gas saturation method. *Environ. Sci. Technol.*, **15** : 1375-1378.

ANNEXE

REGLEMENTATIONS CONCERNANT LE MILIEU MARIN

Une gestion efficace de la qualité des eaux requiert de considérer un ensemble de facteurs sociaux. Dans tous ces domaines, les avis sont susceptibles de varier au cours du temps, selon les nouveaux résultats scientifiques, les développements techniques et les changements sociaux. C'est pourquoi, les formulations des réglementations ont été le plus souvent conçues de façon à permettre des évolutions.

Dans le cas des PCB, la législation a porté d'abord sur les usages afin de limiter la dispersion, puis sur les effets en établissant des "standards de qualité" ou des "normes de salubrité" en vue de protéger la vie aquatique et la santé humaine. Avant de présenter les "normes" spécifiques au milieu marin, la réglementation en matière d'usage sera rappelée puisque la réduction des apports contaminants à la source se traduit bien évidemment par une amélioration de la qualité de l'environnement.

1. REGLEMENTATIONS CONCERNANT LES USAGES

Dès le début des années soixante-dix, diverses actions nationales et internationales ont été engagées pour restreindre l'utilisation des PCB et ainsi limiter leur dispersion dans l'environnement. Les premiers pays qui ont institué des mesures réglementaires concernant spécifiquement les PCB sont les Etats-Unis (1970), le Japon, la Norvège, la Suède, la Suisse (1971), l'Australie (1973), la France (1975), le Danemark (1976) et le Canada (1977).

L'une des premières actions adoptées au niveau international a été celle prise par le conseil des pays de l'OCDE en 1973 sur "la protection de l'environnement par un contrôle des diphényles polychlorés". Au niveau européen, deux directives de la CEE ont été adoptées, celle du 6 avril 1976 (76/403/CEE) qui concerne l'élimination des PCB et PCT, et celle du 27 juillet 1976 (76/769/CEE) qui traite des limitations de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses, dont les PCB et PCT. Cette dernière directive a été modifiée le 1er octobre 1985 ; elle interdit à présent la mise sur le marché d'appareils contenant des PCB et PCT à partir du 30 juin 1986.

Plus spécifiquement en France, la vente, l'utilisation et l'élimination des PCB sont contrôlés par le décret paru au Journal Officiel du 26 juillet 1975 qui définit les "conditions d'emploi des polychlorobiphényles". L'usage et la commercialisation des PCB ne sont autorisés que pour les cas suivants :

- Systèmes électriques fermés où un taux de récupération de 95 % est possible ;
- Condensateurs contenant moins de 1 kg à condition que le nombre moyen de chlore par molécule ne soit pas supérieur à 3 et que les déchets soient détruits ;
- Fluides caloporteurs, sauf dans les installations concernant la nourriture humaine ou animale, ou les produits pharmaceutiques ;
- Fluides hydrauliques dans les mines ;
- Usages expérimentaux sans risque pour l'environnement.

Le décret 87/59 du 2 février 1987 constitue l'application de la directive CEE de 1985. A présent, l'utilisation des PCB dans les nouveaux appareils à systèmes clos mis en service est interdite ; les anciens appareils restent toutefois soumis aux dispositions du décret de 1975. Ce type de réglementation est également en vigueur aux Etats-Unis depuis 1985 (EPA-40 CFR part 761).

2. NORMES A L'EMISSION

L'annexe 1 de la convention internationale de Londres, signée en 1972, qui concerne l'immersion des déchets en mer, indique que le déversement des PCB est interdit. Les conventions régionales sur la prévention de la pollution marine résultant de l'immersion de déchets et autres matières (convention d'Oslo de 1974) et des apports d'origine telluriques (convention de Paris de 1974) adoptent des dispositions pour éviter la pollution des mers, notamment par les substances organiques halogénées, donc par les PCB.

Le Journal Officiel des Communautés Européennes du 26 septembre 1985 publie une proposition de directive qui interdit le déversement en mer de substances toxiques, parmi lesquelles les "composés organohalogénés" et composés qui peuvent donner naissance à de telles substances dans le milieu marin. Cette directive correspond bien à l'approche retenue au niveau communautaire par la CEE qui préconise l'élimination des eaux de surface des polluants de la liste noire. Ces normes s'appliquent indépendamment de la nature du rejet et du milieu dans lequel il est effectué.

Ce type de normes a été établi pour les PCB au Japon en 1975 :

- Normes d'émission pour les effluents industriels : $3 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- Norme environnementale d'élimination des sédiments (considérés comme sources secondaires de contamination) contenant plus de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ de PCB (poids sec).

3. REGLEMENTATION EN MATIERE DE QUALITE DES EAUX NATURELLES

Selon l'Agence pour la Protection de l'Environnement (EPA) aux Etats-Unis, la norme pour le maintien et la préservation des écosystèmes aquatiques, aussi bien terrestres que marins, est fixée à 1 ng.l^{-1} pour les PCB. Cette limite constitue selon la législation américaine le niveau de protection des eaux destinées à la cueillette des mollusques en vue d'une consommation humaine.

La directive européenne (79/923/CEE) du 30 octobre 1979 reconnaît la nécessité d'une action en ce sens. Elle prévoit que la consommation en substances organohalogénées dans l'eau des zones conchylicoles "ne doit pas dépasser un niveau qui provoque des effets nocifs sur les coquillages et leurs larves". Des normes de qualité doivent être définies dans un proche avenir.

En France, la réglementation n'a rien retenu à l'heure actuelle.

4. REGLEMENTATION CONCERNANT LES PRODUITS ALIMENTAIRES

Diverses normes ont été établies dans de nombreux pays. Elles sont variables selon la nature des produits alimentaires envisagés. Elles ne sont pas non plus définitives ; ainsi la Food and Drug Administration (FDA) aux Etats-Unis a récemment ramené la concentration maximale admissible de PCB dans les produits de la pêche de $5,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ à $2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$. Le tableau ci-dessous résume les normes existantes.

5. REGLEMENTATION EXPRIMEE PAR CONGENERE

Un remaniement récent de la législation des Pays-Bas, effectué en décembre 1984, établit de nouvelles valeurs maximales basées sur 7 congénères de PCB qui concernent quatre différentes espèces de poissons et sous-produits de poisson. Ceci constitue à l'heure actuelle la première réglementation d'un pays européen sur la base de congénères de PCB.

Concentrations maximales admissibles de PCB dans les produits alimentaires et espèces comestibles.
(concentrations exprimées en mg.kg⁻¹, poids humide)

Pays	Produits comestibles	Normes	
Europe			
France	poissons, mollusques, crustacés	2,0	(note IFREMER 82/8108)
Pays-Bas	maquereau	3,0	
	anguille	5,0	
	foie de poisson	15,0	
	autres poissons	1,0	
Royaume-Uni	poissons	5,0	
Suède	poissons, mollusques, crustacés	2,0	
	foie de poisson, saumon	5,0	
Suisse	poissons et produits de la pêche	1,0	
Amérique			
Canada	poissons	2,0	
Etats-Unis	poissons, mollusques, crustacés	2,0	
	lait (par rapport aux corps gras)	1,5	
	lait en poudre pour le nourrisson	0,2	
	viande (par rapport aux lipides)	3,0	
	volaille (par rapport aux lipides)	3,0	
	oeufs	0,3	
	(récipients et emballages)	10,0	
Asie			
Japon	poissons, mollusques	0,5	
	crustacés	3,0	
	lait entier	0,1	
	produits laitiers	1,0	
	lait en poudre pour nourrisson	0,2	
	viande	0,5	
	oeufs	0,2	
	(récipients et emballages)	5,0	

Constituants PCB utilisés

Constituant		Numéro
2,4,4'-	trichlorobiphényle	28
2,2',5,5'-	tétrachlorobiphényle	52
2,2',4,5,5'-	pentachlorobiphényle	101
2,3',4,4',5-	pentachlorobiphényle	118
2,2',3,4,4',5-	hexachlorobiphényle	138
2,2',4,4',5,5'-	hexachlorobiphényle	153
2,2',3,4,4',5,5'-	heptachlorobiphényle	180

Concentrations maximales admissibles des constituants de PCB exprimées en mg.kg⁻¹ de produits frais

Produit	Constituants de PCB					
	28	52	101	118	153	180
Foie de poisson	1,50	0,60	1,20	1,50	1,50	2,00
Anguille	0,50	0,20	0,40	0,50	0,50	0,60
Maquereau, hareng	0,30	0,12	0,24	0,30	0,30	0,36
Autres poissons	0,10	0,04	0,08	0,08	0,10	0,12