

THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne

Mémoire présenté dans le cadre de la VAE pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

en Chimie environnementale marine

École Doctorale des Sciences de la Mer

Présentée par

Alain Abarnou

Préparée à Ifremer

**Contamination chimique du
milieu marin :
de la mesure à l'évaluation des
risques**

Thèse soutenue le 5 juin 2013

devant le jury composé de :

Pascal GENTE

Directeur de Recherche, Vice-président de l'UBO en charge de la Recherche et de l'Innovation, Président

Alain SALIOT

Professeur émérite de Physique et Chimie Marine à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, Rapporteur

Philippe GARRIGUES

Directeur de recherche CNRS, Directeur de l'Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux 1, Rapporteur

Benoît BELIAEFF

Directeur du Département Ressources Biologiques et Environnement, Ifremer-Nantes, Examineur

Frédéric JEAN

Professeur, Directeur de l'École Doctorale des Sciences de la Mer, IUEM-Brest, Examineur

Ricardo RISO

Professeur de Chimie Marine, IUEM-UBO Brest, Examineur



UNIVERSITE DE
BRETAGNE
OCCIDENTALE

Validation des Acquis d'Expérience

Application du décret N°2002-590 du 24 avril 2002

Année universitaire 2012 / 2013

Diplôme de Doctorat en chimie environnementale marine

Ecole Doctorale des Sciences de la Mer (EDSM)

Candidat : ABARNOU Alain

Résumé

Ce bilan d'activité intitulé « **Contamination chimique du milieu marin : de la mesure à l'évaluation des risques** » retrace les étapes essentielles de mon parcours à Ifremer entre novembre 1975 et juin 2013.

Le premier chapitre traite de la chloration dans l'eau de mer et les rejets chlorés en mer, l'identification des sous-produits formés lors de ces traitements, les conditions de leur formation.

Le second chapitre concerne la nature des PCB et leur analyse dans les matrices environnementales. Les PCB considérés comme les meilleurs exemples de composés persistants bioaccumulables constituent les « contaminants phares » de l'ensemble de ce travail et c'est par rapport aux PCB que sont comparés et évalués les autres groupes de contaminants étudiés.

Le troisième chapitre se rapporte aux travaux réalisés dans le cadre de la surveillance RNO (Réseau National d'Observation de la qualité de l'environnement marin) ainsi que dans des études ponctuelles comme un premier inventaire sur les niveaux de présence des dioxines (PCDD et PCDF) dans l'environnement marin littoral ou sur l'utilisation de la moule zébrée (*Dresseinia polymorpha*) comme espèce indicatrice de la contamination de l'estuaire de la Seine.

Les deux chapitres suivants sont consacrés aux travaux sur la bioaccumulation et aux contaminants organiques (PCB, dioxines, HAP, PBDE) dans les organismes et les réseaux trophiques marins soit dans une perspective environnementale sur le devenir des contaminants dans le vivant (chapitre IV) soit dans le cadre de l'évaluation des risques sanitaires ou, plus précisément, de l'estimation de la contribution de la consommation des produits de la mer à l'exposition de l'homme aux résidus chimiques (chapitre V).

Pour terminer, le chapitre VI concerne les empreintes de PCB et de dioxines dans les différentes matrices étudiées ; une interprétation analytique et environnementale des différences observées est proposée ainsi que de possibles applications.

Mots-clés :

Chlore, chloration de l'eau de mer, oxydant, bromoforme, impact environnemental, mécanismes réactionnels, désinfection, Polluants organiques persistants (POP), PCB, dioxines, HAP, PBDE, chlordécone, Baie de Seine, organismes marins, moules, poissons, surveillance environnementale, analyse, bioaccumulation, biotransformation, réseau trophique, modélisation, exposition du consommateur, évaluation des risques chimiques

Abstract

This activity report entitled ("**Chemical contamination of the marine environment: from measurement to risk assessment**") summarizes the main stages my career at Ifremer from November 1975 to June 2013.

The first chapter deals with the seawater chlorination and chlorinated waters released into the sea, the identification and the conditions of the formation of various by-product of these processes.

The second chapter concerns PCBs, their nature, their chemical analysis in environmental matrices. PCBs are considered as the best examples of persistent and bioaccumulable compounds and therefore, in all this report they are flagship contaminants to which other groups of studied substances are compared.

The third chapter refers to studies performed within marine pollution monitoring programme RNO (Réseau National d'Observation de la qualité de l'environnement marin - National observation network on the quality of the marine environment) and well as other more limited studies like a first assessment on the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in the French coastal marine environment and last, on the use of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) as sentinelle species of the chemical contamination in the Seine estuary.

The next two chapters are about bioaccumulation and about the distribution of organic contaminants (PCBs, dioxins, PAHs, PBDEs) in marine organisms and in marine foodwebs. These studies aim at a better knowledge of the presence and fate of these compounds in fish and marine organisms either in an environmental perspective (chapter IV) or in order to contribute to the assessment of their health impact, or more precisely to estimate the relative part of fish and seafood to the human exposure to chemical residues (chapter V).

To conclude, the chapter VI concerns the PCB and dioxin fingerprints in the various studied marine matrices ; analytical and environmental interpretations of the observed differences are suggested as well as possible applications.

Keywords :

Chlorine, seawater chlorination, oxidizing agent, bromoform, environmental impact, reaction mechanisms, disinfection, Persistent organic pollutants (POPs), PCBs, dioxins, PAHs, PBDEs, chlordecone (kepone), Baie de Seine, marine organisms, mussel, fish, environmental monitoring, chemical analysis, bioaccumulation, biotransformation, trophic food web, fish consumer's contaminant exposure, chemical risk assessment.

Sommaire

CONTAMINATION CHIMIQUE DU MILIEU MARIN : DE LA MESURE A L'EVALUATION DES RISQUES

Introduction	p 9
I - Chloration de l'eau de mer et rejets chlorés en mer	13
II - Les PCB : nature, origine, caractéristiques et analyse	21
III - Surveillance des contaminants organiques dans l'environnement marin	33
IV - PCB et contaminants organiques dans les organismes et les réseaux trophiques. Bioaccumulation et biotransformation	47
V - PCB, Dioxines et contaminants persistants dans les espèces marines exploitées	99
VI - PCB et dioxines dans les matrices environnementales	115
Bilan général et perspectives	123

Introduction

Par la diversité de ses activités, le confort et le bien-être qu'elle procure, l'importance des emplois générés l'industrie chimique occupe une place essentielle dans l'économie de nos sociétés modernes. Sans cesse de nouvelles molécules sont synthétisées et mises sur le marché en vue d'applications les plus diverses (intermédiaires de synthèse, produits pharmaceutiques et phytosanitaires, solvants, nouveaux matériaux plastiques, colorants, anti-ignifugeants, isolants, polymères, ...). Cependant, peu d'activités aussi indispensables paraissent autant suspectes de nuisances. Quelques événements de ces cinquante dernières années nous ont fait prendre conscience des dangers de l'industrie chimique pour l'environnement, pour les organismes vivants et finalement pour notre santé. Rappelons les exemples du nuage imprégné de dioxines au dessus de Seveso en juillet 1976, des nombreuses marées noires¹ comme celles du Torrey Canyon (mars 1967), de l'Amoco-Cadiz (mars 1978) de l'Erika (décembre 1999) sur les côtes bretonnes ou encore de la plate-forme

¹ Cedre : Chronologie des accidents de navigation impliquant des pétroliers ou des navires chimiques.
<http://www.cedre.fr/fr/accident/classement-chronologique.php>

pétrolière Deep Sea Horizon dans le golfe du Mexique (avril 2010). D'autres accidents ont illustré tragiquement les conséquences de risques industriels non maîtrisés ; cela a été le cas à Bhopal en Inde (décembre 1984) où près de 4000 personnes sont mortes et où, bien davantage, sont devenues définitivement aveugles, victimes de l'explosion d'un réacteur chimique dans une usine de production de pesticides ou encore à Toulouse en septembre 2001 l'explosion d'un stock de nitrate d'ammonium a causé la mort de 31 personnes, en a blessé 2500 et a entraîné de lourds dégâts matériels.

Ces risques technologiques aux conséquences désastreuses ne sont pas les seuls qui mettent en danger notre environnement et à terme notre santé. A la différence de ces pollutions accidentelles, la contamination chimique chronique de l'environnement constitue une menace plus insidieuse. Ce sont des milliers de substances chimiques qui sont émises dans l'environnement, se retrouvent dans l'air, les eaux de surface et finalement les eaux marines.

Certains de ces composés, potentiellement toxiques, présentent des caractéristiques physico-chimiques qui les rendent bioaccumulables. Cette contamination chimique chronique se manifeste par une exposition chronique à des substances présentes à l'état de traces infimes, difficilement détectées et dont la présence reste parfois insoupçonnée et dont les effets à long terme restent encore insuffisamment connus. Les techniques analytiques, de plus en plus sensibles et spécifiques, ont permis leur détermination dans l'eau, les sédiments et les tissus biologiques, contribuant ainsi de façon décisive à la prise de conscience générale par le grand public de la pollution chronique de l'environnement et de ses ressources exploitées, prise de conscience largement relayée par les médias. Le souhait légitime de préserver notre cadre de vie, celui de disposer d'une alimentation abondante et saine, s'oppose à un développement industriel inconsidéré. Cette prise de conscience a conduit à mettre en œuvre des réglementations d'une part pour limiter à la source les risques chimiques pour l'environnement et la santé comme la directive REACH² et d'autre part pour évaluer, dans certains cas reconquérir le bon état écologique des milieux aquatiques et le maintenir (Directive Cadre Eau, DCE ; Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin, DCSMM).

C'est dans ce contexte, celui des contaminants, de la détermination de leurs niveaux de présence et de la compréhension de leur devenir dans l'environnement marin littoral, que s'est exercée toute mon activité à Ifremer. En proposer un bilan c'est prendre le risque de présenter un inventaire hétéroclite. Les contributions aux suivis des accidents pétroliers (Amoco-Cadiz et Gino, 1978-1981) en ont été éliminées, s'agissant essentiellement de mesures à caractère routinier dans le cadre de suivi d'impact de pollutions accidentelles. Les travaux présentés se rapportent à la chloration de l'eau de mer, aux rejets chlorés en mer, aux PCB et autres contaminants organiques persistants dans les organismes et plus généralement dans l'environnement marin.

Pour cette présentation, le premier fil conducteur évident est l'axe chimie du chlore caractérisé par la succession chlore, chloration de l'eau de mer, PCB et composés autres organochlorés persistants (dioxines), composés organo-halogénés de haut poids moléculaire (PBDE et composés perfluorés). La chimie du chlore a toujours eu une place essentielle dans l'ensemble de la filière chimie. C'est aussi incontestablement une source de nuisances provoquées tout au long du cycle de vie ces substances chlorées et de leurs produits dérivés depuis leur production (énergie, mercure), par leur transport, au cours de leur utilisation et finalement lors de leur destruction (démantèlement d'usines et d'équipements, incinérations). Le « chimiste marin » ne manquera pas de signaler que le chlore est produit à partir du sel de mer (exploitation des marais salants et le plus souvent des dépôts salins profonds) et finalement, après de multiples transformations et usages, les nuisances

² REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals. La directive européenne Reach est un règlement européen ([règlement n°1907/2006](#)) entré en vigueur en 2007 pour sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne. Il s'agit de recenser, d'évaluer et de contrôler les substances chimiques fabriquées, importées, mises sur le marché européen.

d'origine chimique ainsi créées retournent à la mer et constituent une possible menace pour les écosystèmes marins.

Cette évocation succincte de l'importance accordée aux substances chimiques conduit à préciser les termes, utilisés plus ou moins indifféremment, que sont contaminants et polluants chimiques. Les chimistes de l'environnement, fidèles à une approche analytique, préfèrent le terme contaminant qui se réfère à la présence ; le terme polluant, lui, prend davantage en compte la notion d'effets biologiques.

contaminant : substance présente dans l'environnement en concentration supérieure au bruit de fond naturel ou en concentration détectable (substance de synthèse)

Polluant (marin) : substance introduite par l'homme, directement ou indirectement, dans l'environnement marin, les estuaires inclus, entraînant des effets délétères tels que des effets nuisibles aux ressources vivantes, des risques pour la santé humaine, une gêne aux activités marines comme la pêche, la dégradation des possibilités d'utilisation de l'eau de mer y compris les activités de loisir (GESAMP)

GESAMP : Group of Experts of the Scientific Aspects of Marine Pollution

Elle conduit aussi à s'interroger sur les raisons qui poussent à étudier les contaminants chimiques dans l'environnement marin. Il est possible d'en énoncer au moins trois :

- s'y intéresser parce que ce sont des substances réactives qui peuvent avoir des effets toxiques sur les organismes à la base des réseaux trophiques (chapitre I),
- les étudier parce qu'au contraire ils sont très peu réactifs, on parle de composés persistants ou de POP (polluants organiques persistants). Ils peuvent néanmoins entrer dans les cycles biologiques, s'accumuler dans les organismes et être bioamplifiés (chapitres IV et V) et atteindre ainsi des niveaux de concentrations préjudiciables pour les prédateurs des niveaux supérieurs jusqu'à remettre en cause la qualité et la sécurité des produits de la mer destinés à la consommation humaine,
- les rechercher à l'état de traces dans l'environnement marin parce que ce sont des traceurs qui permettent de comprendre les processus physiques et biologiques qui s'y déroulent. On peut penser à l'étude des fréons ou d'autres composés marqueurs de l'activité humaine comme traceurs de courants océaniques ou, dans notre propos, celle des PCB et des HAP pour « déchiffrer » les relations prédateurs – proies (chapitre IV) et valider des modèles de transport trophiques.

Durant ces dernières années les approches dans l'étude de la distribution et du devenir des contaminants ont bien évolué. En effet, il y a encore trente ou quarante ans, dans la lancée de nouveaux acquis sur l'identification des contaminants à l'état de traces les études restaient très souvent limitées à la détermination des substances et de leurs niveaux de présence. Toutefois, à partir des années 70 des approches scientifiques plus intégrées ont été proposées pour ces études sur la pollution chimique en mer : Farrington (cité par Laubier,) a préconisé une démarche biogéochimique selon les « 4 Rs » (reactants, reservoirs, roads and rates) à savoir les substances, les puits et sources, les cheminements, les cinétiques. L'Unep (1976) a proposé des approches intégrées des pollutions marines incluant l'évaluation des apports de contaminants au milieu marin et le suivi des niveaux de présence (distribution géographique) et des tendances (évolution temporelle de la contamination). Le rapprochement thématique chimie des contaminants et écotoxicologie, et plus largement de l'approche écosystémique de l'étude des contaminants est source d'interactions interdisciplinaires très stimulantes. Cette approche globale intégrée s'est formalisée à Ifremer par la création, en 2011, du Département « Ressources Biologiques et Environnement » qui concrétise cette volonté de prendre globalement en charge l'étude des ressources biologiques marines dans leur environnement incluant celle des nuisances et de leurs effets sur ces ressources. Cette même préoccupation se traduit de façon très appliquée, par celui de l'évaluation du risque chimique en milieu marin, qui combine la prise en compte des niveaux d'exposition et des effets de ces contaminants.

Cet enchaînement, mesure des contaminants, constat et surveillance de la contamination, étude des processus conduisant à cette contamination et évaluation des risques, caractérise

bien cette évolution de la démarche générale mise en œuvre dans les travaux sur l'étude sur les contaminants chimiques dans l'environnement marin. C'est aussi cet axe qui correspond au déroulement de mon activité et qui constitue ainsi le fil conducteur de ce mémoire.

Ce bilan d'activité intitulé « **Contamination chimique du milieu marin : de la mesure à l'évaluation des risques** » retrace selon cet axe les étapes essentielles de mon parcours à Ifremer entre novembre 1975 et juin 2013.

Le premier chapitre traite de la chloration dans l'eau de mer et les rejets chlorés en mer, l'identification des sous-produits formés lors de ces traitements, les conditions de leur formation.

Le second chapitre concerne la nature des PCB et leur analyse dans les matrices environnementales. Les PCB considérés comme les meilleurs exemples de composés persistants bioaccumulables constituent les « contaminants phares » de l'ensemble de ce travail et c'est par rapport aux PCB que seront comparés et évalués les autres groupes de contaminants étudiés.

Les troisième chapitre se rapporte aux travaux réalisés dans le cadre du programme de surveillance RNO (Réseau National d'Observation de la qualité de l'environnement marin) ainsi que dans des études ponctuelles comme un premier inventaire sur les niveaux de présence des dioxines (PCDD et PCDF) dans l'environnement marin littoral, ou sur l'utilisation de la moule zébrée (*Dresseinia polymorpha*) comme espèce indicatrice de la contamination de l'estuaire de la Seine.

Les chapitres quatre et cinq sont essentiellement consacrés aux travaux sur la bioaccumulation et les contaminants organiques (PCB, dioxines, HAP, PBDE) dans les organismes et les réseaux trophiques marins soit dans une perspective environnementale sur le devenir des contaminants dans le vivant (chapitre IV) soit dans le cadre de l'évaluation des risques sanitaires ou plus précisément de l'estimation de la contribution de la consommation des produits de la mer à l'exposition de l'homme aux résidus chimiques (chapitre V).

Pour terminer, nous entreprendrons, dans le chapitre VI, une comparaison des empreintes de PCB et de dioxines dans les différentes matrices étudiées, nous proposerons une interprétation analytique et environnementale des différences observées et tenterons d'en préciser de possibles applications.

Chapitre I : Chloration de l'eau de mer et rejets chlorés en mer

Sommaire

I. 1 - Contexte et objectifs	p.13
I. 2 - Approche et méthodes	14
I. 3 - Principaux résultats	14
I. 4 - Perspectives	17

I. 1 - Contexte et objectifs

Ces études sur les aspects chimiques de la chloration réalisées entre 1976 et 1980 ont été mes premiers travaux à Ifremer. Il s'agissait d'études à caractère très appliqué sur l'évaluation de l'impact sur la flore la faune marine créé par l'installation sur le littoral de centrales nucléaires de production d'électricité (Etudes générales dans le cadre des conventions EDF). Le travail qui m'avait été confié avait pour but la compréhension des réactions chimiques de la chloration de l'eau de mer et de la formation suspectée de sous-produits organochlorés potentiellement toxiques. Dans ces installations, le chlore est l'agent biocide dans la lutte anti-salissures dans les circuits des échangeurs thermiques. Ce travail sur la chloration de l'eau de mer a été complété en 1989-1990 par une étude bibliographique

sur les effluents de stations de traitement des eaux usées désinfectées au chlore avant leur rejet en mer.

Ces deux types de traitement de chloration, a priori très comparables, diffèrent par les quantités de chlore mises en œuvre (Tab.I.1) et, davantage encore, par les mécanismes réactionnels induits. Les réactions d'un oxydant réactif comme le chlore dépendent totalement des caractéristiques des eaux traitées (eau de mer – eau douce polluée) et, dans une moindre mesure, de celles du milieu récepteur.

Tableau I. 1 : Comparaison des pratiques de la chloration pour la désinfection des eaux usées et pour la lutte anti-salissures (Centrales thermiques implantées en bord de mer)

	Traitement de désinfection des eaux usées	Traitement anti-salissures Centrales thermiques
Taux de chloration	5 - 15 mg.L ¹ (70-200 μmole.L ¹)	1 mg.L ¹ (14 μmole.L ¹)
Débit d'eau traitée	150 litres jour ¹ /équ.- habitant	40 m ³ .s ⁻¹ par tranche de 1000MW(e)
Type de traitement	Traitement en continu	Traitement discontinu selon saison au total 6 mois.an ¹
Quantité de chlore mis en œuvre annuellement	entre 0,27 et 0,82 kg par an par habitant	de l'ordre de 622 tonnes. an ¹ <i>soit l'équivalent d'une station de traitement des eaux usées de capacité de 1,2 million d'équ.- habitants</i>

I. 2 - Approche et méthodes

Ces travaux se sont largement appuyés sur des données bibliographiques sur ce thème de recherche très appliquée, celui de la qualité de l'eau de distribution, de l'optimisation de la filière de traitement des eaux usées et des eaux de boisson. A l'époque, ce sujet était en plein essor compte tenu de l'engouement, alors encore récent, pour la recherche de substances organiques à l'état de traces dans l'eau comme en témoigne l'abondante information publiée sur ce sujet. (voir par exemple les séries de recueils de publications éditées Jolley *et al.* *Water chlorination: Environmental Impact and Health Effect*).

Les méthodes analytique mises en oeuvre n'avaient rien de particulièrement innovant. Les caractéristiques de l'eau de mer (salinité, sels nutritifs,...) ont été mesurées par les techniques reconnues (Strickland et Parsons 1972). Le chlore (oxydant) actif a été suivi par la méthode à la diethyl para phénylène diamine (DPD) selon un protocole bien établi, garantissant la mesure dans l'eau de mer des oxydants à des concentrations de 0,1 à 2 mg.L⁻¹ de chlore (1-30 μmole L⁻¹). Les organo-halogénés ont été mis en évidence et déterminés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne remplie munie d'un détecteur électrolytique (détecteur de Hall).

I. 3 - Principaux résultats

- Lors de la chloration de l'eau de mer à des taux de l'ordre du mg.L⁻¹ (14 μM.L⁻¹) les oxydants résiduels disparaissent très rapidement (Figure I.1). Il n'y a pas d'oxydant sous forme de chlore libre : tout le chlore oxyde totalement et instantanément les ions bromure en brome qui s'hydrolyse en acide hypobromeux et hypobromite (HOBr et BrO⁻). En présence d'ammonium les mécanismes réactionnels deviennent plus complexes : il y a formation de bromamines aux faibles ammonium N-NH₄⁺ et de monochloramine lorsque la concentration en ammonium N-NH₄⁺ est élevée et/ou que la salinité diminue (eaux estuariennes).

- La disparition des oxydants est très rapide (Figure I.1) avec des cinétiques très différentes selon les caractéristiques du milieu. Lors de la chloration de différents prélèvements d'eau de mer au niveau du mg.L⁻¹, les concentrations en oxydants résiduels mesurées au bout de 10 minutes varient entre 0,9 et 0,05 mg.L⁻¹.

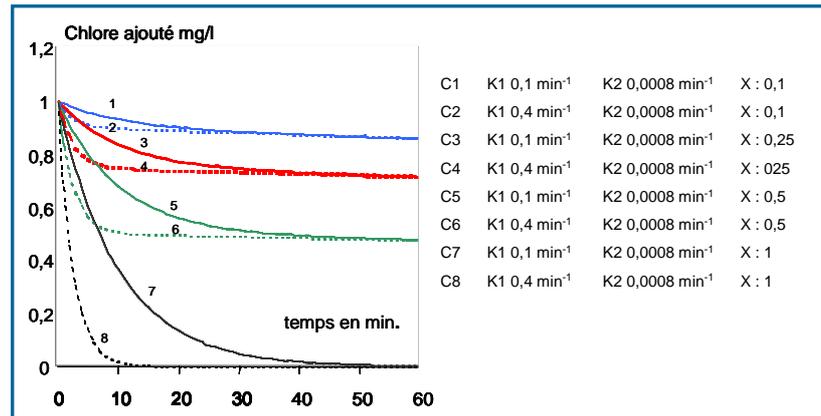


Figure I. 1: Cinétiques de la disparition des oxydants résiduels dans l'eau de mer

- Haas et Karra (1984) ont proposé un modèle simple traduisant cette décroissance du chlore selon deux réactions parallèles du 1^{er} ordre :

$$C = X C_0 \exp(-k_1 t) + (1-X) C_0 (\exp(-k_2 t))$$

dans laquelle X, dépendant des caractéristiques chimiques de l'eau de mer, est la fraction du chlore ajouté qui est rapidement consommé lors de la première étape avec une constante de vitesse k_1 de l'ordre de 0,1 à 0,5 min⁻¹ ; la seconde étape de disparition possède une vitesse plus lente, k_2 de l'ordre de 0,0006 à 0,001 min⁻¹. Dans la figure I-1, les constantes de vitesse ont été ajustées pour décrire au mieux les courbes de disparition du chlore et des oxydants résiduels déterminées expérimentalement.

- Les réactions d'oxydation de la matière organique dissoute sont celles qui consomment la plus grande part des oxydants résiduels au détriment des réactions de substitution.

- Les trihalométhanes sont les produits organo-halogénés qui se forment le plus facilement. Toutefois, les rendements de la réaction haloforme sont très limités (Rdt molaire < 3%). Dans le cas de la chloration de l'eau de mer le bromoforme est le principal produit formé confirmant l'importance du brome dans ces mécanismes réactionnels. Pour des chlorations à des taux de 1 mg.L⁻¹ et des temps de contact de 30 minutes le bromoforme est produit à des concentrations de 25 µg.L⁻¹ (0,1 µmole L⁻¹) en moyenne. Les conditions de sa formation ont été précisées.

Une des originalités de l'approche a été de transposer à l'eau de mer les mécanismes bien connus en eau douce. Ainsi les courbes de chloration représentent les concentrations mesurées en oxydants (brome) résiduels mesurés après un temps de contact fixé en fonction du chlore ajouté initialement. Cette approche a mis en évidence dans l'eau de mer les réactions des oxydants avec l'ammonium (phénomène du point de rupture) ; elle a permis aussi d'estimer la production de bromoforme lors de la chloration et de hiérarchiser les réactions essentielles impliquées lors de la chloration en fonction du type d'eau.

On a caractérisé les différents prélèvements par les coefficients de la droite de chloration (portion rectiligne de la courbe de chloration au-delà du point de rupture) et établi une corrélation entre la production de bromoforme [CHBr₃] pour des temps de contact de 30 minutes et la demande en oxydants [ΔOx] (A ; sur la figure I-2), déterminée à partir de la courbe de chloration. La relation empirique moyenne obtenue s'établit ainsi :

$$[\text{CHBr}_3] = (2,3 \pm 0,7) \Delta \text{ox} - (1,9 \pm 3,2) ; [\text{CHBr}_3] \text{ en } \mu\text{g.L}^{-1} \text{ et } \Delta \text{Ox en } \mu\text{.mole L}^{-1}$$

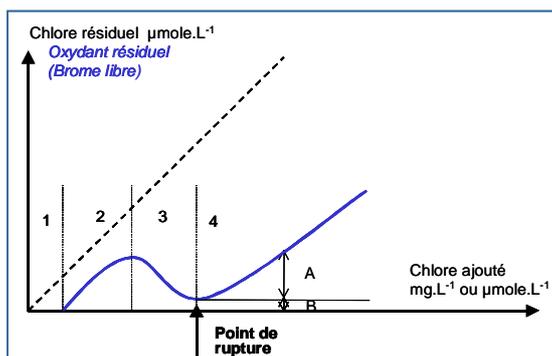


Figure I.2 : Courbe de chloration de l'eau. (Mesure au bout d'un temps fixé de la concentration en oxydant en fonction de la concentration en chlore initiale ; A : concentration en oxydant libre, disponible pour les réactions avec la MOD).

- Le bromofome, formé de façon prépondérante, n'est qu'un des exemples des composés organo-halogénés susceptibles d'être formés lors de la chloration de l'eau de mer. De très nombreux sous-produits de nature chimique les plus diverses ont été identifiés dans les eaux (trihalométhanes, acides halo-acétiques, haloacétonitriles, halophénols,...). Leur identification et leur mesure est possible avec les techniques actuellement disponibles (GC et HPLC couplées à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique négative) mais encore peu accessibles à l'époque de ces études.

- La figure I.3 schématise l'ensemble des principales réactions qui ont lieu lors de la chloration de différents types d'eau selon l'importance relative des principaux réactants, bromure, ammonium et matière organique. Un point paraît devoir être souligné : c'est la chloration des eaux les plus « propres » qui conduit à la formation maximale de dérivés organo-halogénés représentés par le chloroforme dans l'eau douce et le bromoforme dans l'eau de mer. Dans ce type d'eau, la présence en moindres quantités de matière organique et de substances ammoniacuées entraîne une demande en oxydant réduite et donc un résiduel d'oxydant plus important, majoritairement sous forme libre qui est alors disponible pour les réactions de substitution.

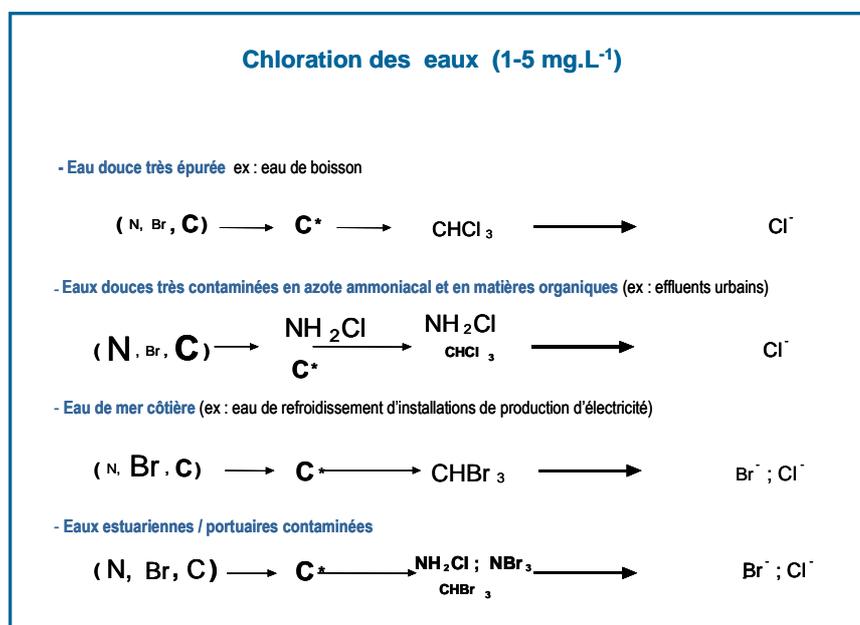


Figure I.3 : Schémas réactionnels simplifiés de la chloration des eaux.

- Ces nuisances chimiques doivent être évaluées sous l'angle de leur formation (Figure I.4.A) et de leur devenir (Figure I.4.B) et de leurs effets biologiques (Abarnou *et al.*, 1990 ; Abarnou et Miossec, 1992) dans les conditions du milieu marin.

- Les oxydants libres sont consommés très rapidement dans l'eau de mer et ne présentent pas d'effets toxiques pour le milieu. Les oxydants combinés se dégradant moins rapidement (demi-durée de vie de l'ordre de quinze heures dans l'eau de mer ; Fig. I.4.B) peuvent présenter des effets toxiques, notamment à proximité immédiate du rejet de station de traitement des eaux usées.

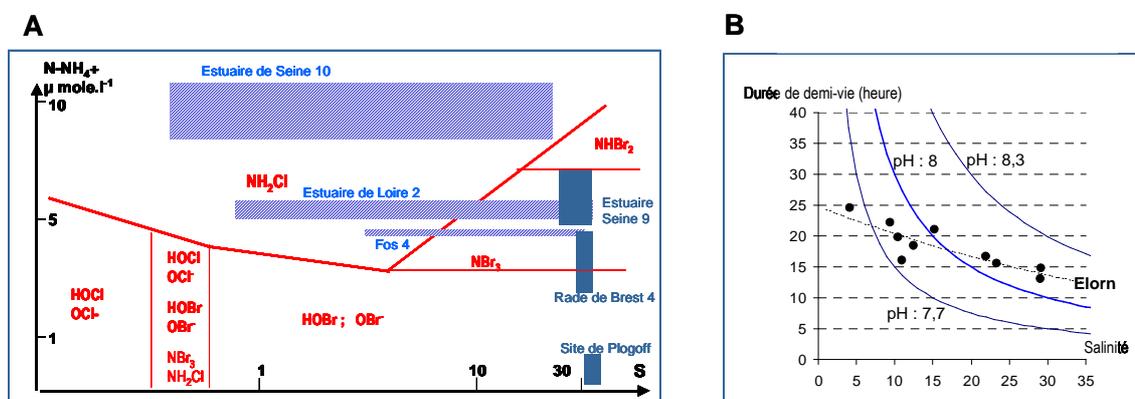


Figure I.4 - A : Domaines de prédominance des principales espèces formées lors de la chloration (1mg.L^{-1} – $14\ \mu\text{mole.L}^{-1}$) fonction des caractéristiques de l'eau de mer (S et ammonium). - B : Décroissance de la monochloramine en milieu estuarien (pH, salinité). durée de demi-vie ($t_{1/2}$), $t_{1/2} = 0,69/(3600 \cdot k \cdot [H^+] [Br^-])$ avec $k = (2,8 \pm 0,3) 10^6\ \text{M}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ à $25\ ^\circ\text{C}$.

- Le recours aux bioessais pourrait être une meilleure approche pour évaluer les risques potentiels de multiples substances de structure chimique les plus diverses formées à des concentrations très faibles, le plus souvent inférieures à la micro-mole par litre.

I. 4 - Perspectives

La chloration de l'eau de mer est pratiquée dans d'autres installations qui toutefois ne mettent pas en œuvre des quantités de chlore et des volumes d'eau aussi importants que ceux dans le cas des eaux de refroidissement de centrales de production d'électricité : traitement des eaux d'échangeurs thermiques (réchauffement) dans les installations de gazéification de terminaux méthaniers, traitement des eaux de ballast pour détruire les micro-organismes et algues phytoplanctoniques, traitement des eaux de piscines et eaux vannes dans les navires de croisières, traitement des eaux de piscines (eau de mer ou eau douce) situées en bord du littoral, installations de désalement d'eau de mer. Les installations de purification des coquillages utilisent le chlore ou d'autres agents oxydants (ozone, dioxyde de chlore). pour la désinfection des eaux des bassins d'épuration. Ces pratiques sont anciennes et ont été optimisées pour en réduire l'impact potentiel pour le milieu marin tout en garantissant l'efficacité de ces traitements de désinfection.

Cette première approche de la chimie environnementale dans le contexte très appliqué de l'impact de la chloration sur le milieu marin a permis d'aborder des mécanismes complexes encore peu explorés à l'époque, et cela, sans perdre de vue leur signification environnementale.

Ces études ont mis en évidence l'importance de prendre en compte la réactivité des composés chimiques, dans ce cas le chlore. En ce sens ce travail sur la chloration reste marginal dans toute mon activité qui par la suite s'est orientée essentiellement sur les composés organo-halogénés persistants. Les mécanismes réactionnels ne peuvent pas être abordés de façon systématique dans le cas de substances oxydantes très réactives dans l'eau de mer et présentes à de faibles concentrations. Les lois cinétiques ainsi que les mesures en conditions contrôlées à des concentrations en réactants plus élevées ne sont pas directement transposables aux conditions environnementales.

Enfin, cette étude inclut l'identification des dangers, dans ce cas les sous-produits dérivés de la chloration, l'évaluation de l'exposition c'est à dire la détermination et/ou la prévision des

niveaux de présence de ces produits néo-formés, et enfin l'évaluation de leurs effets. Ainsi, ce travail sur la chloration s'inscrit dans une démarche d'évaluation des risques, préfigurant l'orientation donnée à mon activité ces toutes dernières années dans le cadre du programme Ecos (Environnement COTier et Sécurité Sanitaire ; 2004-2008) et de celui de mon rattachement à la Cellule d'analyse de risque chimique (2005).

Compte tenu de la nature, du devenir et des effets des sous-produits formés, la chloration de l'eau de mer dans les échangeurs thermiques (production d'énergie, terminaux gaziers) ne présente pas un risque majeur pour le milieu marin.

La question de l'impact environnemental et sanitaire de cette pratique reste posée aux aménageurs et aux décideurs mais n'apparaît pas comme un thème d'étude prioritaire pour Ifremer. Les enjeux concernent principalement l'optimisation des procédés de la désinfection par le chlore ou d'autres agents oxydants, ou plus largement des traitements biocides et de la minimisation de l'impact des rejets ainsi traités. Dans le cas des oxydants, du fait de la dilution et de la consommation de la demande en oxydants par l'eau de mer, ils ne représentent pas une nuisance pour le milieu marin (les rejets ponctuels pouvant le cas échéant être neutralisés chimiquement). Les sous-produits de la chloration sont très divers et formés à des concentrations très faibles ; il s'agit le plus souvent de composés non bioaccumulables (molécules de faible poids moléculaire, polaires ou volatiles ; Richardson, 2003; Richardson *et al.*, 2007 ; Agus et Sedlak, 2010 ; Parinet *et al.*, 2012 ; Neale *et al.*, 2012). Dans ces conditions une approche analytique systématique n'apparaît pas comme un gage d'une meilleure sécurité sanitaire ou environnementale. Une approche d'évaluation globale des effets sur la base de bioessais appropriés pourrait, si nécessaire, apporter une garantie et une efficacité opérationnelle supérieure à celle de l'analyse chimique de « substances exotiques » formées à des niveaux de l'ordre du nano-gramme par litre.

Valorisation de ces travaux

- Abarnou, A., (1981). Trihalométhanes formés par chloration de l'eau de mer. In 2èmes journées de la thermo-écologie, Nantes, 14-15 novembre 1979. Electricité de France Ed., 247-266.
- Abarnou A. (1981). Aspects chimiques de la chloration de l'eau de mer. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00045/15649/>
- Abarnou A. (1982) Les rejets chlorés en mer : Aspects chimiques de la chloration des eaux et évaluation des nuisances pour le milieu *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit.*, **321**, <http://archimer.ifremer.fr/doc/1982/publication-7023.pdf>
- Abarnou, A., J.F. Guillaud, L. Miossec, A. Batt (1990). La chloration des effluents urbains avant rejets en mer. *R.S.T. Ifremer* N°**20**, 167pp.
- Abarnou A. and Miossec L. (1992) Chlorinated waters discharged to the marine environment: chemistry and environmental impact. *Sci. Tot. Environ.*, **126**: 173-197
- Maggi P., P. Lassus, A. Abarnou (1980). Influence de chocs thermiques et d'un traitement au chlore sur la croissance d'organismes phytoplanctoniques marins - 1. La diatomée *Gyrosigma spencerii* (Cleve). *Science et Pêche*, **301**, 1-15. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/7171/>
- Maggi, P., P. Lassus and A. Abarnou, (1979). Influence de chocs thermiques et d'un traitement au chlore sur la croissance d'une diatomée (*Gyrosigma spencerii* Cleve) et d'un flagellé (*Dunaliella tertiolecta* Butcher). 269-289. In: Influence des Rejets Thermiques sur le Milieu Vivant en Mer et en Estuaire. 2^{ème} Journée de la Thermoécologie, Nantes, 882 pp.

Références citées

- Agus E., Sedlak D.L. (2010). Formation and fate of chlorination by-products in reverse osmosis desalination systems. *Water Res.* **44**:1616-1626
- Haas, C.N., Karra S.B. (1984). Kinetics of waste water chlorine demand exertion. *J. Water Poll. Control Fed.*, **56**(2): 170-173
- Jolley, R.L., (1975). Chlorine containing organic constituents in chlorinated effluents. *J. Water Poll. Control Fed.*, **47** (3): 601-618.
- Jolley, R.L., (1978). Water chlorination: Environmental Impact and Health Effects. Ann Arbor Science, Vol. I.
- Jolley, R.L., H. Gorchev and D.H. Hamilton, Jr, (1978). Water chlorination: Vol. 2.
- Jolley, R.L., R.B. Cumming, N.E. Lee *et al.*, (1982). Micropollutants produced by disinfection of wastewater effluents. *Water Sci. Technol.*, **14**: 45-59.

- Jolley, R.L. and J.H. Carpenter, (1983) A review of the chemistry and environmental fate of reactive oxidant species in chlorinated water. In: Jolley, et al. (Ed.), *Water Chlorination*, Vol. 4 (I), pp. 3-48.
- Jolley, R.L., W.A. Brungs, J.A. Cotruvo, *et al.*, (1983). *Water chlorination*: Vol. 4 (I and 2).
- Jolley, R.L., W.A. Brungs and R.B. Cumming, (1980). *Water chlorination*: Vol. 3.
- Jolley, R.L., R.J. Bull, W.P. Davis, *et al.*, (1985). *Water chlorination*: Vol. 5.
- Neale P.A., Antony A., Bartkow M.E. *et al.* (2012) Bioanalytical assessment of the formation of disinfection by products in a drinking water treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* **46**:10317-10325
- Parinet J., Tabaries S., Coulomb B., *et al.* (2012) Exposure levels to brominated compounds in seawater swimming pools treated with chlorine. *Water Res.* **46**:828-836
- Richardson S.D. (2003) Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends Anal. Chem.* **22**(10): 666-684.
- Richardson S.D., Plewa M.J., Wagner E.D. *et al.* (2007) - Occurrence, genotoxicity and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Res.*, **636**:178-242
- Strickland J.D.H. et Parsons T.R., (1972).- A practical handbook of sea water analysis.- *Bull. Fish. Res. Bd. Can.*, n° 167.

Chapitre II : Les PCB : nature, origine, caractéristiques et analyse

Sommaire

II. 1 - Nature et origine des PCB	p. 22
II. 2 - Caractéristiques physico-chimiques, environnementales et toxicologiques	23
II. 3 – Réglementation	24
II. 4 - Analyse des PCB dans les matrices environnementales	25
II. 5 - Recommandations sur la détermination des PCB	29

Les Polychlorobiphényles (PCB) constituent une famille de contaminants chimiques préoccupants de notre environnement. Ils font partie du groupe des polluants organiques persistants (POP) selon la Convention de Stockholm³, et, comme tous les POP, ils se caractérisent par :

- leur persistance dans l'environnement, due à leur stabilité chimique et leur résistance aux processus de dégradation physico-chimiques et biologiques (bio-transformation),
- leur caractère hydrophobe⁴ ou lipophile. Ces deux caractéristiques, persistance chimique et affinité pour les tissus gras, expliquent leur capacité à être bioconcentrés⁵, bioaccumulés, puis bioamplifiés⁶ tout au long des réseaux trophiques pour atteindre des

³ Convention de Stockholm³, r <http://chm.pops.int/Convention/tabid/54/language/fr-CH/Default.aspx>

⁴Hydrophobe : le caractère hydrophobe désigne la très faible solubilité d'une substance chimique dans l'eau et s'exprime par le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow})

⁵ Bioconcentration : capacité d'un organisme aquatique à accumuler les une substance chimique à partir de l'eau (Chap.4)

⁶ Bioamplification : augmentation de la teneur en contaminants dans un organisme quand on s'élève dans le réseau trophique (biomagnification). (Chap.4)

teneurs très élevées dans les tissus biologiques de prédateurs sommitaux comme les mammifères marins, les oiseaux ou l'homme,

- leur capacité à être transportés par la circulation atmosphérique sur de longues distances, bien au delà des lieux d'utilisation et d'émission.

De plus, les PCB ont des effets biologiques dépendant de mécanismes complexes dont certains sont identiques à ceux des dioxines, composés de structure chimique très voisine. L'exposition chronique aux PCB, peut entraîner divers effets, comme de la chloracné, des atteintes au système immunitaire, des effets perturbateurs du système endocrinien et cancérogènes (les PCB sont classés cancérogènes 2A, cancérogènes probables, par l'Agence Internationale de la Recherche sur le Cancer).

II. 1 - Nature et origine des PCB

Les PCB, de formule chimique $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, présentent plusieurs caractéristiques communes avec les PCDD et PCDF (Figure II-1) : structure chimique voisine, appartenance à un large groupe de nombreux congénères, caractère hydrophobe et bioaccumulable, mêmes mécanismes de toxicité.

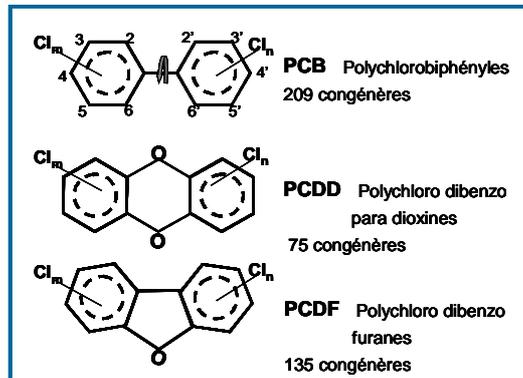


Figure II-1 : Structure des PCDD, PCDF et PCB

II. 1.1 - Les mélanges techniques de PCB

Les mélanges techniques de PCB ont été produits par chloration du biphenyle. Selon le degré d'avancement de la réaction, cette synthèse conduit à des mélanges techniques aux taux moyen de chloration variable et aux spécifications techniques (capacité diélectrique, stabilité thermique, propriété ignifugeante, viscosité) correspondant à des applications précises. Ces mélanges techniques produits dans divers pays (USA, Allemagne, France, Japon,...) sont désignés par leur nom de marque (Aroclor, Clophen, Pyralene, Phénochlor, Kanechlor, Fenchlor,...) suivi d'un nombre correspondant à leur taux moyen en chlore.

Les processus de combustion peuvent entraîner l'émission de traces de PCB, de même que certaines synthèses chimiques (fabrication de colorant) mais c'est l'utilisation des mélanges techniques de PCB de façon diffuse et dans les installations électriques qui sont majoritairement à l'origine de leur dissémination dans l'environnement. Notons aussi que certains mélanges techniques de PCB auraient contenu des traces de PCDF (polychloro di benzo furanes) (Nagayama *et al.*,1973 ; Takasuga *et al.*,2005).

II. 1.2 - Les congénères de PCB

La synthèse des mélanges techniques de PCB, conduit théoriquement à 209 composés distincts, ou congénères, présents en proportions variables dans les produits techniques finaux.

Il peut théoriquement exister 209 congénères de PCB (Figure II-2) possédant de 1 à 10 atomes de chlore, en différentes positions sur la molécule. Ces congénères de PCB ne sont pas tous présents dans les mélanges techniques et a fortiori dans l'environnement. La synthèse des PCB favorise la formation de certaines molécules présentant les substitutions aux positions -25 ; -245 ; -234 et -2345 alors qu'au contraire, certaines sont très peu formées (-26 ; -35). De plus cette composition initiale des des mélanges techniques, est susceptible d'être modifiée dans l'environnement au gré de processus de dégradation abiotiques et/ou métaboliques

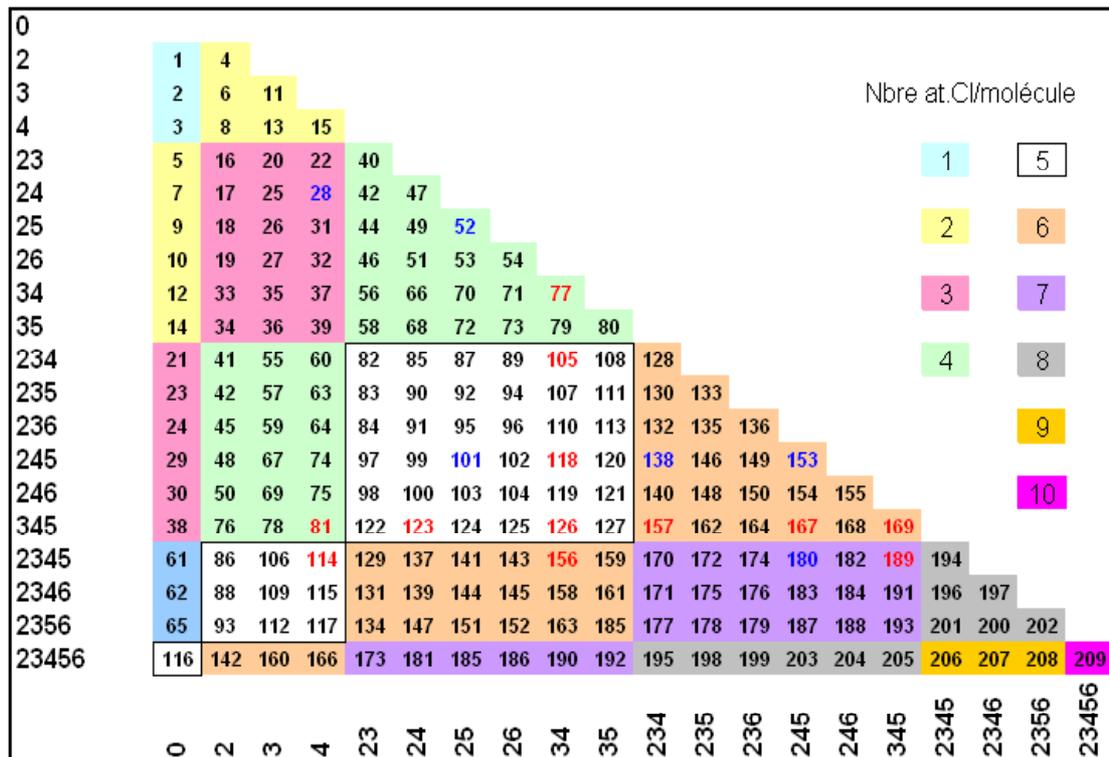


Figure II-2 : Représentation des 209 congénères de PCB. Dans ce tableau les composés sont désignés par le numéro (BZ number, Ballschmiter et Zell, 1980) fixé selon les règles de nomenclature systématique). Les congénères sont disposés selon leur schéma de substitution sur chacun des cycles : ainsi la diagonale correspond aux composés symétriques (par exemple le PCB153 : 2,2',4,4',5,5' hexa - chlorobiphényle). Les PCB indicateurs et les PCB-DL sont respectivement en bleu et rouge.

II. 2 - Caractéristiques physico-chimiques, environnementales et toxicologiques

II.2.1 - Caractéristiques physico-chimiques des PCB

La distribution des PCB dans l'environnement peut être décrite par des modèles physico-chimiques basés sur des lois à l'équilibre appliquées aux constituants individuels. Les propriétés des différents congénères, comme la solubilité, la pression de vapeur sont la base de tels modèles. D'autres grandeurs caractéristiques comme le coefficient de partage octanol-eau, le coefficient de la loi de Henry gouvernent la distribution des PCB dans l'environnement.

D'une manière générale il apparaît que les propriétés physico-chimiques des PCB varient sur une large gamme en relation avec le nombre et la position des atomes de chlore sur la molécule.

II. 2.2 - Les effets des PCB.

Les PCB, composés persistants donc peu réactifs, ne présentent pas de toxicité aiguë. Dans l'environnement aquatique, les effets toxiques des PCB apparaissent comme étant plutôt sublétaux et chroniques. Plusieurs des mécanismes de toxicité sont semblables à ceux des composés apparentés aux dioxines et caractérisés par l'activation de systèmes enzymatiques particuliers.

L'exposition chronique aux PCB peut être à l'origine de divers dysfonctionnements observés en laboratoire : hypertrophie hépatique, effets cancérigènes, chloracné, altérations des fonctions reproductrices.

Dans le domaine de l'écotoxicologie, les études conduites à Ifremer ont porté sur le développement de biomarqueurs d'exposition et leur application à la surveillance des effets biologiques en milieu marin. Parmi ceux-ci le test EROD est caractéristique des effets des PCB et des HAP. Pour autant l'application in situ de ces outils apporte davantage une réponse à un stress dû à une exposition globale à une contamination chimique diverse, incluant les PCB et de très nombreuses autres substances aux caractéristiques toxicologiques comparables (similitude des mécanismes de toxicité).

La toxicité des PCB a été mise en évidence chez l'homme à la suite d'accidents tels que l'intoxication collective connue sous le nom de maladie de Yusho (Japon, 1968) où plus de 1600 personnes furent victimes d'une intoxication par les PCB due à la contamination d'huile de riz polluée à un niveau de 1000 mg.kg^{-1} . Ces PCB contenaient d'ailleurs des PCDF à l'état de traces.). Une exposition à forte dose peut entraîner de la chloracné et plus rarement à des infections hépatiques, neurologiques, des bronchites chroniques, des maux de tête, des vertiges, des dépressions, des troubles de la mémoire et du sommeil.

Certains de leurs mécanismes de toxicité sont semblables à ceux des dioxines de structure et de stéréochimie comparables. Les PCB de type dioxine ou PCB-DL (DL-PCBs ; dioxin like-PCBs) sont ceux qui ne possèdent pas d'atomes de chlore en position ortho ou qui n'en possèdent qu'un seul (mono-ortho), et qui, ainsi, peuvent avoir la configuration coplanaire. Cette stéréochimie permet l'activation de systèmes enzymatiques spécifiques du mécanisme de toxicité. Des facteurs de toxicité en équivalent toxicité dioxine (2378-TCDD) ont été attribués aux congénères de PCB les plus toxiques, ceux qui ne sont pas substitués en positions ortho et à certains des composés mono-ortho substitués (PCB-DL).

Les PCB non apparentés aux dioxines présentent d'autres mécanismes de toxicité qui sont aussi à prendre en compte dans la gestion du risque PCB.

II. 3 - Réglementation

Compte tenu d'effets néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine, diverses réglementations ont été progressivement établies pour réduire l'utilisation des PCB.

En Europe, l'utilisation des PCB dans les applications dispersives telles que les encres d'imprimerie, les peintures et les adhésifs a été interdite en 1979 et limitée aux applications en systèmes clos. La vente et l'acquisition de PCB ou d'appareils contenant des PCB ainsi que la mise sur le marché de tels appareils neufs sont interdites en France depuis le décret du 2 février 1987.

Le décret du 18 janvier 2001 prévoit la réalisation d'un plan d'élimination des PCB, à partir d'inventaires constitués sur la base des déclarations des détenteurs d'appareils contenant des PCB. L'échéance pour cette élimination est fixée au 31 décembre 2010. Notons que cette échéance est plus proche que celle prévue par la Convention de Stockholm qui, elle, a fixé à 2025 l'atteinte de cet objectif.

L'exposition de l'homme aux PCB résulte principalement de l'alimentation. Pour cette raison les autorités sanitaires ont proposé des mesures visant à garantir la qualité des produits. La réglementation la plus récente établit des teneurs maximales admissibles en PCB et en dioxines dans les denrées alimentaires incluant les denrées alimentaires

(TEQdioxines max. 3,5 pg.g⁻¹ ph, TEQ totale max. 6,5 pg.g⁻¹ ph ; max.de la somme des concentrations de 6 PCB, 70 ng.g⁻¹ ; Règlement UE N°1259/2011, sur les teneurs maximales en dioxines et PCB-DL dans les aliments)

II. 4 - Analyse des PCB dans les matrices environnementales

Les outils analytiques et le savoir-faire ont largement progressé permettant ainsi la détermination des PCB avec toujours davantage de sensibilité, de spécificité et finalement de fiabilité. Ces perfectionnements ont permis d'acquérir une meilleure information sur les PCB, leur distribution dans l'environnement, leurs effets et leur devenir. Toutefois ces protocoles analytiques doivent être bien adaptés aux questions posées que ce soit dans le contexte de la surveillance environnementale ou celui du contrôle alimentaire ou encore, pour l'étude des mécanismes de contamination.

II. 4.1 - L'évolution des techniques analytiques : des mélanges techniques aux composés individuels

La perception du problème PCB, et plus globalement celle de la contamination chimique de l'environnement, a très largement bénéficié du progrès des techniques de mesure. Toute cette période, qui a débuté vers 1960 et qui se poursuit, a été marquée par le développement des techniques chromatographiques et leur application aux sciences environnementales (Muir et Sverko, 2006 ; van Leeuwen et de Boer, 2008). Le tableau II-1 met en perspective quelques points marquants de cette évolution des techniques et leur intérêt.

Ce progrès analytique se caractérise par la recherche d'une plus grande spécificité et d'une plus grande sensibilité permises par les équipements chromatographiques de plus en plus performants, que ce soit au niveau de la résolution des colonnes avec la généralisation de l'utilisation des colonnes capillaires à partir de 1985 environ (Figure II-3) ou de la sensibilité des détecteurs.

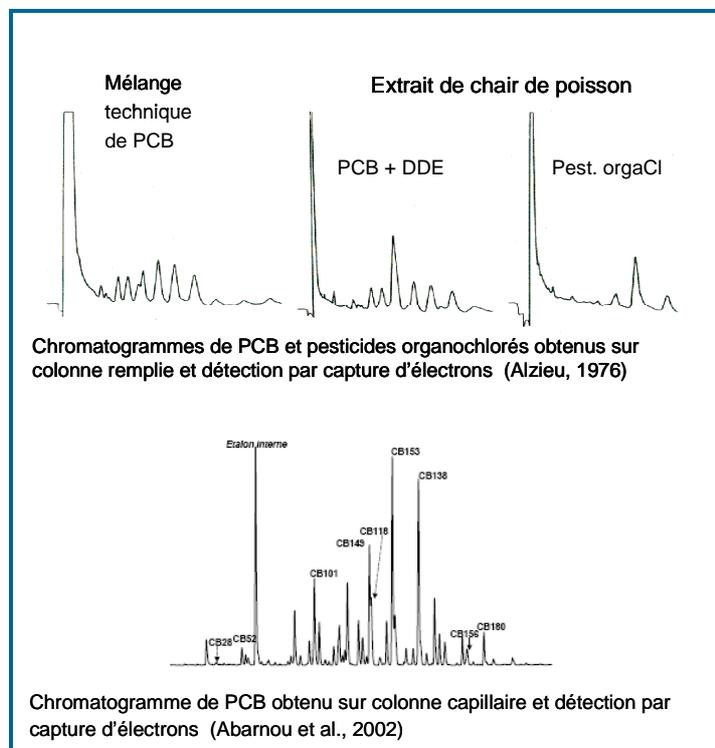


Figure II-3 : Exemples de chromatogrammes de PCB obtenus à partir de matrices biologiques montrant la progression de la résolution des systèmes chromatographiques.

En termes de sensibilité et de précision, de Boer et Law (2003) rapportent une progression de la sensibilité et de l'inter-comparabilité des mesures constatée lors d'exercices d'inter-comparaison internationaux conduits entre 1969 et 2002. A titre indicatif, les coefficients de variation inter-laboratoires qui, en 1983, se situaient à 45 % pour des détermination de PCB au niveau de contamination de l'ordre de 100 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (huile de poisson) se plaçaient en 2002 au niveau de 15 – 30% pour des niveaux de présence de l'ordre de 1 à 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans des échantillons de chair de poisson ou de sédiment. Ces performances ont encore progressé depuis, notamment par l'utilisation du couplage chromatographie à haute résolution et spectrométrie de masse, en mode de sélection d'ion ou d'ionisation chimique négative.

L'automatisation des techniques et leur informatisation sont d'autres éléments décisifs qui ont contribué à l'acquisition des données sur la contamination environnementale plus nombreuses et plus fiables. Un autre point, tout aussi important mais moins souvent signalé, concerne tous les aspects de la qualité des mesures, de leur comparabilité et du contrôle de cette qualité de la mesure.

II. 4.2 - Quelques étapes marquantes de cette évolution de la mesure des PCB

L'histoire de la mesure des PCB dans l'environnement débute en 1966 avec les travaux de Jensen (Tableau II-1), qui le premier a identifié les PCB dans les matrices environnementales au cours de ses recherches sur le DDT dans les tissus d'oiseaux de l'archipel de Stockholm (Jensen, 1966). Cette publication a entraîné de très nombreux travaux consacrés à l'identification des PCB et au constat de leur présence dans tout l'environnement. De cette période, celle du début de la prise de conscience écologique, datent aussi les premières mesures réglementaires sur la réduction de l'utilisation des PCB aux systèmes clos. A cette époque la quantification des résidus de PCB dans les matrices environnementales était réalisée en équivalent de mélange technique.

Au début des années 80, les analyses de PCB retrouvent un regain d'intérêt avec le développement de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire en verre, intérêt renforcé ensuite par la disponibilité commerciale des colonnes capillaires en silice fondue à phase chimiquement greffée beaucoup plus stables. Ce mode d'analyse sur colonnes capillaires, et la confirmation des mesures sur une seconde colonne de polarité différente, ont permis la quantification des PCB par composés individuels. Outre le gain de précision des mesures, cette approche a ouvert le champ à l'étude des empreintes de contamination débouchant sur une meilleure compréhension des processus de contamination ainsi qu'aux validations des modèles de comportement des PCB basés les lois physiques d'équilibre de phases. Cette nouvelle démarche posait toutefois le problème de la sélection des congénères à quantifier en priorité.

Tableau II-1 : Etapes marquantes de l'évolution de la mesure des PCB dans l'environnement

Date	Faits marquants de l'évolution technique	Références
1966	Identification de résidus de PCB dans l'environnement	Jensen, 1966
1974	Début de l'analyse des PCB sur colonnes capillaires en verre	Schulte et Acker, 1974
1980	Caractérisation des mélanges techniques de PCB et numérotation systématique des congénères de PCB	Ballschmitter et Zell, 1980
1982	Création du groupe PCB au Bureau Communautaire de Référence (C.E.)°. Liste des 7 PCB marqueurs	Griepink, 1982
1985	Caractérisation structurale et propriétés des 209 congénères de PCB	Mullins <i>et al.</i> , 1984
1988	Intérêt pour les PCB coplanaires (PCB de type dioxine)	
1992	Démarrage des programmes Quasimeme « Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe" http://www.quasimeme.org/	
1992	Analyse des PCB optiquement actifs	Huhnerfuss, 1992
1998	Prise en compte des PCB DL et des dioxines (TEF)	van den Berg <i>et al.</i> , 1998

En 1982, sous l'égide du Bureau Communautaire de Référence, un groupe de travail PCB a, sur la base de critères de présence dans les matrices environnementales et d'effets biologiques, établi une liste de 7 composés prioritaires (CB28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), liste par la suite élargie à 9 par l'ajout des CB105 et 156, congénères mono-ortho substitués). Cette première liste, adoptée par le Groupe de Travail Chimie Marine du CIEM, (liste des 7 ICES⁷ PCB) est encore globalement en vigueur actuellement (2013) : c'est la liste des 7 congénères, dits composés marqueurs ou indicateurs, systématiquement mesurés dans les programmes de surveillance. L'analyse des PCB par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire à haute résolution reste actuellement la méthode de référence pour la détermination des PCB dans les matrices environnementales.

Par la suite, l'intérêt s'est porté sur la détermination des PCB coplanaires, non ortho ou mono-ortho substitués, en raison de leurs propriétés toxiques (PCB de type dioxine). Une étape de pré-fractionnement (colonne de charbon actif) était nécessaire pour isoler ces composés présents dans l'ensemble des résidus de PCB à des niveaux très faibles avant leur détermination. Actuellement, compte tenu de leur importante contribution à la quantité toxique équivalente, ces PCB-DL sont mesurés comme les dioxines (PCDD et PCDF) par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution et détection par spectrométrie de masse à haute résolution (HRGC-HRMS), technique de référence pour la mesure des PCB DL et des dioxines.

Dans cette progression vers toujours davantage de résolution, il est intéressant de signaler l'utilisation de colonnes chirales, capables de séparer les isomères optiquement actifs. Appliqué aux PCB, dont certains congénères possèdent ce type d'isomérisation, cet outil offre en principe la possibilité de distinguer les processus de dégradation physico-chimique, qui sont identiques pour les deux formes énantiomères, des processus de transformations biologiques qui eux sont « énantio sélectifs » et qui donc modifient les rapports des deux formes énantiomères.

Plus récemment, l'utilisation de la chromatographie bi-dimensionnelle par couplage de colonnes chromatographiques de polarité différente, apparaît comme une étape décisive vers l'identification et la quantification de tous les congénères de PCB dans les matrices environnementales. (Focant *et al.*, 2005 ; Adahchour *et al.*, 2006).

II. 4.3. - Domaine d'application de l'analyse des PCB : choix des composés et des matrices

Comme pour la plupart des contaminants organiques à l'état de traces dans les matrices de l'environnement, le protocole analytique de l'analyse des PCB comprend plusieurs étapes successives (Figure II 4)

Ces différentes étapes doivent être optimisées et gardées sous contrôle pour garantir la qualité de la mesure finale. Selon la nature des congénères de PCB recherchés et celle des échantillons étudiés, le schéma analytique pourra devenir plus complexe, réclamer des équipements analytiques de plus en plus performants et des personnels de plus en plus qualifiés. Tous ces éléments de complexité croissante entraînent, bien évidemment, une augmentation des délais d'obtention des résultats et des coûts.

II. 4.3.1 - Les congénères à analyser en priorité

Les PCB ne sont plus mesurés en termes de mélanges techniques et l'analyse par congénères individuels est la méthode recommandée. Les 7 PCB indicateurs (CB28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) constituent la liste de base des congénères qui doivent être mesurés dans les études à caractère environnemental. Ce sont ces 7 congénères ou PCB indicateurs (encore dénommés 7 ICES-PCBs en référence aux travaux du CIEM) qui constituent la liste minimale des PCB à mesurer en priorité. Les PCB indicateurs sont communément mesurés par

⁷ ICES International Council for the Exploration of the Sea (CIEM, Conseil International pour l'Exploration de la Mer) <http://www.ices.dk>

chromatographie en phase gazeuse sur deux colonnes capillaires faiblement polaires mais de polarité différente et détection par capture d'électrons. Suivant ce protocole, et à partir de 1 gramme de chair lyophilisée extraite, soit environ 5 g de chair humide, les PCB indicateurs sont mesurés aux niveaux aussi faibles que $0,1 \text{ ng.g}^{-1}$ poids humide avec une précision de l'ordre de 15-20 %. (Tronczynski *et al.* ; 2005).

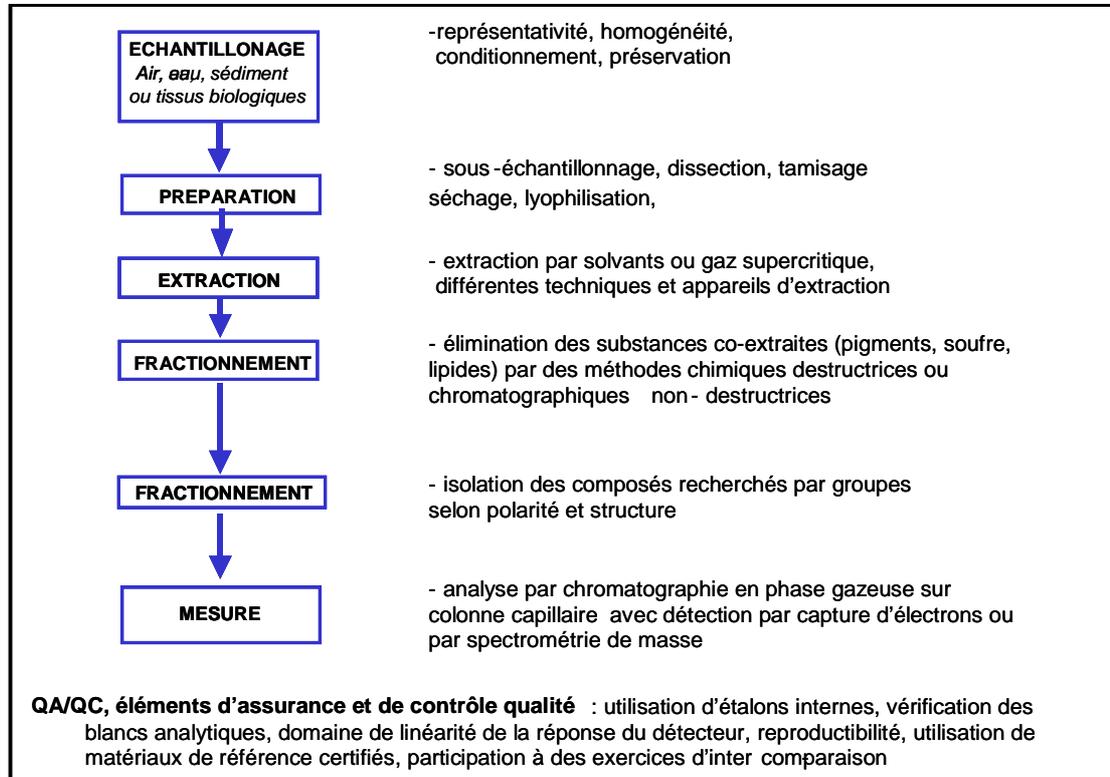


Fig. II-4 : Protocole simplifié de l'analyse des PCB dans les échantillons environnementaux

Dans le cadre d'études orientées sur les aspects sanitaires de la contamination par les PCB il est indispensable de mesurer les PCB de type dioxine, les 12 PCB coplanaires (CB77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189) qui permettent l'estimation des TEQ à partir de leur concentration et de leur facteurs d'équivalence toxique (TEF) respectifs. C'est à cette grandeur, la TEQ (quantité toxique équivalente en dioxine, 2378-TCDD) que l'on se réfère quand on parle de dioxines et de PCB-DL dans les matrices environnementales. Toutefois, et compte tenu de possibles réajustements de ces TEF en fonction de nouveaux acquis de connaissance, il est très recommandé de donner les résultats de mesures de concentration de tous ces 12 PCB-DL et non pas seulement de donner le résultat final en TEQ.

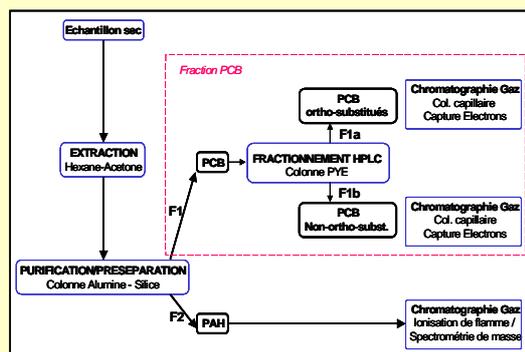
Les PCB-DL et les dioxines, sont présents à des niveaux très faibles, typiquement à des concentrations entre quelques pg.g^{-1} et quelques centaines de pg.g^{-1} . Pour leur mesure, la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution et détection par spectrométrie de masse à haute résolution et dilution isotopique est actuellement la méthode de référence.

Un exemple de développement analytique sur les PCB réalisé à IFREMER

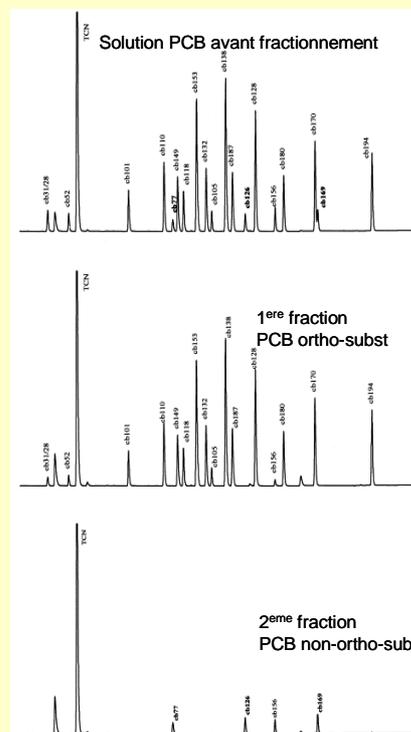
A. Jaouen-Madoulet, A. Abarnou, A.-M. Le Guellec, V. Loizeau, F. Le Boulenger. Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *J. Chromatography A*, 886 (2000) 153-173

Ce travail, réalisé en 1997-2000 par Jaouen-Madoulet, avait pour but de disposer d'une méthode qui permette de mesurer dans le même extrait à la fois les PCB indicateurs, les PCB coplanaires (CB77, 126, 169) et les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques). Les principales contraintes découlant de cet objectif étaient liées aux niveaux de présence très faibles de certains PCB, quelques pg.g^{-1} pour les PCB coplanaires, et l'impossibilité de recourir à un traitement acide pour éliminer les lipides, ce traitement étant susceptible de détruire partiellement les HAP.

Le mode opératoire adopté repose sur une purification sur colonne alumine-silice permettant, dans la même étape, la purification de l'extrait et son fractionnement selon la polarité des groupes PCB et PAH. Le groupe des PCB est ensuite fractionné par HPLC sur colonne de type PYE qui sépare les PCB selon leur caractère plan.



Ce protocole a été validé dans le cadre d'exercices d'inter-comparaison européens (Programme Quasimeme) et ensuite utilisé pour suivre les PCB et les HAP dans les réseaux trophiques estuariens.



II. 4.3.2 - Le choix de la matrice

L'analyse des PCB peut être faite dans des prélèvements d'air, d'eau, de sédiment et de tissus biologiques. L'intérêt d'étudier l'une ou l'autre de ces matrices et les contraintes qui en découlent sont rappelés très succinctement dans le tableau II-2.

Si l'eau apparaît comme le compartiment prioritaire, la mesure des PCB y est difficile. Dans les eaux marines du large, leur présence à des niveaux très faibles requiert des techniques d'échantillonnage et de pré-concentration, appropriées alors qu'à la côte et en estuaire, la nécessité de mesurer les PCB dans chacune des phases, dissoute et particulaire, représente une difficulté supplémentaire. Pour la surveillance continue, l'analyse de matrices intégratrices comme le sédiment superficiel ou/et les organismes vivants résout ces difficultés précédentes mais présente aussi ses particularités : interférences avec des composés co-extraits, interprétation des mesures qui requiert la mesure d'autres facteurs explicatifs.

Tableau II-2 : Comparaison des différentes matrices à étudier

EAU
<ul style="list-style-type: none"> - Véhicule des contaminants et conditionne leur réactivité (biodisponibilité, spéciation, et leur distribution entre et dans les différents compartiments environnementaux) - Intérêt pour l'étude des apports fluviaux
<ul style="list-style-type: none"> - Représentativité problématique des prélèvements en zones côtières (variabilité) - Concentrations très faibles dans les eaux océaniques (prélèvements de grands volumes, pré-concentration, validation des blancs analytiques) - Séparation des phases, mesure en solution et dans les matières en suspension
SEDIMENT
<ul style="list-style-type: none"> - Puits de contaminants et source de contamination pour les organismes benthiques. - Etude de la chronologie des apports (carottes sédimentaires) - Intégrateurs de la contamination par les substances persistantes
<ul style="list-style-type: none"> - Hétérogénéité du sédiment (éléments descripteurs et « facteurs normalisateurs » à considérer (carbone organique particulaire, granulométrie)) - Importance de la purification des extraits avant la détermination instrumentale (élimination du soufre)
ORGANISMES VIVANTS
<ul style="list-style-type: none"> - Bio-extracteurs et intégrateurs de la contamination ambiante : espèces sentinelles de la qualité des milieux aquatiques - Etude des effets biologiques, des transferts trophiques et de la bioaccumulation - Contrôles alimentaires
<ul style="list-style-type: none"> - Variabilité biologique, interaction avec cycle de vie (alimentation, migration, reproduction, bioaccumulation). - Rôle des lipides - Elimination de substances co-extraites interférant dans l'analyse (lipides,...)

II. 4.4 - Les techniques biochimiques

Des alternatives à ces méthodes chimiques qui peuvent s'avérer longues et onéreuses ont été proposées. Elles sont basées sur la réponse à des bio-essais : le dosage biologique CALUX (Chemical Activated LUCiferase gene eXpression) met en œuvre différentes réactions enzymatiques donnant lieu à un signal lumineux (Luciférase) proportionnel à la quantité toxique équivalente en dioxine présente dans l'extrait analysé. C'est donc une mesure d'un effet toxique (TEQ) et non plus d'une concentration. La méthode de préparation de l'extrait (purification et pré séparation) permet d'augmenter la spécificité de la réponse. Une réponse positive au test CALUX devrait, en toute rigueur, être confirmée par une détermination chimique selon la méthode de référence (dilution isotopique et chromatographie à haute résolution couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution).

II. 5 - Recommandations sur la détermination des PCB

Les PCB sont des contaminants omniprésents dans l'environnement marin, persistants, bioaccumulables et potentiellement toxiques. Même si les mélanges techniques initialement utilisés ne sont plus produits depuis plus de vingt ans, l'omniprésence de ces polluants revêt de nombreux enjeux pour la gestion du milieu marin et l'exploitation de ses ressources. L'expertise analytique permet actuellement la mesure de ces substances à l'état de traces à des niveaux aussi faibles que le pg/g (10^{-12} gramme par gramme de matériel analysé). Ces techniques peuvent se révéler coûteuses et il apparaît important de préciser leur domaine d'application, leurs intérêts et limites.

Les PCB sont mesurés par composés individuels, ou congénères, selon des protocoles recommandés et validés (assurance et contrôle de qualité). Parmi les différents congénères il faut distinguer les PCB indicateurs et les PCB de type dioxine.

Dans le contexte du contrôle réglementaire de la qualité sanitaire des produits de la mer, l'analyse des PCB DL et des dioxines est requise puisque la réglementation actuelle se fonde sur la quantité toxique équivalente en dioxine (2378 - TCDD). Pour cela, la méthode de référence est la méthode par dilution isotopique et détermination par chromatographie en

phase gazeuse à haute résolution et spectrométrie de masse à haute résolution (HRGC-HRMS). Par contre l'expression des TEQ, comme seul résultat de mesures, est trop réductrice car elle ne permet pas l'interprétation des empreintes de contamination et pourrait à l'avenir empêcher d'éventuelles réajustements des TEQ, dans le cas de l'adoption de nouvelles valeurs pour les facteurs de toxicité équivalente (TEF), comme cela s'est déjà passé entre 1998 et 2005. Dans ces contrôles réglementaires la mesure des PCB indicateurs est aussi recommandée par l'Anses qui émet des avis sur les doses à ne pas dépasser exprimées à la fois en TEQ et aussi en somme de PCB indicateurs.

Pour la surveillance environnementale, le RNO (ROCCH) en est un des meilleurs exemples, les exigences de qualité sont reconnues depuis longtemps et des instances comme le CIEM ont préconisé dès 1985 la liste actuelle des PCB indicateurs comme base de la surveillance des PCB.

Dans les travaux de recherche sur la distribution des PCB et leur devenir dans le milieu marin, le choix des congénères se fait en fonction des objectifs précis de l'étude. Toutefois, et compte tenu d'un supplément d'effort analytique qui resterait minime, la mesure systématique des PCB indicateurs devrait être fortement encouragée, et c'est ce qui est généralement fait.

Références bibliographiques

- Adahchour M., Beens J., Vreuls R. J. J., Brinkman U. A. Th. (2006) - Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC): III. Applications for petrochemicals and organohalogenes. *Trends Anal. Chem.* **25**(7): 726-741
- Alzieu C. (1976 - . Présence de diphenylpolychlorés chez certains poissons de l'Atlantique et de la Méditerranée. *Science et Pêche*, **258**, 1-11. Open Access version : <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/7120/>
- Ballschmiter K.H., Zell M. (1980) - Analysis of PCBs by glass capillary gas chromatography. *Fresenius J. Anal. Chem.*; **302**, 20-31 .
- C. E. (2006). Règlement n°1881/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:FR:PDF>
- de Boer J., Law R.J. (2003) - Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polyaromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*, **1000**: 223-251
- Focant JF, Eppe G, Scippo ML, Massart AC, Pirard C, Maghuin-Rogister G, De Pauw E. (2005) - Comprehensive two-dimensional gas-chromatography with isotope dilution time-of-flight mass spectrometry for the measurement of dioxins and polychlorinated biphenyls in foodstuffs-Comparison with other methods. *J. of Chromatography A.*, **1086**:45-60
- Huhnerfuss H., Kallenborn R. (1992) - Chromatographic separation of marine organic pollutants. *J. Chromatogr. Biomedical applications*, **580** (1-2) 191-214
- Jensen S. (1966) - Report of a new chemical hazard. *New Scientist*, **32**: 612 .
- Kuratsune M. (1980) - Yusho In: Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzo dioxins and related products. 287-302. Kimbrough ed., Elsevier
- Muir D., Sverko S. (2006) - Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance : a critical appraisal. *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**(4): 769-789
- Mullin D., Pochini M.A., McGrindle S., Romkes M. Safe S.H., Safe L.M. (1984) - High resolution PCB analysis: synthesis and chromatographic properties of all 209 congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **18**: 468-476
- Munsch C., Tronczynski J., Heas-Moisan K., Guiot N., Truquet I., Thébaud, M.J. (2005) - Analysis of organic contaminants (PCB, OCP, PAH) in marine organisms. *Méthodes d'analyse en milieu marin. Ifremer*, 43p
- Nagayama J., Kuratsune M., Masuda Y. (1973) - Determination of chlorinated dibenzofurans in Kanechlors and "Yusho Oil" *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **15**(1): 9-13
- Schulte E., Acker L. (1974) - Gas-chromatographie mit Glasscapillaren bei Temperaturen bis zu 320°C und ihre Anwendung zur Trennung von Polychlorbiphenylen. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **286**:260-267
- Tronczynski J., Munsch C., Heas-Moisan K., Guiot N. et Truquet I (2005) - Organic contaminant analysis (herbicides, PCB, OCP, PAH) in estuarine and coastal marine waters. *Méthodes d'analyse en milieu marin. Ifremer* 50 pp.

Tronczynski, J; Munsch, C; Heas-Moisan, K; Guiot, N; Truquet, I; Thébaud, M.J. Analysis of organic contaminants (PCB, OCP, PAH) in marine sediments. *Méthodes d'analyse en milieu marin. Ifremer*, 43 pp.

van den Berg et al., (1998) - Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* **106**,775-792

van den Berg et al., (2006) - The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* **93**(2): 223-241

van Leeuwen S.P.J. et J. de Boer. (2008) - Review Advances in the gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment. *J. of Chromatography A*, **1186**: 161-182

Valorisation

Marchand M., Abarnou A., Marcaillou-Le Baut C. (1990) - Les PCB en milieu marin. Biogéochimie et ecotoxicologie ; In : Ifremer Rapport Scientifique et Technique 18 (chapitre sur l'approche par congénères)

Jaouen-Madoulet A, Abarnou A., Le Guellec A.-M., Loizeau V., Leboulenger F. (2000) - Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *J. Chromatography A*, **886**(1-2), 153-173.

Participation aux travaux et groupes de travail PCB du BCR-CE entre 1982 et 1988

Plusieurs réunions à Bruxelles (1982, 1986-1988), Pitlochry (GB, juin 1983), Ulm (D; avril 1984), Ijmuiden (NL, dec 1984), Brest (sept. 1985)

Travaux dans le cadre du groupe Chimie Marine du CIEM (Copenhague, 1985) et du Programme Quasimeme (1992-1998)

Chapitre III : Surveillance des contaminants organiques dans l'environnement marin

Sommaire

III. 1 - Les programmes de surveillance de la contamination chimique et les critères de sélection d'espèces indicatrices	p.34
III. 2 - RNO : PCB dans les mollusques bivalves : niveaux et tendances	35
III. 3 - Etude Liteau-Dioxines	37
III. 4 - PCB, PCB coplanaires et HAP dans les dreissènes de l'estuaire de la Seine	40
III. 5 - Espèces halieutiques exploitées comme indicateurs de la contamination chimique en zone littorale	42

Les programmes de surveillance de la qualité du milieu marin, les réseaux, tiennent une place particulièrement importante dans l'activité d'Ifremer, par l'effort consenti et la valeur des données acquises, par les développements analytiques et méthodologiques qu'ils ont favorisés et surtout par les études qu'ils ont suscitées. Les différentes équipes Ifremer, de Nantes et Brest, ainsi que celles des laboratoires côtiers ont largement contribué aux succès du RNO devenu ROCCh (Réseau d'Observation des Contaminants Chimiques).

Ce chapitre traite de plusieurs contributions qui relèvent de programme de surveillance. La première concerne les mesures de PCB dans les mollusques dans le cadre RNO réalisées entre 1992 et 2000 au laboratoire DEL-EC-EB⁸ : plus précisément il s'agissait d'assurer le passage de la mesure des PCB par mélange technique à celle par composés individuels (congénères de PCB) préconisée par le CIEM à partir de 1985. Il sera aussi question des mesures de dioxines et de PCB-DL dans les mollusques du littoral (Etude Liteau Dioxines) et du suivi des PCB et des HAP dans la moule zébrée en estuaire de Seine.

Ce chapitre se termine par les travaux sur la contamination des espèces halieutiques réalisés entre 2008 et 2010 dans le contexte des études sur l'évaluation du risque sanitaire abordées dans le chapitre V. Ils y trouvent ici une meilleure place parce que leurs résultats ouvrent la discussion sur l'intérêt et les limites de l'utilisation des poissons comme espèces indicatrices dans les programmes de surveillance.

III. 1 - La surveillance de la contamination chimique et les critères de sélection d'espèces indicatrices

Suite à la prise de conscience environnementale et pour suivre les effets de leur politique de gestion de la contamination chimique, plusieurs pays et organisations internationales (Conventions internationales) ont mis en place des programmes de surveillance environnementale. Un programme de surveillance (monitoring) de la pollution est défini "comme l'observation (mesure) répétée de un ou plusieurs paramètres chimiques ou biologiques selon un plan prédéfini dans l'espace et dans le temps en utilisant des méthodes comparables et standardisées" (définition de la surveillance selon l'Unep, citée par van der Oost, 2003).

Ces programmes de surveillance environnementaux répondent à des objectifs comme :

- l'identification des zones géographiques de contamination élevée (points noirs de pollution),
- l'évaluation des tendances de la contamination, notamment pour suivre les effets des mesures de protection du milieu prises en amont (interdiction ou restriction des usages de substances, efforts d'assainissement ou de traitement des rejets urbains, maîtrise des rejets industriels).

Dans ces programmes de surveillance, la mesure des contaminants dans l'eau présente trop de difficultés (sensibilité insuffisante des techniques, prélèvements de grands volumes, séparation des phases dissoute et particulaire) ; les suivis dans des matrices intégratives comme les sédiments ou les tissus biologiques lui sont préférés. Pour la surveillance, et plus généralement pour de nombreux travaux sur la contamination chimique en milieu marin, les organismes, mollusques, crustacés, poissons, mammifères marins ou oiseaux de mer, ont été étudiés sur la base du postulat que les niveaux de contamination mesurés dans les tissus ou organes sont le reflet de la contamination ambiante. C'est la notion d'espèce indicatrice de la qualité du milieu.

Selon Phillips (1980) une espèce indicatrice espèce sentinelle de la qualité du milieu aquatique doit satisfaire les critères suivants :

- une capacité à accumuler les contaminants et à intégrer dans le temps les fluctuations du milieu que des mesures dans la colonne d'eau ne permettraient pas de suivre,
- une faible capacité à biotransformer les substances chimiques suivies, une tolérance aux stress environnementaux et aux contaminants,
- une abondance et une taille qui facilitent la réalisation des prélèvements et l'obtention d'échantillons représentatifs et la mesure de faibles niveaux de présence,

⁸ DEL-EC-EB : Direction de l'Environnement Littoral-Ecologie Côtière-Eutrophisation et Bioaccumulation (Ifremer Brest)

- une sédentarité et une large distribution géographique permettant des comparaisons des niveaux de présence entre plusieurs sites.

III. 2 - RNO-Rocch. Les PCB dans les mollusques bivalves : niveaux et tendances

Les mollusques bivalves filtreurs comme les huîtres ou les moules satisfont ces critères et sont largement utilisés dans les programmes de surveillance environnementale des polluants du milieu marin littoral. La figure III-1 représente les niveaux de contamination relevés dans les huîtres et moules du littoral français, ces données (RNO, 2007) confirment la distribution des PCB sur le littoral métropolitain observée depuis le début des années 80.

Il apparaît ainsi que :

- la concentration médiane dans la chair des bivalves est d'environ 3 ng.g^{-1} (soit environ 15 ng.g^{-1} p.s. (poids de matière sèche pour une teneur en eau moyenne de 80%),
- les niveaux les plus faibles, moins de 2 ng.g^{-1} sont observés en Nord Bretagne et en Corse, zones à l'écart de l'influence d'apports d'origine continentale,
- des concentrations relativement élevées ($> 10 \text{ ng.g}^{-1}$) sont mesurées dans les bivalves collectées en zone fermées, urbanisées et industrialisées,
- des concentrations très élevées ($> 40 \text{ ng.g}^{-1}$) sont mesurées dans les moules provenant de zones très proches de l'embouchure de la Seine.

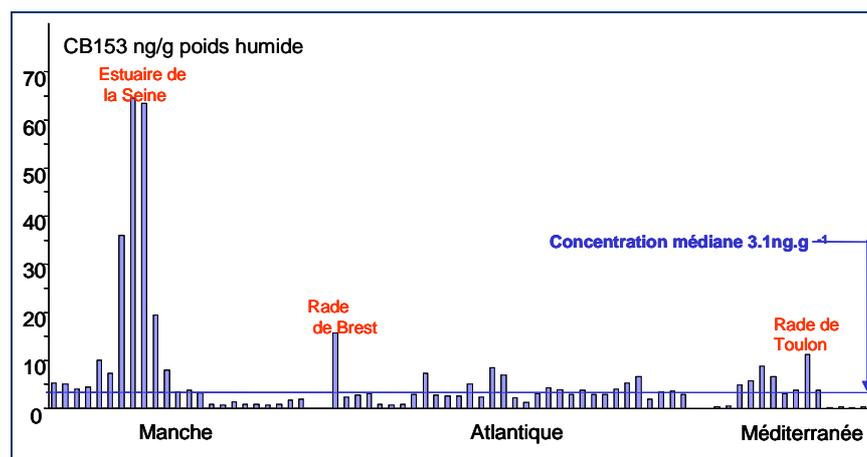


Figure III 1 : Contamination en PCB le long des côtes de France (données RNO 2007).

Cette approche de la surveillance par l'intermédiaire des moules reste un modèle de programme de surveillance : à l'échelle du littoral français les zones noires ont été clairement mises en évidence et cela depuis plus de trente ans. (Alzieu *et al.* 1976 ; Michel et Abarnou, 1983 ; Claisse, 1989).

Les séries ainsi acquises montrent également l'évolution dans le temps de cette contamination, <http://wwz.ifremer.fr/envlit/>. Ces tendances à la baisse, constatées dans le cas des PCB sont confirmées pour les PCB et dioxines par des analyses rétrospectives des prélèvements de la période 1980-2000 (Johansson *et al.*, 2006 ; Munschy *et al.*, 2008) ; ces analyses ont aussi mis en évidence l'augmentation de la contamination par les PBDE au cours de cette même période (Johansson *et al.*, 2006).

En 1992 et 1993, au début de l'analyse des PCB par congénères individuels par le laboratoire (EB Ifremer Brest) et pour garantir au mieux le suivi des tendances les deux modes de quantification des PCB ont été utilisés, la méthode recommandée, par composés individuels (les 7 CB : 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) et en équivalent de mélange technique, l'ancienne méthode utilisée jusqu'alors. Pour chacun des sites suivis le recoupement des mesures se présente selon l'exemple (Figure III. 2).

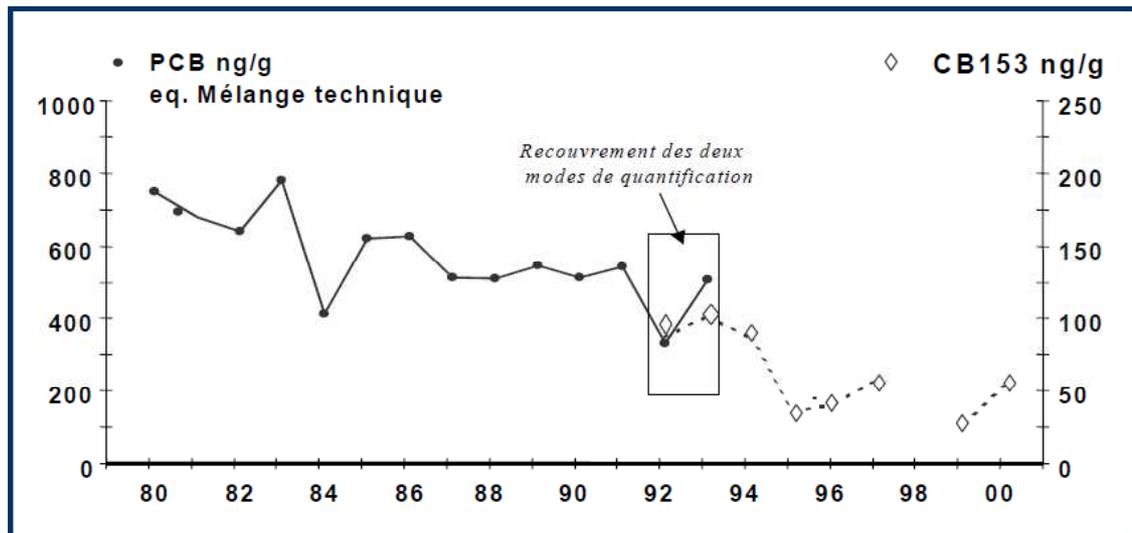


Figure III 2 : Evolution de la contamination du littoral par les PCB sur la période 1980-2000.

Les résultats acquis pendant ces deux années correspondent à 690 prélèvements couvrant toute la gamme de concentrations rencontrées sur l'ensemble du littoral. Ceci a permis d'établir un facteur de conversion entre les deux modes de quantification et de préserver ainsi le bénéfice de longues séries de mesures à partir des corrélations entre concentrations en PCB mélange technique et celles en composés individuels (ou en combinaison de CB individuels dans la mesure où le caractère constant de la distribution des PCB dans les mollusques a été vérifié ; voir chapitre VI).

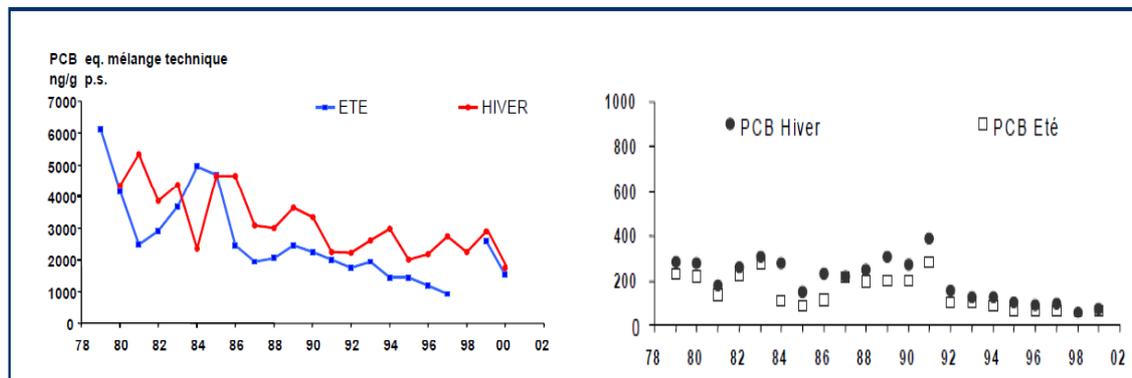


Figure III 3 : - Evolution entre 1978 et 2002 de la contamination par les PCB des bivalves de l'estuaire de Seine (graphe de gauche) et de Bretagne Nord (graphe de droite). Il s'agit de mesures de PCB recalculées en équivalent de mélange technique.

Perspectives

Des modèles statistiques ont été établis pour décrire l'évolution de la contamination des bivalves et en dégager les grandes tendances pluriannuelles et ses composantes saisonnières. Les analyses rétrospectives de PCB dans les échantillons conservés en conditions contrôlées (mitylothèque) ont mis en évidence une diminution quasi-générale de cette contamination sur l'ensemble du littoral français, sur la période 1985-2005 (temps de demi-contamination de l'ordre de 10 ans) sauf dans les bivalves provenant de sites très contaminés (Munsch *et al.*, 2008).

D'autre part, les PCB sont aussi mesurés dans les sédiments côtiers dans le cadre du RNO et dans les sédiments portuaires pour l'instruction des demandes d'autorisation de dragages. Les concentrations en PCB dans les sédiments varient dans une très large gamme (<0,5 - 800 ng.g⁻¹ p.s.) en relation avec la zone de prélèvement (influence des apports côtiers localisés) et de la granulométrie. Les empreintes de PCB dans les sédiments sont très

comparables d'un site à l'autre et sont caractérisés par la prédominance des congénères les plus chlorés à six (CB138, 153) ou sept atomes de chlore par molécule (CB180).

Le constat de la contamination en estuaire de Seine date du tout début de la surveillance RNO (1980) et a été à l'origine de l'étude PCB Seine réalisée en 1985-1986 (encart chapitre IV) et plus tard un des arguments ayant motivé le lancement du Programme Scientifique Seine Aval (chapitre IV).

Valorisation

- Abarnou A. et S. Simon (1986) - Contamination de l'estuaire et de la Baie de Seine par les PCB. Bilan des études. In : La Baie de Seine, Colloque CNRS, Caen, 1985, Ifremer Ed. Actes de Colloques 4, 471-476
- Abarnou, A., A.-M. Le Guellec, V. Loizeau. (2002) - Les polychlorobphényles (PCB) dans l'environnement RNO 2002.- Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Edition 2002. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable.
- Michel P. et Abarnou A. (1983) Pollution marine par les composés organiques de synthèse. *Bull. Acad. Médecine* **167**(5) 491-498

Références bibliographiques

- Alzieu Cl., Michel P., Thibaud Y. (1976). Présence de micropolluants dans les mollusques littoraux. *Science et Pêche*, **264**, 1-18. Open Access version : <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/7125/>
- Claissé D. 1989. Chemical contamination of French coasts: The results of ten years mussel watch. *Mar Pollut Bull* **20**:523-528.
- Munsch C., N. Guiot, K. Héas-Moisan, C. Tixier, J. Tronczyński. (2008) - Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in marine mussels from French coasts: Levels, patterns and temporal trends from 1981 to 2005. *Chemosphere* **73**: 945-953
- Phillips, D. J. H., 1980. Quantitative aquatic biological indicators their use to monitor trace metal and organochlorine pollution. 488pp, Applied Science Publishers, London.
- van der Oost R., J. Beyer, N. P. E. Vermeulen. 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **13**: 57-149.

III. 3 - Etude Liteau-Dioxines

Les dioxines et les PCB sont des contaminants omniprésents à l'état de traces dans l'environnement, qui sont persistants, bioaccumulables et particulièrement toxiques. A la fin des années 90 on ne disposait que de très peu d'informations sur les niveaux de présence de dioxines et de PCB apparentés aux dioxines dans l'environnement marin. L'alimentation présente de très loin, pour environ plus de 90%, la principale voie d'exposition humaine à ces substances. Ce projet « Dioxines » réalisé dans le cadre du programme LITEAU du MEDD répond en partie à cette attente et contribue à combler le manque d'information sur la contamination du littoral français par les dioxines et les PCB de type dioxine.

Déroulement

Cet inventaire des niveaux de contamination en dioxines a été réalisé en faisant appel aux bivalves filtreurs (moules ou huîtres) comme espèces indicatrices de la qualité du milieu, bénéficiant ainsi de l'expérience acquise dans le cadre du RNO. Les points de prélèvement ont été choisis à la fois pour couvrir au mieux à la fois l'ensemble du linéaire côtier et le domaine de variations des teneurs en PCB mesurés dans ce programme de surveillance. Les prélèvements de mollusques ont été réalisés en hiver 1999-2000 (4ème ou 1er trimestre), puis en novembre 2000 pour quelques stations complémentaires. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire CARSO de Lyon par la technique de référence (Méthode US-EPA1613).

Les dioxines et les PCB apparentés aux dioxines

Nature et origine Le terme dioxines désigne les composés du groupe des PCDD (polychloro dibenzo-para-dioxines) et des PCDF (polychloro-dibenzofuranes). Ce sont des substances organochlorées, constituées de deux cycles benzéniques chlorés et liés par un (furanes) ou deux atomes d'oxygène (dioxines). Les dioxines, comme les PCB et les autres POP présentent les caractéristiques physico-chimiques des polluants hydrophobes et persistants, potentiellement bioaccumulables. Leur coefficient de partage octanol-eau varie dans une large gamme ($\log K_{ow}$: 6,4 - 8) selon le nombre et la position des atomes de chlore dans la molécule. Les dioxines sont des sous-produits formés non-intentionnellement lors de réactions chimiques impliquant le chlore ou de processus de combustion. Parmi les procédés chimiques pouvant donner lieu à la formation de PCDD et de PCDF figurent la production de dérivés chloro-aromatiques (PCB, chlorophénols, acides chlorophénoxy acétiques), le blanchiment au chlore des pâtes à papier, l'électro-chloration, la métallurgie. Actuellement ce sont les processus de combustion comme les échappements de véhicules automobiles, le recyclage des métaux et tout particulièrement l'incinération des déchets urbains qui représenteraient la principale source d'émission de dioxines dans l'environnement (voir chapitre VI Empreintes).

Toxicité des dioxines et furanes polychlorés. La toxicité de ces composés se traduit par divers symptômes: effets cutanés, atteintes hépatiques, altération de la fonction immunitaire, atteinte à la fonction de reproduction. Les effets de ces substances vis-à-vis des organismes aquatiques et marins aux concentrations rencontrées dans l'environnement sont assez mal connus. La plupart des travaux, plus fréquents sur la 2378-TCDD, concernent les petits rongeurs de laboratoire. La dioxine (TCDD) est l'un des composés chimiques les plus toxiques, les doses létales (DL50) variant de façon considérable selon les espèces animales. Elles s'échelonnent ainsi de 0,0006 mg/kg (poids corporel) chez le cobaye à 3 mg/kg (p.c.) chez le hamster. D'autre part la 2378-TCDD a été reconnue en 1997 comme cancérogène pour l'homme par le Centre International de recherche sur le cancer. Les 17 congénères toxiques qui possèdent, comme la 2378-TCDD, un minimum de quatre atomes de chlore aux positions -2378 présentent les mêmes mécanismes de toxicité avec des intensités moindres.

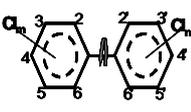
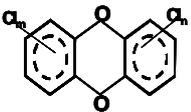
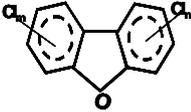
	PCDD		PCDF		PCB-DL					
	TEF1998	TEF2006	TEF1998	TEF2006	TEF1998	TEF2006				
 <p>PCB Polychlorobiphenyles 209 congénères</p>	2378-TCDD	1	2378-TCDF	0,1	0,1	CB77	0,0001	0,00001		
	12378-PeCDD	1	12378-PeCDF	0,05	0,03	CB81	0,0001	0,00003		
			23478-PeCDF	0,5	0,3	CB126	0,1	0,1		
 <p>PCDD Polychloro dibenzo para dioxines 75 congénères</p>	123478-HxCDD	0,1	0,1	123478-HxCDF	0,1	0,1	PCB mono ortho	CB105	0,0001	0,00003
	123789-HxCDD	0,1	0,1	123678-HxCDF	0,1	0,1		CB114	0,0005	0,00003
	123678-HxCDD	0,1	0,1	234678-HxCDF	0,1	0,1		CB118	0,0001	0,00003
	1234678-HpCDD	0,01	0,01	1234678-HpCDF	0,01	0,01		CB123	0,0001	0,00003
1234789-HpCDF				0,01	0,01	CB156	0,0005	0,00003		
 <p>PCDF Polychloro dibenzo furanes 135 congénères</p>	OCDD	0,0001	0,0003	OCDF	0,0001	0,0003	CB157	0,0005	0,00003	
							CB167	0,00001	0,00003	
							CB189	0,0001	0,00003	

Figure III-4 : Structures chimiques des PCDD et des PCDF et Tableau III-1 des facteurs de toxicité équivalente (TEF : toxicity equivalent factors) pour les dioxines (PCDD et PCDF) et les PCB apparentés aux dioxines (van den Berg et al., 1998 ; van den Berg et al., 2006)

La toxicité équivalente dioxine ou TEQ, est un indicateur, accepté au niveau international, qui caractérise la charge toxique associée aux dioxines et composés structurellement voisins. Cette quantité toxique est basée sur la réponse à l'activation de systèmes enzymatiques spécifiques du mécanisme de toxicité de la 2,3,7,8 - TCDD et de ses analogues structuraux. A chaque congénère est attribué un coefficient de toxicité (I-TEF = International Toxic Equivalent Factor) établi par comparaison de l'activité du composé considéré à celle de la 2,3,7,8 - TCDD. Dans un échantillon, la quantité toxique équivalente (TEQ) se calcule en sommant les concentrations individuelles des 17 composés les plus toxiques, pondérées par leurs facteurs respectifs de toxicité équivalente ($TEQ = \sum c_i \times TEF_i$). Du fait de leurs similarités structurales, molécule plane ou proche du plan, certains congénères de PCB qui ne possèdent pas d'atomes de chlore en position ortho et aussi quelques-uns des congénères mono-chloro substitués, présentent les mêmes mécanismes de toxicité que la 2,3,7,8-TCDD ; pour cette raison, il leur a été attribué des facteurs d'équivalence toxicité dioxine. Les facteurs de toxicité équivalente (TEF) définis en 1998, ont été réévalués en 2005 (TEF OMS₂₀₀₆).

Contamination des bivalves par les dioxines

Exprimées par rapport au poids sec, les teneurs en dioxines en équivalent dioxine (TEQ) varient entre 0,8 et 12,6 pg/g (TEQ, selon les TEF de 1998). Cet échantillonnage privilégie les stations estuariennes, a priori les plus contaminées. En écartant les échantillons présentant les plus forts niveaux (Villerville/Estuaire de Seine, Ouistreham/Orne ; M3 à M6), ces teneurs en dioxines varient dans un domaine plus restreint de 0,8 et 4,0 pg/g, moyenne 2,5 pg/g (écart type : 0,9) (Figure III-5 B)

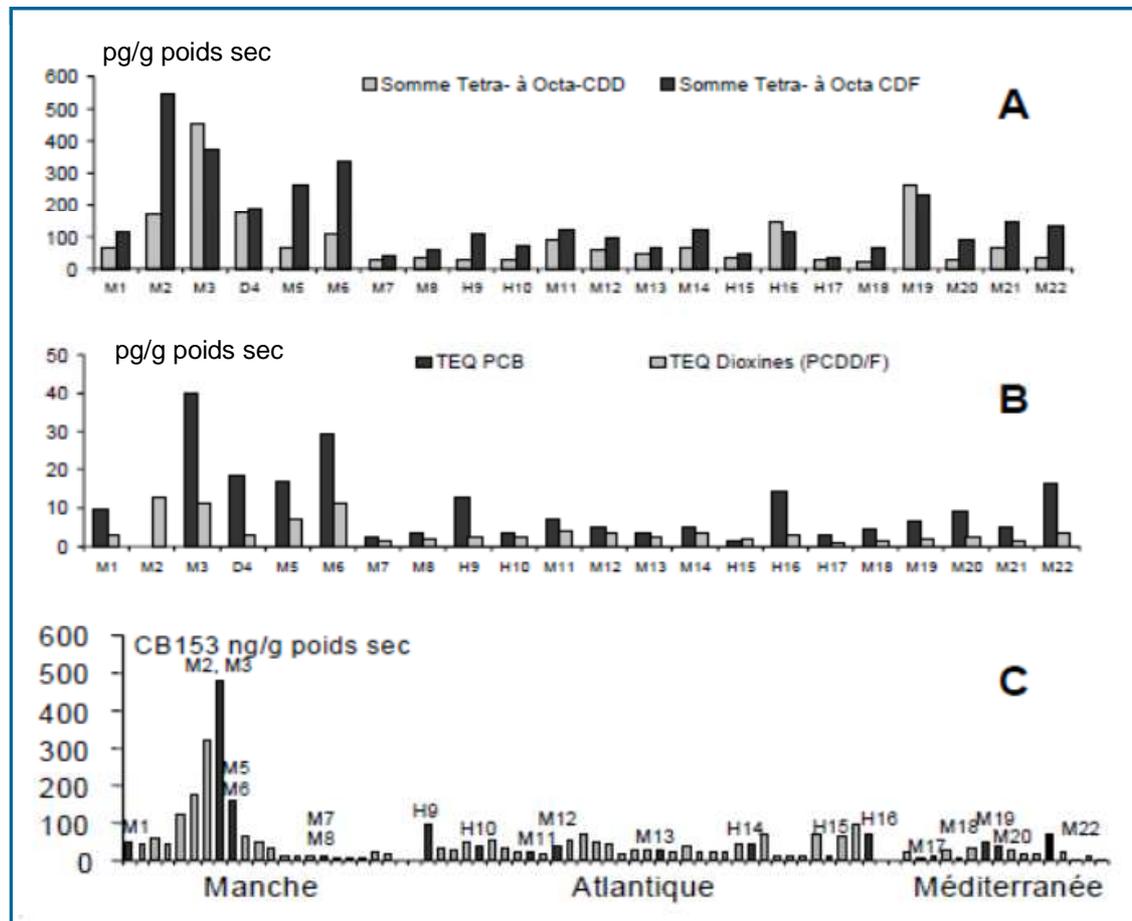


Figure III-5 : Contamination du littoral par les dioxines et les PCB : (A) – par les PCDD et PCDF sur la base de somme des concentrations des isomères ; (B) - par les dioxines et les PCB-DL sur la base des quantités toxiques équivalentes en dioxine (TEQ) ; (C) - par les PCB, données de la surveillance RNO, 1^{er} trimestre 1999.

Lorsque les PCB apparentés aux dioxines sont pris en compte, la quantité en équivalent toxicité dioxine (TEQ) varie dans une gamme beaucoup plus large, de 3,4 à 51,7 pg/g poids sec (tous les résultats de mesure étant pris en compte). D'une façon générale la contribution des PCB au TEQ est nettement plus importante que celle des dioxines représentant entre 60 à 85 % à la quantité toxique équivalente totale. Cette importance des PCB par rapport aux dioxines (PCDD/F) est caractéristique des espèces aquatiques et plus particulièrement des espèces marines.

Comme on pouvait le penser, compte tenu de l'origine essentiellement urbaine et industrielle de ces contaminants, les niveaux les plus élevés en dioxines en furannes chlorés et en PCB apparentés aux dioxines sont observés en estuaire de Seine (M3, D4) et sur le littoral de la baie de Seine (M5). Ces résultats sont en plein accord avec ceux obtenus sur les PCB (Figure III-5 C). Les niveaux les plus faibles correspondent à ceux mesurés dans les bivalves provenant de zones non contaminées par des apports chroniques (Nord-Bretagne, Sud-Bretagne ; Bassin d'Arcachon, étangs de Bages et de Thau et se situent dans les gammes TEQ_{dioxine}: 1 - 2 pg/g, PCDD 20 - 40 pg/g et PCDF 30 - 90 pg/g (toutes ces concentrations

exprimées en P.S.) (Figure III-6). Les PCDF sont présentes à des niveaux supérieurs à ceux des (PCDD).

Perspectives

Cette étude a permis d'acquérir les premières données sur la distribution géographique de la contamination en dioxines sur la zone côtière littorale : cette distribution suit celle des PCB. Dans ces conditions, l'intérêt d'un suivi systématique des dioxines dans les programmes de surveillance environnemental doit être examiné en terme de coût analytique supplémentaire par rapport à un gain d'information relativement limité. Il en est, bien-sûr, tout autrement dans le cas des programmes de contrôle de qualité alimentaire.

De nombreuses informations ont été acquises sur les dioxines et les PCB de type dioxines dans d'autres études (Etude de la contamination des espèces halieutiques, chap III ; Etude de la contamination en baie de Seine - Etude AESN et travaux réalisés dans le cadre du Programme Scientifique Seine Aval , chapitre V), les résultats de ces études utiles pour l'évaluation de l'exposition des consommateurs de produits de la mer aux contaminants d'origine environnementale (Chapitre V) seront réévalués dans le chapitre VI traitant de l'étude des empreintes de contamination.

Valorisation

Abarnou A. (1996) - Preliminary assessment of existing information on levels of dioxins and related compounds in the marine environment. Report to Ospar-Sime.96/10/1. 25 p.

Abarnou A., V. Loizeau, A.-M. Le Guellec and A. Jaouen-Madoulet (2002) - Contaminants in marine foodwebs Bordeaux Aquaculture 2001, *Revue Méd. Vét.*, **153**, 6, 425-432.

Abarnou A., Fraisse, D. (2002) - Dioxins and dioxin-like PCBs in mussels and fishes from the French coastal waters. *Organohalogen Compounds*, 2002, **56**:469-472).

Abarnou A. (2003) - Liteau Dioxines : Contamination des côtes françaises par les dioxines et les PCB apparentés. Rapport Ifremer. DEL/EC/03.01.

Abarnou A. (2003) - Contamination des côtes françaises par les dioxines et les PCB apparentés. Journée de restitution du Programme Liteau Gestion du littoral. Thème2 - Contamination microbiologique et éléments toxiques. MEDD Paris.

III.4 - PCB, PCB coplanaires et HAP dans les dreissènes de l'estuaire de la Seine

Contexte et objectifs

Cette contribution au Programme Seine-Aval a été réalisée par A. Jaouen-Madoulet (2000) dans le cadre de son travail de thèse. Un protocole analytique a été développé et validé pour permettre la détermination des PCB, des PCB-DL et des HAP dans le même extrait (encart chap.II, p. 27) Il a été utilisé pour suivre la contamination de la dreissène ou moule zébrée (*Dreissena polymorpha*) en six sites de l'estuaire de la Seine en juin et septembre 1997 et 1998 et plus intensément pour le site de l'Île Lacroix à Rouen suivi selon une fréquence mensuelle.

Résultats marquants

Les niveaux de PCB sont relativement constants dans les différents sites de l'estuaire sur la période de suivi, de l'ordre de 120 à 200 ng.g⁻¹. Pour le site de Rouen (Île Lacroix), suivi de façon plus intense, les concentrations du CB153 sont entre 80 (janvier 1998) et 160 ng.g⁻¹ (printemps 1997) (Figure III-6). Les composés non-ortho substitués (PCB-DL77, 126 et 169) présentent des variations comparables, à des niveaux bien inférieurs (moins de 1 ng.g⁻¹).

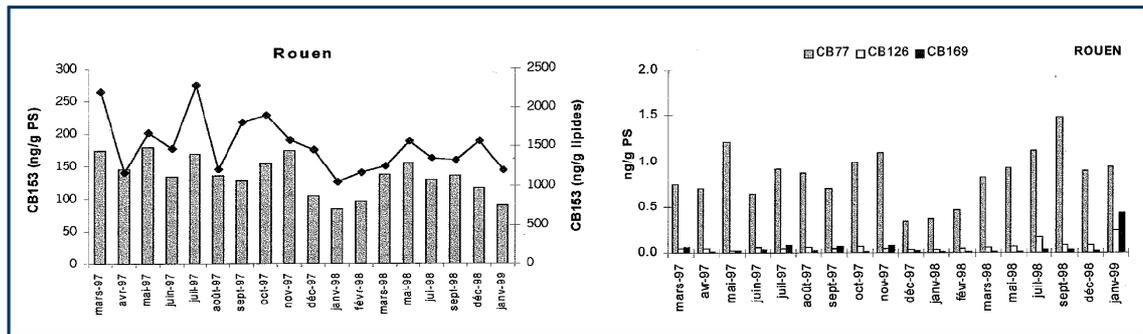


Figure III-6 : Variations temporelles des concentrations en PCB et PCB non-ortho substitués dans les dreissènes de l'île Lacroix à Rouen

A la différence de celle des PCB, la contamination en HAP est importante dans les dreissènes provenant du site de La Bouille à l'aval du complexe industrialo-portuaire et urbain de Rouen, site d'ailleurs marqué par une contamination accidentelle en juillet 1998 comme en témoignent des niveaux élevés de HAP (somme de 14 HAP) de l'ordre de 5000 ng.g⁻¹ p.s. alors qu'ils se situent le plus souvent aux alentours de 300-1300 ng.g⁻¹ (Figure III-7).

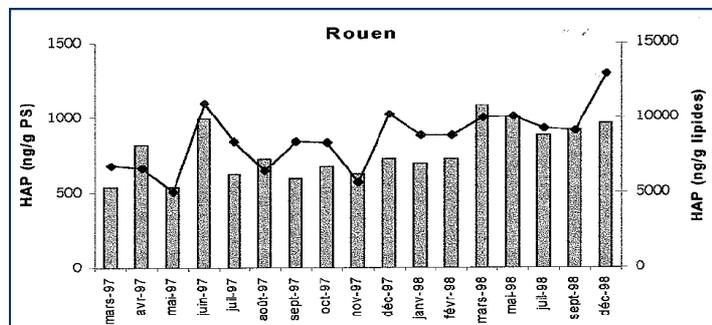


Figure III-7 : Variations temporelles des concentrations en HAP (somme des 14 HAP mesurés) dans les dreissènes de l'île Lacroix à Rouen.

Les empreintes de PCB dans les dreissènes sont très comparables à celles observées dans les moules (*Mytilus edulis*) et restent sensiblement identiques quels que soient les sites ou les dates de prélèvement (Figure III-8 A). Par contre (Figure III-8 B), dans les dreissènes peu contaminées provenant de la ballastière de Val de Reuil (CB153 : 66 ng g⁻¹ p.s.) elles diffèrent de celles collectées en des sites fluviaux et sont caractérisées par la moindre importance des congénères les moins chlorés (CB52 à CB149).

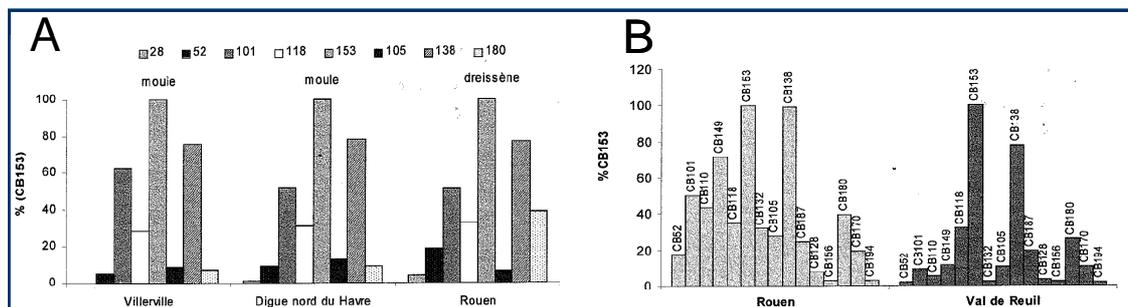


Figure III-8: Comparaison de l'empreinte des PCB dans les moules et les dreissènes

Les empreintes de contamination par les HAP dans les moules, mytilus et dressenia, (Figure III-9) sont plus différenciées en relation avec la diversité des apports en hydrocarbures et à leur transformation partielle.

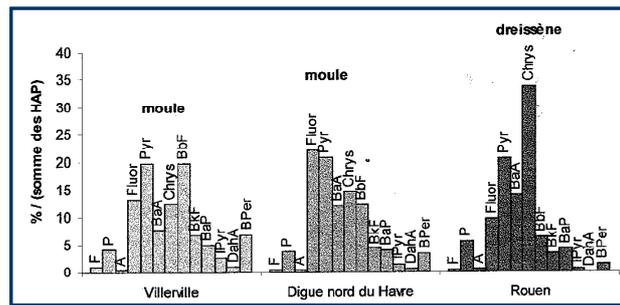


Figure III-10 : Comparaison de l’empreinte des HAP dans les moules et les dreissenés

Ces suivis des PCB et des HAP ont été complétés par de suivis de biomarqueurs qui pour autant n’ont pas permis de révéler des effets biologiques significatifs de la contamination chimique en estuaire.

Valorisation

Minier C., Abarnou A., Jaouen Madoulet A., Le Guellec A.-M., Tutundjian R., [Bocquené G.](#), Le Boulenger F. (2006). - A pollution-monitoring pilot study involving contaminant and biomarker measurements in the Seine Estuary, France, using zebra mussels (*Dreissena polymorpha*). *Environ. Toxicol. and Chem.*, **25**(1), 112-119. Open Access version : <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/2130/>

Jaouen-Madoulet A, Abarnou A., Le Guellec A.-M., Loizeau V., Le Boulenger F (2000). - Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *J. Chromatogr. A*, **886**(1-2), 153-173. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00422-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00422-2)

III.5 - Utilisation d’espèces halieutiques exploitées comme indicateurs de la contamination chimique en zone littorale

Contexte

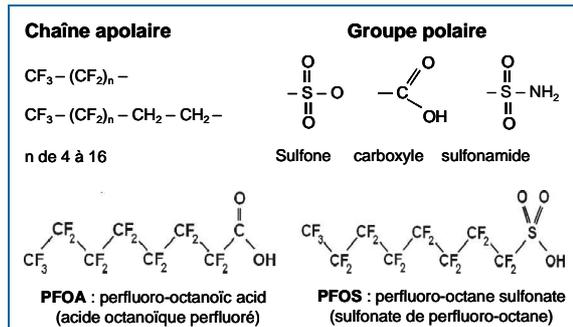
Cette étude réalisée en 2009-2010 en partenariat avec l’Afsset s’insérait dans le programme Ecos (Environnement côtier et sécurité sanitaire, - chapitre 5). Elle a été initiée dans le but de réactualiser la connaissance des niveaux de présence de divers contaminants chimiques dans un nombre limité d’espèces de poisson exploitées et représentatives de différentes zones du littoral métropolitain. Toutefois par son titre et par les questions abordées; cette étude trouve tout naturellement sa place dans ce chapitre consacré à la thématique surveillance. En effet, la transposition d’une surveillance de type « mussel watch » à l’utilisation d’espèces mobiles et non sédentaires, présentent ses propres difficultés et limites. Cette étude sur la contamination des espèces d’intérêt halieutique contribue à la réflexion en cours actuellement (printemps 2013) sur la stratégie de surveillance à mettre en place dans le cadre de la Directive Cadre Stratégie pour le milieu Marin (DCSMM). De plus notons, que les contaminants font l’objet de deux thématiques de la DCSMM, les descripteurs⁹ 8, axé vers la qualité environnementale et 9, orienté lui, sur les conséquences de la contamination chimique sur la sécurité sanitaire des produits de la mer.

⁹ Descripteur 8 : Le niveau de concentration des contaminants ne provoque pas d’effets dus à la pollution. Descripteur 9 : Les quantités de contaminants présents dans les poissons et autres fruits de mer destinés à la consommation humaine ne dépassent pas les seuils réglementaires.

Déroulement

L'objectif est d'évaluer à partir de ces mesures la possibilité de différencier les zones côtières selon leur niveau de contamination. Divers groupes de contaminants chimiques, comme les PCB (PCB indicateurs et PCB-DL), les dioxines (PCDD et PCDF), les PBDE (polybromo-diphényles éthers) les PFC (composés polyfluorés) et le mercure total ont été analysés dans le poisson.

Les composés polyfluorés sont des substances qui possèdent une longue chaîne polyfluorée (C8 à C16) apolaire et un groupement polaire ; ce sont des substances amphiphiles.



Ces caractéristiques leur confèrent des propriétés d'agents de surface, (anti-tâches, imperméabilisants, anti-adhésifs) largement mises à profit dans divers produits d'usages courants (mousses extinctrices, adhésifs, cires, emballage alimentaire, vêtements). Parmi les divers PFC, le PFOS et le PFOA sont fréquemment détectés dans l'environnement et sont aussi des résidus finaux d'intermédiaires de synthèses chimiques.

Le PFOS a été identifié dans l'environnement et les aliments à des concentrations généralement supérieures à celles du PFOA. Il s'accumule davantage dans le foie que dans la chair des poissons. Le PFOS est modérément toxique : le foie est l'organe cible le plus sensible (induction de tumeurs). D'autres effets du PFOS ont été observés : modification des hormones thyroïdes, effet sur le développement.

Sur la base d'études de toxicité sub-chronique démontrant un niveau sans effet à 0,03 mg/kg p.c./jour pour le singe (*Cynomologus*) et prenant en compte un facteur de sécurité de 200, l'Agence Européenne pour la Sécurité Alimentaire (EFSA) a fixé à 150 ng/kg p.c./jour la DJT (dose journalière tolérable) et précisé que l'exposition journalière au PFOS se situe aux environs de 60 ng/kg p.c..

Le PFOA s'accumule dans les poissons mais à des concentrations systématiquement moins élevées que celles du PFOS. Pour le PFOA d'autres sources que l'alimentation contribuent de façon importante à l'exposition (exposition domestique). Les effets du PFOA sont très comparables à ceux du PFOS. Des études des effets d'expositions chroniques chez le rat mâle ont permis d'établir des doses sans effets (NOAEL) sur le fonctionnement hépatique de 0,6 mg/kg. La DJT a été fixée à 1,5 µg/kg p.c./jour pour le PFOA (EFSA, 2008).

Le PFOS et le PFOA font partie des POP (polluants organiques persistants) de la Convention de Stockholm.

La sélection des espèces à étudier en priorité reposait sur :

- leur large distribution géographique et leur abondance sur les divers secteurs étudiés de façon à rendre possible les comparaisons entre zones
- leur représentativité par rapport aux principales espèces consommées en France
- la connaissance de leur mode de vie et caractéristiques biologiques (leur caractère benthique ou pélagique, leur relative sédentarité, leur appartenance aux divers groupes (poisson gras/poisson maigre,...) permettant de discerner les facteurs environnementaux et biologiques agissant sur la bioaccumulation.

L'importance attribuée au premier critère a privilégié quatre espèces présentes sur toutes les zones : le bar (*Dicentrarchus labrax*), le maquereau (*Scomber scombrus*), la sardine (*Sardina pilchardus*), le rouget barbet de roche (*Mullus surmuletus*). Ces espèces ont été capturées en huit zones du littoral français, cinq en Manche, deux dans le Golfe de Gascogne et une en Méditerranée. Au total 126 prélèvements ont été effectués. Les analyses des contaminants organiques ont été réalisées par la laboratoire Laberca-Oniris de Nantes celles du mercure au LBCM Ifremer Nantes.

Résultats marquants

Ces teneurs en contaminants varient sur une très large gamme soit entre espèces ou entre zones. Pour les grands groupes de substances étudiées les ordres de grandeur des concentrations, rapportées au poids humide sont les suivants :

- de 0,8 à 284 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour la somme des PCB indicateurs (PCB28, 52, 101, 118, 138, 153, 180),
- de 0,01 à 3,9 ng.kg^{-1} pour la quantité toxique équivalente ($\text{TEQ}_{\text{dioxine}}$),
- de 0,16 à 24,4 ng.kg^{-1} pour la quantité toxique équivalente totale ($\text{TEQ}_{\text{total}}$),
- de 0,04 à 12,8 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour la somme des PBDE (PBDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183),
- de 0,5 à 9,8 ng.kg^{-1} pour le PFOS, seul composé du groupe des polyfluorés qui a pu être quantifié dans tous les prélèvements.

Tous ces ordres de grandeurs des concentrations sont rapportés au poids de chair humide. Notons que dans quelques cas, environ de 10 % des échantillons, les concentrations maximales admissibles en dioxines ($\text{TEQ}_{\text{total}}$) dans les poissons sont dépassées, notamment dans le cas du $\text{TEQ}_{\text{total}}$ en raison des niveaux élevés en PCB.

Ces résultats confirment des résultats bien connus sur le caractère chronique et élevé de la contamination chimique de la Baie de Seine, par les PCB (Claisse, 1989) et à un degré moindre, par les dioxines et les substances de synthèse (Abarnou et Fraisse, 2002 ; Abarnou et Duchemin, 2009 ; Afssa, 2009 <http://www.afssa.fr/Documents/RCCP2009sa0211.pdf>). Pour faciliter la comparaison des niveaux de contamination tous les résultats de mesures sont recalculés en les normalisant par rapport aux concentrations désignées « concentrations de référence ». Ces concentrations de référence, correspondent à la médiane de concentrations pour chaque groupe de contaminants et pour chaque espèce, en prenant en compte pour ce calcul les mesures des prélèvements du Golfe de Gascogne, ensemble des zones Z5 et Z6. Ce choix s'explique par les faibles niveaux de contamination mesurés dans la plupart des échantillons de ces zones qui, a priori, peuvent être considérées comme les zones de référence non contaminées (tableau III-1).

Tableau III – 1 : Comparaison entre zones des niveaux de la contamination chimique mesurée dans la chair de poisson.

Contaminants	Espèce	Conc. Référence	Z1	Z2	Z3	Z7D	Z4	Z5	Z6	Z8
			Boulogne/Mer	B. de Somme	B. de Seine	Manche Est	Nd Bretagne	Sud Bretagne	La Rochelle	Rhône
Somme PCB indicateurs	Bar	11,8	1,1 - 2,7	0,9 - 5,5	0,4 - 24,0	1,6 - 5,2	0,2 - 1,6	0,3 - 5,3	0,6 - 1,1	
	Maquereau	9,5	3,9 - 10,4	2,0 - 20,7	7,2 - 26,6		1,1 - 5,0	0,5 - 1,0	1,0 - 2,7	4,1 - 12,8
	Rouget b.	11,6		0,7 - 1,5	14,1 - 20	0,4 - 3,5	0,1 - 0,3	0,3 - 2,2	0,5 - 1,1	2,0 - 6,2
	Sardine	19,8			3,9			0,5 - 1,4	0,7 - 2,1	1,9 - 2,3
TEQ dioxines	Bar	0,11	3,0 - 5,9	2,1 - 15,5	1,8 - 17,5	1,4 - 3,7	0,1 - 0,5	0,8 - 2,5	0,3 - 2	
	Maquereau	0,19	5,3 - 11	2,7 - 16,3	6,4 - 20,2		0,9 - 2,8	0,5 - 1,2	0,8 - 2,6	1,0 - 2,5
	Rouget b.	0,23		1,0 - 3,6	5,5 - 8,7	0,6 - 2,1	0,1 - 0,6	0,4 - 2,7	0,2 - 0,7	0,4 - 1,5
	Sardine	0,54			1,7			0,8 - 1,6	0,7 - 1,5	0,6 - 0,7
TEQ Total	Bar	1,1	2,0 - 4,1	1,5 - 5,8	0,8 - 17,4	1,9 - 4,2	0,2 - 1,2	0,5 - 4,6	0,5 - 1,0	
	Maquereau	1,0	4,4 - 10,1	2,4 - 19,2	7,8 - 23,5		1,1 - 3,4	0,5 - 1,1	0,9 - 2,7	2,5 - 7,5
	Rouget b.	1,4		0,9 - 2,6	8,4 - 11,5	0,5 - 4,5	0,1 - 0,6	0,4 - 2,1	0,3 - 0,6	0,7 - 1,5
	Sardine	2,6			1,9			0,6 - 1,6	0,6 - 1,8	1,2 - 1,4
Somme PBDE	Bar	0,20	1,6 - 4,8	1,4 - 12,8	0,6 - 8,1	5,1 - 9,8	0,3 - 1,9	0,4 - 11,1	0,5 - 1,0	
	Maquereau	0,50	4,7 - 25,4	2,3 - 14	2,6 - 13,2		0,5 - 1,1	0,5 - 1,2	0,6 - 3,6	1,4 - 4,0
	Rouget b.	0,29		0,7 - 3,2	2,6 - 3,4	0,4 - 1,7	0,1 - 0,3	0,5 - 3,4	0,2 - 0,5	0,4 - 0,7
	Sardine	0,40			1,2			0,8 - 1,2	0,5 - 1,7	1,6 - 2,1
PFOS	Bar	0,90								
	Maquereau	1,25	1,4 - 3,0	1,0 - 2,7	0,8 - 1,9			1,0 - 1,4	0,6 - 1,2	
	Rouget b.	0,96			5,7 - 8,0		0,8 - 1,0	0,6 - 1,0	1,1 - 1,4	1,3 - 2,0
	Sardine	1,18			1,2			0,4 - 1,4		

Exemple : dans le cas du bar les concentrations en PCB indicateurs en zone 1 sont entre 1,1 et 2,7 fois celle unité de référence, soit 11,8 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ correspondant à la médiane calculée sur l'ensemble des 10 mesures sur les bars des zones 5 et 6. Cela signifie que les niveaux de PCB dans le bar de la zone 1 se situent entre 13 et 32 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (chair humide).

La surveillance RNO (ROCCh) qui fait appel aux mollusques bivalves comme espèce sentinelle est un modèle de la surveillance des eaux littorales. La comparaison (Figure III-11) des données obtenues dans le cas des PCB dans les poissons des différentes zones avec celles du RNO pour chacune des secteurs correspondants sur la période 2003-2007, montre une assez bonne correspondance entre ces deux approches de la surveillance.

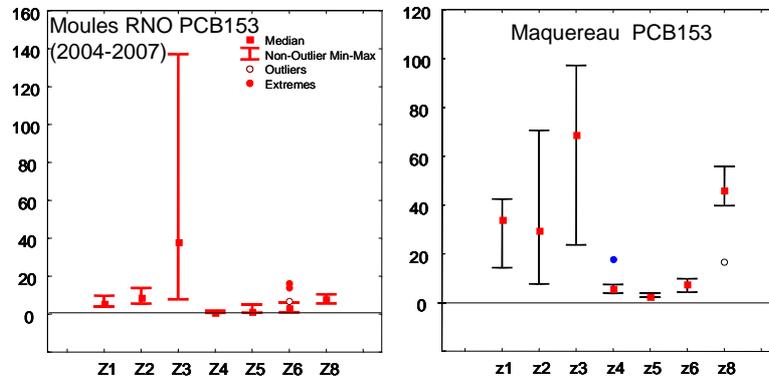


Figure III 10 : Comparaison entre les mesures de PCB (ng.g⁻¹ poids sec) dans le maquereau et dans les moules (données de la surveillance RNO - ROCCh).

Les résultats obtenus montrent que le poisson pourrait être une espèce indicatrice de la qualité des eaux côtières. Le recours au poisson dans les programmes de surveillance est certainement plus délicat à mettre en œuvre et les mesures obtenues sont plus difficiles à interpréter que dans le cas des mollusques. Cependant cette hypothèse de travail mérite d'être évaluée, notamment dans la perspective de la mise en place de la Directive Cadre Stratégie Milieu Marin.

Perspectives

La variabilité des mesures dans les poissons est en effet importante, en raison de nombreux facteurs agissant sur la bioaccumulation. L'optimisation de l'échantillonnage peut permettre de réduire en partie cette variabilité, par le choix de l'espèce, la sélection d'une classe de taille, la considération des caractéristiques physiologiques des spécimens et de leurs variabilité (âge, saison, genre) par la période de collecte des poissons, par le nombre d'échantillons (et d'analyses) ou la constitution des échantillons composites. Enfin, selon le type de substances recherchées et l'objectif de la surveillance, il peut avoir lieu de considérer les organes ou tissus à analyser : dans le contexte de la surveillance environnementale la chair ne constitue pas la matrice la plus adaptée à toutes les mesures, notamment pour les éléments traces métalliques alors que, bien évidemment, dans un programme à objectif sanitaire c'est la partie consommée qui devra faire l'objet de mesures. Les exemples des éléments traces (Cd, Pb) accumulés dans le foie et aussi des substances comme les PFC dont beaucoup s'accumulent davantage dans le foie ou le sang, soulignent cette difficulté de faire coïncider les programmes de surveillance environnementale avec à orientation sanitaire.

Les difficultés de prélèvements, leurs coûts et le caractère aléatoire de la pêche rendent plus délicat l'approvisionnement en certaines espèces à des fins scientifiques. Une optimisation de l'effort collectif développé sur le suivi de la contamination des produits de la mer plaide pour une approche conjointe des programmes de suivis environnementaux et sanitaires, tout au moins en ce qui concerne la collecte des échantillons.

L'étape suivante, entreprise dans le cadre de la DCSMM prolonge vers le large cet effort sur le contrôle des apports contaminants et le maintien de la qualité des eaux côtières (D8) ainsi que celles des ressources exploitées (D9). Dans ce contexte, l'utilisation du poisson comme espèce sentinelle est envisagée. Pour autant les programmes de suivis devront s'appuyer sur une stratégie d'échantillonnage optimisée, notamment en terme de fréquence d'échantillonnage, d'espèces et de matrices suivies. De tels programmes de surveillance pourraient s'avérer rapidement très coûteux, compte tenu de la multiplicité des paramètres à mesurer, de la diversité des espèces et de l'étendue géographique de l'espace marin à suivre

et à protéger. Une nécessaire mutualisation de l'effort à mettre en œuvre et des résultats tombe sous le sens. Cette entreprise associerait bien évidemment les scientifiques concernés par la contamination chimique environnementale et ses conséquences sur la qualité des produits de la mer. Les professionnels de la mer apparaissent devoir être les partenaires essentiels d'une telle démarche : en effet il apparaît très souhaitable de solliciter un réseau de pêcheurs professionnels qui participeraient, selon des protocoles très précisément définis, à la collecte des échantillons pour ces programmes de surveillance et qui en garantiraient à la fois la couverture de l'espace géographique et celle des espèces à suivre.

Valorisation

Abarnou A. (2010). Utilisation d'espèces halieutiques exploitées comme indicateurs de la contamination chimique en zone littorale. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00014/12475/>

Abarnou A. (2011). *Communication par affiche, Zurich (ICCE 2011; International Conference on Chemistry and the Environment). POPs in exploited fish species from the French coastal waters*

Chapitre IV : PCB et contaminants organiques dans les organismes et les réseaux trophiques. Bioaccumulation et biotransformation

Sommaire

IV. 1 - Contamination des dauphins de Commerson des îles Kerguelen par les organochlorés	p.49
IV. 2 – Modélisation de la bioaccumulation des PCB dans le réseau trophique de la limande en Baie de Seine	51
IV. 3 - Les contaminants organiques dans les réseaux trophiques en estuaire et en Baie de Seine	53
IV.3-1. Le modèle de bioaccumulation des PCB dans le réseau trophique du bar	55
IV.3-2. PCB et HAP dans les réseaux trophiques en estuaire et Baie de Seine	58
IV. 4 - Le modèle GEMCO : une généralisation du modèle de transport trophique	61
IV. 5 - Contamination de l'araignée de mer par les organo-halogénés	67
IV-6 – Contaminants dans les réseaux trophiques	70
Annexe 1 : Les contaminants partiellement biotransformés dans le modèle GEMCO. Biotransformation : Experimental approach on juvenile turbot	72
Annexe 2 : Les contaminants organiques dans les réseaux trophiques estuariens et côtiers. Organic contaminants in coastal and estuarine foodwebs	76

Pris dans son sens le plus large, la bioaccumulation désigne la présence de contaminants en concentrations élevées dans les organismes. Ce constat est à l'origine de la prise de conscience par le grand public des problèmes environnementaux. Citons comme exemples la présence de DDT et de pesticides organochlorés dans les œufs d'oiseaux des Grands Lacs aux USA, de méthyl-mercure dans les poissons de la baie de Minamata ou encore celle de PCB et les pesticides organochlorés dans les oiseaux de l'archipel de Stockholm. La bioaccumulation est un processus important qui conditionne l'exposition des organismes supérieurs, y compris l'homme, à de telles substances persistantes et potentiellement toxiques. A Ifremer, la bioaccumulation se trouve au centre de nombreuses activités qu'il s'agisse de l'utilisation d'espèces sentinelles pour la surveillance de l'environnement, d'études sur la distribution de contaminants dans l'environnement ou sur les facteurs chimiques, biologiques et environnementaux agissant sur la bioaccumulation.

Depuis 1980 environ, cette question de la bioaccumulation est restée au centre de mes activités, passant progressivement du constat par la mesure de contaminants des organismes à la hiérarchisation par la modélisation, cette dernière tâche ayant été développée et prise en charge par V. Loizeau à partir de 1990. En 2000, le groupe bioaccumulation (sous groupe de l'unité Eutrophisation et Bioaccumulation¹⁰ du Département Ecologie Côtière, Ifremer Brest) définissait son activité (Abarnou *et al.* 2000 - Note pour Commission Eco-rec, 2000) : Etudier la bioaccumulation à Ifremer, c'est

- Identifier les facteurs chimiques (propriétés des substances), biologiques (caractéristiques bio- et physiologiques des espèces et de leurs interrelations) et environnementaux (conditions de milieu) qui agissent sur la bioaccumulation.
- Comprendre les processus conduisant à la bioaccumulation c'est à dire les représenter mathématiquement d'une façon simplifiée et établir leur importance relative.
- Décrire la bioaccumulation, c'est à dire intégrer ces processus dans un modèle mathématique simple, validé par les mesures et dont on connaît l'influence sur les résultats de ce modèle (analyse de sensibilité).
- Prédire en utilisant de tels modèles de bioaccumulation pour réaliser des simulations correspondant à différents scénarios en matière de contamination.

Plusieurs réalisations ont marqué cette prise en compte de la thématique bioaccumulation et sont rappelées dans ce chapitre :

- l'étude de la contamination des dauphins de l'Océan Indien austral
- le travail de thèse de V. Loizeau, sur la modélisation de la bioaccumulation des PCB dans le réseau trophique de la limande en Baie de Seine,
- les diverses contributions au programme Programme Scientifique Seine Aval, incluant le travail de thèse d'A. Jaouen-Madoulet et le modèle de bioaccumulation chez le bar,
- la participation aux travaux dans le cadre du PNEC Baie de Seine (Programme National d'Ecologie Côtière),
- le volet chaîne trophique du projet Gemco (Generic estuary model for contaminants) en partenariat avec l'industrie,
- le travail de thèse de N. Bodin, sur la contamination de l'araignée de mer.

¹⁰ L'unité EB, « eutrophisation et bioaccumulation », du Département d'Ecologie côtière d'Ifremer Brest regroupait des chimistes, spécialistes des nutriments et des contaminants chimiques organiques qui par cette désignation de leur groupe, ont souhaité mettre en avant l'orientation de leur recherche appliquée à la compréhension de processus parmi les plus préoccupants dans l'environnement marin littoral.

IV. 1 - Contamination par les organochlorés des dauphins de Commerson des îles Kerguelen

Les prédateurs de niveau trophique élevé, comme les mammifères marins, ont été utilisés quelquefois pour diagnostiquer la contamination chimique du milieu marin, particulièrement dans les zones côtières de l'hémisphère nord, voisines de régions industrialisées (nombreux travaux à l'époque au Japon, Canada, USA, Espagne et pays nordiques). La contamination des mammifères par les organochlorés a fait l'objet d'études à Ifremer (Alzieu et Duguy, 1979). Par contre, il existait peu d'informations sur le degré de contamination de ces animaux dans l'hémisphère austral, hémisphère essentiellement marin, peu peuplé et présumé avoir été épargné par la contamination chimique.

Ce travail sur la contamination par les organochlorés des dauphins de Commerson des îles Kerguelen, réalisé en 1983-1984, a bénéficié d'opportunités particulièrement favorables :

- la qualité exceptionnelle de l'échantillonnage proposé par D. Robineau, chercheur du Museum National d'Histoire Naturelle. Il était constitué de fragments de tissus adipeux prélevés dans la bosse frontale (melon) sur onze dauphins de Commerson (*Cephalorhynchus commersonii*) capturés dans la zone côtière des îles Kerguelen (Océan Indien austral)
- la disponibilité d'une méthode d'analyse des PCB par chromatographie sur colonne capillaire automatisée. Cette étude a été permise grâce à un travail de mise au point et d'automatisation de la technique analytique particulièrement astucieux de P. Michel, chercheur à Ifremer Nantes, réalisé en 1982, et validé dans le cadre d'exercices d'inter-comparaison internationaux (chap.II).

Les composés organochlorés persistants ont été mesurés : HCB (hexachlorobenzène), DDT, et PCB quantifiés en équivalent de mélange technique et par composés individuels, - pratique encore très peu courante en 1983. Les niveaux de présence, exprimés en ng.g^{-1} matière extraite (lipides), - DDT = 1150 ± 650 , PCB (équivalent mélange technique) = 1150 ± 770 , CB153 = 360 ± 200 , HCB = 500 ± 300 , , sont dix à cent fois inférieurs à ceux mesurés chez des delphinidés fréquentant des zones côtières contaminées de l'hémisphère nord. Dans les dauphins (*Delphinus delphis*, *Stenella coeruleoalba*) du proche Atlantique, les concentrations en PCB mesurées dans le lard varient dans un très large domaine, de 40 à 8000 ng.g^{-1} pour le CB153 (Loizeau, comm. personnelle, 1994).

Le profil de contamination est caractérisé par l'augmentation des composés les plus persistants (CB180, 153, 180) dans le groupe des PCB et par des niveaux élevés en HCB. Les composés majoritaires sont connus pour leur grande persistance dans l'environnement. Il s'agit de composés systématiquement trouvés dans tous les compartiments du biotope. La présence en concentration élevée de HCB dans ces échantillons provenant de zones océaniques éloignées de toute source de contamination est restée inexplicite lors de l'étude. Elle pourrait s'interpréter par le modèle de distillation globale, désigné aussi par « effet sauterelle » proposé par Wania *et al.* (1996) qui explique le transport atmosphérique des polluants émis aux latitudes moyennes vers les zones polaires par sauts successifs (évaporation-condensation), les contaminants les plus volatils comme le HCB étant entraînés vers les latitudes polaires plus facilement que des polluants plus lourds qui se re-condensent et retombent avec les précipitations tout au cours de ce transport.

L'absence de congénères peu chlorés (CB52, <4 Cl/molécule) dans les échantillons analysés s'explique tout autant par le bas niveau de contamination (ce qui peut occulter ces composés à faible facteur de réponse), que par l'ancienneté de cette contamination (éloignement des sources) qui ont favorisé la dégradation et l'élimination de certaines substances, incluant aussi la métabolisation partielle de ces congénères.

Ces résultats mettent également en évidence une différence de contamination entre animaux mâles et femelles. Les niveaux dans le lard des mâles sont supérieurs à ceux dans celui des individus femelles et de plus, chez celles-ci, la concentration décroît avec l'âge, confirmant ainsi l'importance des phénomènes d'élimination de polluants lors de la gestation et de l'allaitement. De telles observations avaient été observées dans des études similaires sur les marsouins de l'estuaire du Saint Laurent mais par des analyses sur un échantillonnage beaucoup plus important. Ce processus d'élimination des contaminants relevé dans cette

étude apparaît particulièrement bien dans un environnement faiblement contaminé comme celui des îles Kerguelen : les phénomènes de transferts de polluants lors de la gestation et de l'allaitement apparaissent de manière particulièrement évidente, car ils ne sont pas rapidement compensés et masqués par des apports du milieu ambiant

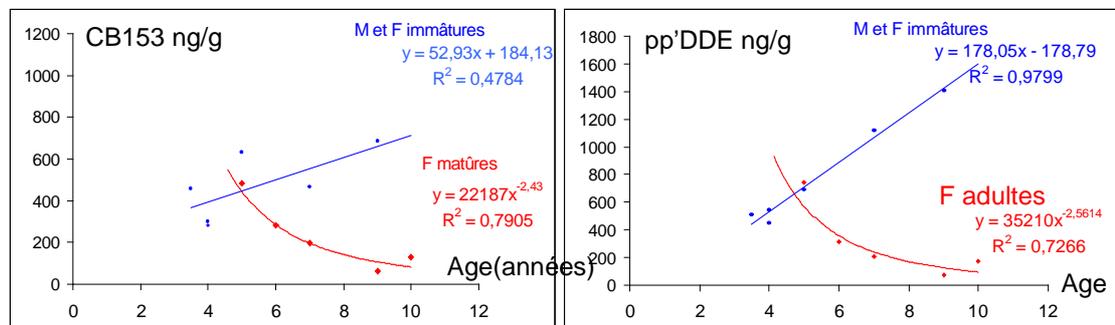


Figure IV-1 Variation de la contamination par les organochlorés dans le lard de dauphins selon le genre et leur maturité sexuelle (Abarnou *et al.*, 1986)

Perspectives

Ce travail a définitivement marqué un tournant dans mon parcours jusqu'alors essentiellement basé sur la mesure des contaminants. Le constat de l'importance des processus biologiques sur le devenir de composés persistants a constitué un véritable déclic, révélant tout l'intérêt de la mesure des contaminants comme traceurs de processus biologiques.

Par contre l'intérêt d'étudier les mammifères marins dans le cadre des études de la pollution marine reste, à mon avis, difficile et discutable. Les difficultés se situent au niveau de l'échantillonnage : la réalisation d'un échantillonnage cohérent et représentatif d'une population homogène ne s'improvise pas (animaux échoués). Outre les questions éthiques liées à la capture d'espèces protégées, questions pouvant être partiellement résolues, il est essentiel de pouvoir accéder aux données biologiques des spécimens étudiés (âge, physiologie, maturité, migrations,...) indispensables à l'interprétation de mesures de contaminants. Du fait de leur position au sommet des réseaux trophiques marins et de leurs zones de distribution couvrant de larges domaines géographiques, les mammifères marins présentent un intérêt comme espèce indicatrice de la contamination par les composés les plus persistants (voir thématique POP et contaminants d'intérêt émergent).

En ce domaine, en 1993 le groupe « bioaccumulation » a eu accès à un échantillonnage plus conséquent dans le cadre du projet Gerdau sur les captures accidentelles de dauphins dans le Golfe de Gascogne (Loizeau, comm. person.). Deux projets de recherche ont été soumis successivement en réponse à des appels à projets européens mais non retenus ; le troisième essai, auquel notre groupe n'a pas participé, fut le bon (Pierce *et al.* ; 2008).

Valorisation

Abarnou A., Robineau D., Michel P. (1986) - Contamination par les organochlorés des dauphins de Commerson des îles Kerguelen. *Oceanologica Acta*, 9(1), 19-29.
<http://archimer.ifremer.fr/doc/00111/22273/>

Références

- Alzieu C., Duguay R., 1979. Teneurs en composés organochlorés chez les cétacés et pinnipèdes fréquentant les côtes françaises, *Oceanol. Acta*, 2(1), 107-120.
- Wania F, Mackay D, 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. & Technol.* 30(9), 390A-396A
- Pierce G. J., Santos M. B., Murphy, S *et al.* (2008) - Bioaccumulation of POPs in female common dolphins (*Delphinus delphis*) and harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from western European seas: Geographical trends, causal factors and effects on reproduction and mortality. *Environ. Pollut.* 153(2) : 401-41

IV. 2 – Modélisation de la bioaccumulation des PCB dans le réseau trophique de la limande en Baie de Seine

Contexte

Ce travail a été réalisé par V. Loizeau (1993) dans le cadre de sa thèse intitulée «Modélisation de la bioaccumulation des PCB dans un réseau trophique simple en Baie de Seine». Dépassant le simple constat de la contamination, ce projet envisageait d'en appréhender les divers aspects, écologiques, biologiques et chimiques. Cette approche pluridisciplinaire avait pour but :

- d'identifier les mécanismes conduisant à la bioaccumulation,
- de proposer un schéma simplifié de ces mécanismes
- et finalement de bâtir et valider un modèle mathématique décrivant la bioaccumulation.

Déroulement

Les grandes étapes de ce travail ont été :

- la définition du réseau trophique de la limande dans la partie orientale de la Baie de Seine,
- la détermination et l'interprétation des mesures de PCB dans trois organes (muscle, foie et gonades) de la limande et dans ses proies,
- la construction et la validation de modèles mathématiques de bioaccumulation sur la base des fonctions physiologiques, et cela en trois étapes successives, le modèle à l'équilibre permettant d'estimer les contributions relatives de l'eau et de l'alimentation à la contamination des limandes, le modèle dynamique permettant de suivre l'évolution de la contamination au cours du temps (âge et saison) et finalement une version couplée à un modèle de dynamique de population permettant de déterminer les quantités de contaminants associées à chaque classe d'âge.

Résultats marquants sur les niveaux de contamination

Comme tous premiers résultats particulièrement intéressants figurent ceux des mesures de congénères PCB individuels dans les espèces benthiques qui sont les proies des limandes. La figure IV 2 résulte de l'analyse en composantes principales de la distribution des PCB (7 congénères) mesurés dans 144 échantillons représentant 12 espèces benthiques réparties entre annélides, crustacés, mollusques et ophiures, provenant de trois zones de la baie de Seine.

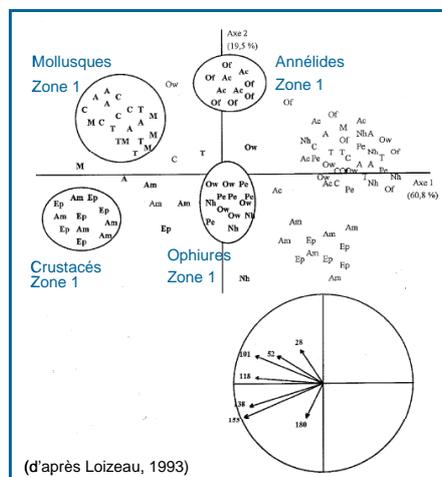


Figure IV 2 : Représentation de l'analyse en composantes principales réalisée sur les concentrations de PCB individuels dans les espèces benthiques, proies des limandes en 3 zones de la baie de Seine orientale. (7 CB*144 observations)

Dans cette représentation, l'axe 1 (60,8 % de l'information globale) est un facteur de taille, les échantillons les plus contaminés se situent à la gauche de ce graphe selon l'ordre : crustacés>mollusques> ophiures=annélides ; les espèces de la zone 1 (en gras sur la Figure IV-2), la plus proche de l'estuaire de la Seine sont plus contaminées. L'axe 2 (19,5 %) distingue les groupements d'espèces d'après la distribution relative des congénères en relation avec leur biodisponibilité, (CB28, CB52 plus solubles, plus accumulés par les mollusques ou les apports par l'alimentation, les congénères CB138, 153, 180 plus présents dans le sédiment sont davantage accumulés par les espèces détritivores. La biotransformation est un autre facteur intervenant sur la distribution des contaminants, plus particulièrement dans le cas du CB118 chez les crustacés, mise en évidence par l'examen détaillé des chromatogrammes. En résumé, il est particulièrement intéressant de constater que les mesures de PCB conduisent aux mêmes groupements par espèces (phylum) bien connus des biologistes. Ces résultats constituaient une preuve supplémentaire de l'intérêt de l'approche analytique par constituants individuels.

Les mesures de PCB dans la limande ont fait l'objet d'une même interprétation, d'abord sur l'ensemble des résultats : 8 congénères de PCB mesurés dans 336 échantillons au total, incluant des mesures dans la chair, le foie et les gonades de limandes mâles et femelles de 1 à 4 ans pêchées en 3 zones de la Baie de Seine à différentes périodes de l'année.

L'ensemble des observations se répartit dans un plan (Figure IV-3) qui représente 91.5 % de l'information et l'axe 1 est un facteur de taille (81,6 %). La distribution relative des PCB, correspondant à l'axe 2 qui ne représente 9,9 % de l'information, diffère très peu entre les échantillons. Par contre, selon l'axe 1, la contamination dans la chair et le foie augmente avec l'âge.

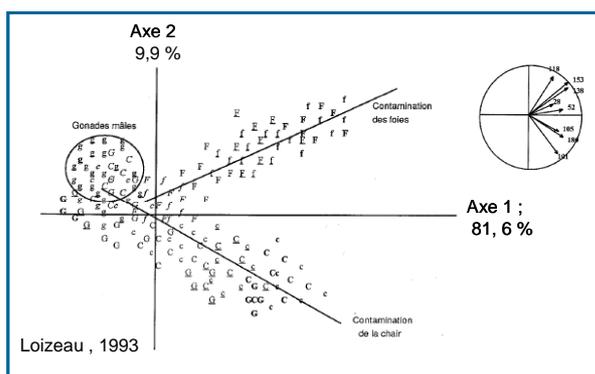


Figure IV 3 : Représentation de l'analyse en composantes principales réalisée sur les concentrations de PCB individuels dans les tissus de limandes (8 CB X 138 observations)

Les gonades mâles sont très peu contaminées alors que, dans celles des femelles la contamination varie au cours de l'année en relation avec le processus d'enrichissement en lipides lors de leur maturation et l'élimination de contaminant lors de la ponte (Figure IV 4).

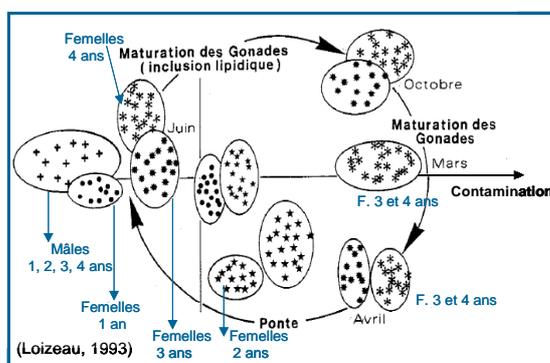


Figure IV 4 : Variation de la contamination dans les gonades femelles : effet de l'âge et de la saison

L'ensemble des résultats, niveaux et empreintes des PCB dans les organismes, met en évidence :

- l'augmentation de la contamination dans le réseau trophique de limande (eau < plancton < ophiures < mollusques < annélides < crustacés < limande,
- l'influence du comportement alimentaire des différentes espèces,
- l'élimination des PCB lors de la ponte,
- la biotransformation partielle de certains congénères de PCB.

Ces résultats sur la caractérisation de la contamination, ses niveaux et leurs facteurs explicatifs, permettent de définir les espèces clés du réseau trophique, leurs interrelations et les grandes fonctions physiologiques à prendre en compte dans le modèle de bioaccumulation.

La partie modélisation du travail constitue l'originalité du travail de V. Loizeau, considéré comme encore précurseur à l'époque (1992-1993). Ce travail a eu une importance décisive pour l'activité du groupe bioaccumulation et le rôle fédérateur de la modélisation dans les études de la contamination a débordé le cadre strict du groupe, notamment au sein du thème « Edifices biologiques » dans le cadre du Programme Scientifique Seine Aval (Chapitre IV-3).

Ce travail sur la modélisation de la bioaccumulation, toujours d'actualité, est conduit par V. Loizeau. Seules les bases du modèle seront présentées dans ce chapitre à propos de l'étude sur le modèle bar (Etude dans le cadre du Programme scientifique Seine Aval) qui en est le prolongement et qui globalement suit la même logique.

IV. 3 - Les contaminants organiques dans les réseaux trophiques en estuaire et en Baie de Seine

Les études, présentées dans ce qui suit, ont été réalisées dans le cadre du Programme scientifique Seine Aval et du PNEC Baie de Seine (Programme National d'Ecologie océanographe Côtière) Baie de Seine.

Le programme Seine Aval (<http://seine-aval.crihan.fr/>) initié et dirigé dans ses premières années par L.A. Romaña, a démarré en 1995. Regroupant jusqu'à près d'une centaine de chercheurs de divers universités et instituts, il visait, par une approche pluridisciplinaire, à une meilleure connaissance de l'estuaire entre Poses et la baie de Seine, avec à terme une aide à la gestion raisonnée de cette espace convoité par des activités diverses et quelquefois antagonistes. Ce programme est, par bien de ses aspects, le prolongement vers la mer du Pirene Seine. D'abord focalisé sur l'état des lieux et l'étude du fonctionnement de l'estuaire, il a progressivement évolué vers un programme de recherche finalisée, incluant les sciences socio-économiques.

Les motivations scientifiques à l'origine de ce programme étaient la dégradation de la qualité de l'eau en estuaire de Seine, comme les phénomènes de déficit estival en oxygène et la contamination chimique ainsi que la raréfaction de certaines espèces. Dans ses premières années le programme Seine Aval était structuré selon quatre axes de recherche :

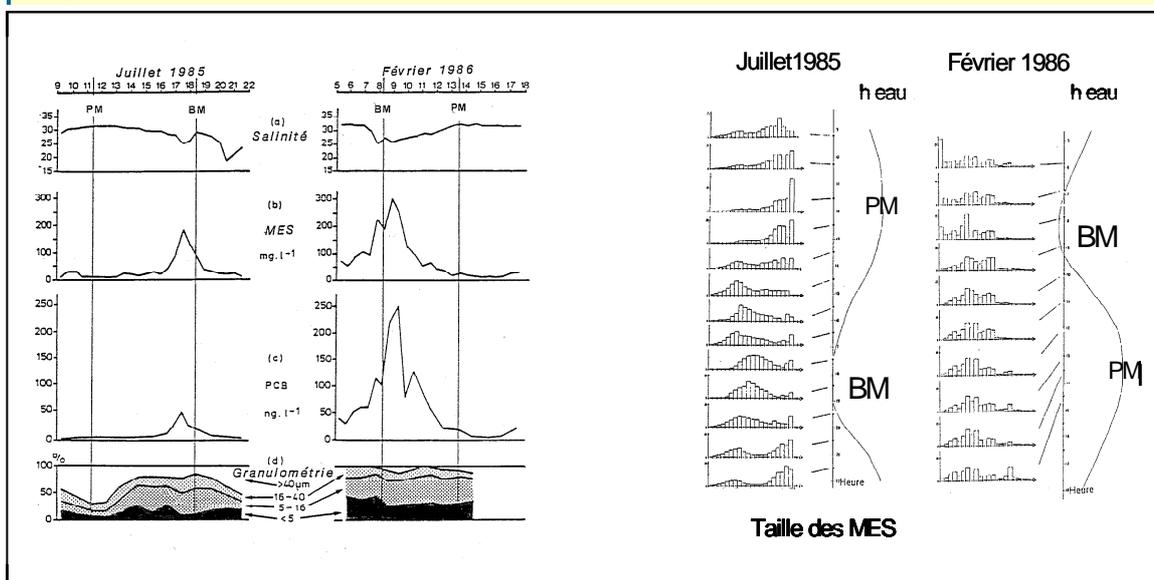
- dynamique et transport sédimentaire,
- microbiologie et oxygénation,
- dynamique des contaminants,
- édifices biologiques

Ce dernier thème, coordonné par J.C. Dauvin (MNHN et Univ. de Côte d'Opale) et moi même, incluait divers études complémentaires et intégrées sur :

- l'état biologique et la connaissance des organismes estuariens
- la structure des réseaux trophiques et leur fonctionnement
- la contamination chimique des organismes de la baie de Seine et la bioaccumulation dans les réseaux trophiques

les travaux sur les effets de la contamination chimique sur les organismes.

PCB SEINE Le projet de recherche PCB-Seine (1985-1988) est une première réponse au constat de la contamination par les PCB en estuaire et en Baie de Seine, révélé par le RNO et la Surveillance hydrologique de la Seine de Poses à Honfleur. Deux campagnes ont été réalisées sur le fleuve (Honfleur – Poses), en estuaire et en baie de Seine en juillet 1985 (débit Seine à Poses, $300 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et février 1986, ($325 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les PCB ont été mesurés dans l'eau brute (non filtrée) et leur concentrations données en équivalent de mélange technique et en PCB individuels. Les MES ont été mesurées et caractérisées par leur granulométrie.



La contamination en PCB se situe entre $2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ en zone marine et $200\text{-}250 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la zone du maximum de turbidité (bouchon vaseux) soit de 100 à $12000 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le CB153. Les niveaux de contamination en PCB varient avec les MES. Le suivi au point fixe pendant un cycle de marée montre que les pics de MES et en PCB se produisent simultanément au jusant, sous l'influence maximale du fleuve. Les différences entre été et hiver s'expliquent par des apports de MES plus importants en hiver (février 1986, phase descendante de la première crue hivernale). De plus en hiver, ces MES présentent un spectre de taille relativement homogène et sont en moyenne plus petites ($9\text{-}18 \mu\text{m}$) qu'en été ($20\text{-}70 \mu\text{m}$).

Ce travail annonce des études sur la contamination en PCB dans l'eau de l'estuaire de la Seine, incluant la détermination des fractions dissoutes et particulaires de la contamination, réalisées, par la suite, dans le cadre du Programme Seine Aval (Tronczyński *et al.*, 1999).

Abarnou A. et Simon S. (1986) - Contamination de l'estuaire et de la Baie de Seine par les PCB. Bilan des études. In : La baie de Seine ; Greco-Manche- Colloque national du CNRS, Caen, 1985 ;Ifremer, Actes de Colloques, Ifremer, Brest.

Abarnou A. (1988) - Les polychlorobiphényles en Baie de Seine. Rapport Ifremer, DERO-88-06 – EL.

Abarnou A., Avoine J., Dupont J.P., Lafite R., Simon S. (1987) - Role of suspended sediments on the distribution of PCBs in the Seine estuary. *Continental Shelf Res.* **7**(11/12)

Tronczyński J., Munsch C., Moisan K. *et al.* (1999) - Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir. Fasc.12 Seine Aval

Le programme de recherche « PNEC Baie de Seine », coordonné par A Ménesguen, s'est déroulé sur la période 1998 –2002, portant l'effort sur l'étude de la dynamique des sels nutritifs et des contaminants potentiellement bioaccumulables aux interfaces sédiment superficiel - colonne d'eau - matières en suspension en Baie de Seine orientale..

IV. 3-1 - Le modèle de bioaccumulation des PCB dans le réseau trophique du bar

La structure du modèle

Le bar (*Dicentrarchus labrax*) l'espèce-cible de ce réseau simplifié (Figure IV-5).

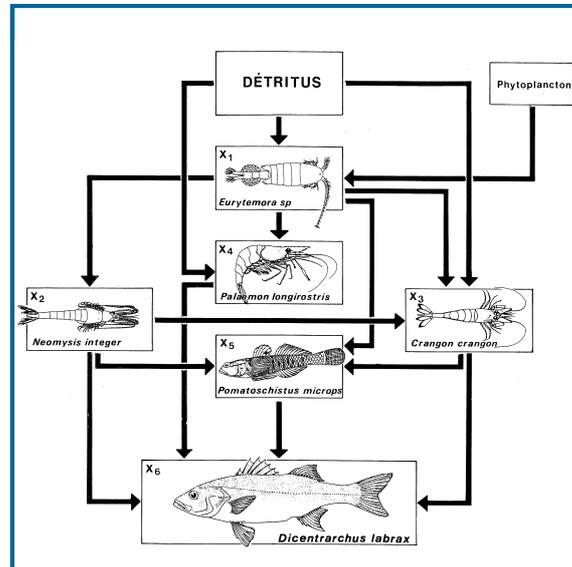


Figure IV-5: La structure simplifiée du réseau trophique du bar.

La détermination des contenus stomacaux du bar a permis d'établir son régime alimentaire. L'étude du réseau trophique et de son fonctionnement ont fait l'objet de travaux détaillés par les équipes partenaires du Programme Scientifique Seine Aval. Le but du modèle est de relier les teneurs en PCB dans les différents compartiments, de l'eau jusqu'au bar. Dans cette chaîne simplifiée à dominante supra-benthique on considère les échanges de contaminants entre l'eau, le phytoplancton, le matériel détritique, le zooplancton représenté par le copépode *Eurytemora sp.*, et les espèces suprabenthiques comme les mysidacées (*Neomysis integer*), les crevettes (*Palaemon longirostris* et *Crangon crangon*) et le gobie (*Pomatoschistus microps*).

Les concentrations en PCB dissous dans l'eau, obtenues dans des travaux menés en parallèle sont des variables forçantes permettant le calcul des concentrations dans le matériel particulaire et détritique. A la base du réseau trophique, les échanges de contaminants entre l'eau et le matériel en suspension sont un des processus de concentration par adsorption. Ils sont décrits par des relations empiriques établissant le partage entre l'eau et le matériel particulaire (K_D), qui dépend du composé (K_{ow}) et des teneurs en lipides ou en matière organique.

Le modèle de bioaccumulation est un modèle bioénergétique : ce sont les processus biologiques qui déterminent les apports de polluants à l'organisme et qui régulent leur diminution. La respiration et l'alimentation agissent sur l'apport de contaminant à l'organisme (uptake) tandis que l'excrétion, la métabolisation (biotransformation), la reproduction et la dilution par la croissance participent à l'élimination du contaminant (clearance). L'équation générale de la bioaccumulation (4) traduit le bilan de masse au niveau de l'individu :

$$dC_i/dt = R_i a_{iE} C_E + \sum_j (F_i P_{ij}) C_j - (E_i + G_i + Repr_i + Metab_i) C_i$$

Dans cette équation, C_E , C_i et C_j désignent les concentrations dans l'eau, et dans les espèces i et j . La concentration C_i dans l'organisme i dépend des vitesses de la respiration R_i , de l'alimentation F_i , de l'excrétion E_i , de la croissance G_i , de la reproduction $Repr_i$ et de la métabolisation $Metab_i$; P_{ij} définit le préférendum alimentaire qui correspond à la part pondérale de la proie j dans l'alimentation de l'espèce i . Ces vitesses de processus

biologiques et l'ensemble des paramètres qui les décrivent, sont propres à chaque espèce, et proviennent de données bibliographiques.

Le modèle à l'équilibre

La première version du modèle de bioaccumulation chez le bar est un modèle à l'équilibre : dans l'équation de la bioaccumulation on se place dans le cas d'un bar adulte mâle de trois ans au mois de mai (soit $Rep = 0$) et s'agissant de composés persistants (soit $Metab = 0$). Une fois ces conditions fixées, on peut calculer les différents termes de l'équation de la bioaccumulation pour les différentes espèces. Ensuite, cette équation permet le calcul à l'équilibre des teneurs en PCB. Pour les différentes espèces du réseau on urées retrouve en effet à la fois (Figure IV-6), l'empreinte générale des PCB et les niveaux de contamination. Les écarts entre les teneurs calculées par le modèle et celles mesurées restent dans les limites de l'incertitude analytique évaluée à 20 %.

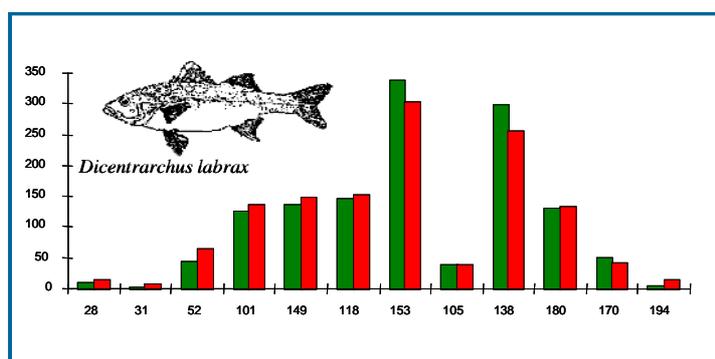


Figure IV-6 : Empreinte des PCB dans le bar : comparaisons modèle (vert) et mesure (rouge). (Résultats Prog. Scient.Seine Aval, Loizeau *et al* ; 2001).

Le modèle à l'équilibre permet d'estimer les contributions de l'eau et de la nourriture dans la bioaccumulation. Il apparaît ainsi par le calcul que c'est l'alimentation qui contribue le plus à la contamination du bar (Figure IV-7). La part due à l'eau diminue quand le nombre d'atomes de chlore sur la molécule augmente, passant de 12% dans le cas du CB52 (4 atomes de chlore dans la molécule) à moins de 2% dans le cas du CB180 (7 atomes de chlore).

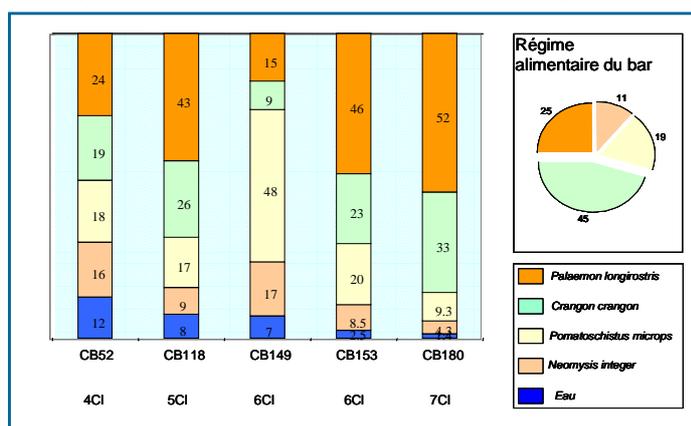


Figure IV-7 : Contribution relative de l'eau et des proies à la contamination du bar par les PCB. (Résultats Prog. Scient.Seine Aval, Loizeau *et al* ; 2001).

Le modèle dynamique

Le modèle dynamique de la bioaccumulation dans le réseau trophique du bar permet de suivre la variation de la contamination au cours du temps. Par rapport au modèle à l'équilibre, la structure du modèle et les processus sont inchangés. Toutefois, les pertes par la ponte sont prises en compte dans le cas des femelles adultes (plus de trois ans). Les conditions du milieu comme l'oxygène dissous, la température, la densité phytoplanctonique, variables selon les saisons, agissent sur les vitesses de respiration, d'alimentation et des

processus d'élimination. Les simulations ont été réalisées en utilisant le logiciel ELISE développé à IFREMER pour simuler les écosystèmes côtiers (Ménèsquen, 1991). Pour les espèces intermédiaires les simulations ne portent que sur des périodes d'un an : cela revient à admettre que le bar se nourrit des mêmes espèces à chaque période de l'année indépendamment de son âge. Dans le cas du bar mâle les simulations sont réalisées pour le CB153 (Figure IV-8) et on retrouve les ordres de grandeurs des concentrations mesurées, tout au moins pour les premières années.

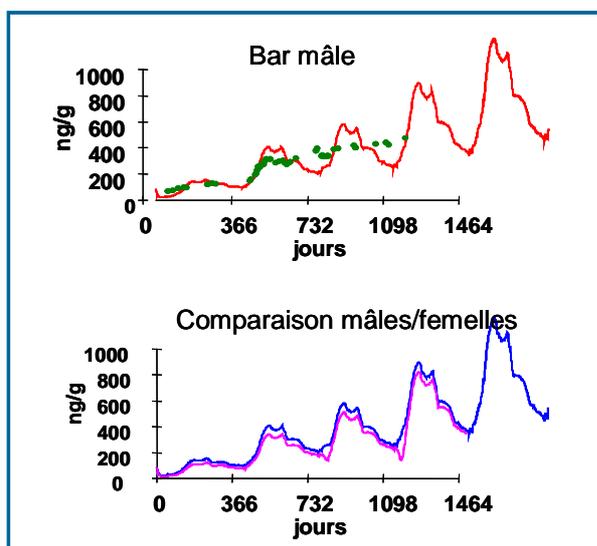


Figure IV-8 : Variation de la contamination chez le bar mâle par les PCB (CB153) avec l'âge : comparaison entre modèle et mesures. Comparaison mâle/femelle. Résultats Prog. Scient. Seine Aval, Loizeau *et al* ; 2001).

Le modèle dynamique différencie mâles et femelles pour prendre en compte la perte de contaminants par la ponte mise en évidence par les mesures. Le modèle permet de simuler la réduction de la contamination des femelles au printemps et la compensation rapide de cette élimination par l'alimentation. Ces résultats sont en accord avec les résultats de mesures montrant une élimination des contaminants lors de la ponte chez les poissons femelles, phénomène observé chez la limande (Loizeau et Abarnou, 1994).

Valorisation

Loizeau V. Abarnou A. (1994) – Distribution of polychlorinated biphenyls in dab (*Limanda limanda*) from the baie de Seine (Eastern Channel). *Mar. Environ. Res.* **38**:77-91

Loizeau, V., A. Abarnou, and A. Ménèsquen. (2001) - A steady-state model of PCB bioaccumulation in the sea bass (*Dicentrarchus labrax*) food web from the Seine Estuary, France. *Estuaries*, 24: 1074-1087

Loizeau, V., A. Abarnou, P. Cugier, A. Jaouen-Madoulet, A. M. Le Guellec, and A. Ménèsquen. (2001) - A model of PCB bioaccumulation in the sea bass food web from the Seine Estuary (Eastern English Channel). *Mar. Pollut. Bull.* **43**: 242-255.

Références

Loizeau V. (1993) – Modélisation de la bioaccumulation des PCB dans un réseau trophique simple en Baie de Seine. *Thèse doctorat Univ. Aix-Marseille II*, 234p

Ménèsquen A. (1991) – « ELISE » an interactive software for modelling complex aquatic eco In: *Computer modeling in ocean Engeneering 91* Arcilla *et al.* Eds Balkema Rotterdam.

IV. 3-2 - PCB et HAP dans les réseaux trophiques en estuaire et en baie de Seine

Le protocole analytique permettant l'analyse des HAP, des PCB et de certains PCB-DL dans un même échantillon (encart Chapitre 2) a été mis en œuvre pour étudier la distribution des PCB et des HAP dans le plancton en Baie de Seine (Figure IV-9, contribution PNEC Baie de Seine) et dans les réseaux trophiques et les réseaux trophiques du bar et du flet (Figure IV-10, Prog. Sci. Seine Aval).

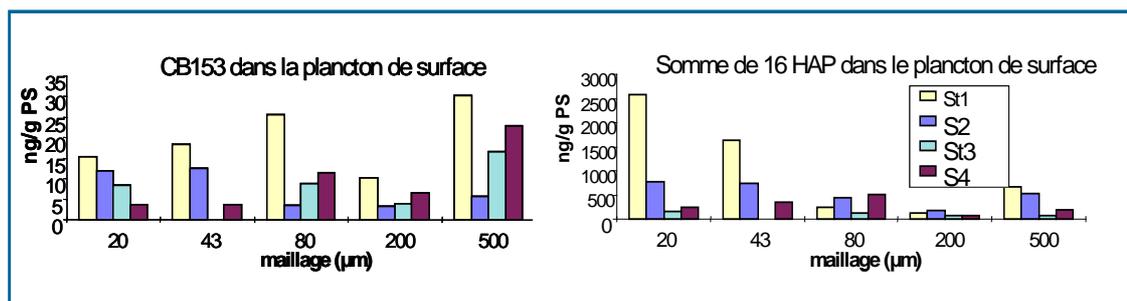


Figure IV-9 : PCB et HAP dans le plancton en Baie de Seine (Données PNEC Baie de Seine).

Les mesures réalisées dans le plancton de sub-surface prélevé en quatre stations de la Baie de Seine montrent une augmentation des concentrations en PCB du phytoplancton (correspondant aux classes de tailles inférieures à 20 et 43 µm) au zooplancton et aussi leur augmentation dans les différents compartiments du zooplancton en fonction de la taille des organismes. Par contre les HAP présentent un comportement complètement différent, marqué par une diminution rapide des concentrations selon les classes de taille des organismes, et cela dès la classe de 80µm qui correspond à des espèces zooplanctoniques.

D'une manière générale, l'augmentation des teneurs en PCB dans le réseau trophique se fait de la même façon pour tous les constituants du groupe des PCB si bien que la distribution relative des congénères est conservée. Au contraire la bio-transformation des différents HAP, dès les tous premiers niveaux trophiques constitués de zooplancton, dépend à la fois de la structure des composés et de la capacité des organismes à les métaboliser selon des cinétiques très différentes, ce qui se traduit par une distribution relative des hydrocarbures aromatiques qui diffère entre différentes espèces d'un même réseau trophique.

A partir de ces mesures, il est possible de calculer des facteurs de bioaccumulation apparents en rapportant les concentrations dans les organismes de différents niveaux trophiques. La représentation plus habituelle des mesures (Figure IV 11) met bien en évidence que des composés potentiellement bioaccumulables, ayant des coefficients de partage octanol-eau (K_{ow}) aux valeurs très comparables et caractéristiques de substances hydrophobes, peuvent être bioaccumulés à l'instar des PCB, BF >1 et même >15) ou au contraire biotransformés comme les HAP (BF toujours bien inférieur à 1).

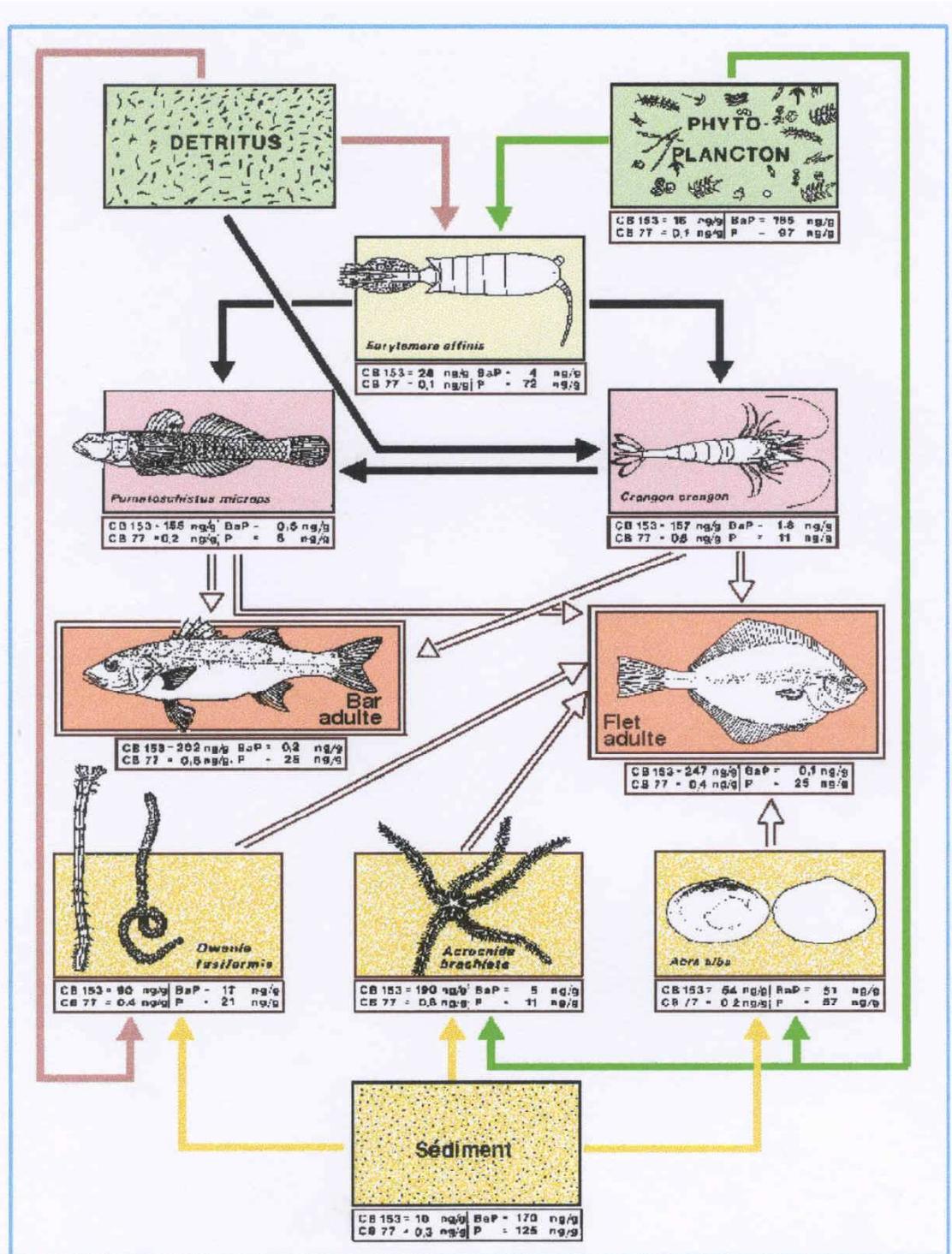


Figure IV-10 : PCB (CB153), PCB-DL (CB77) et HAP(benzo a pyrene et pyrène) dans les réseaux trophiques du bar et du flet en estuaire de Seine.

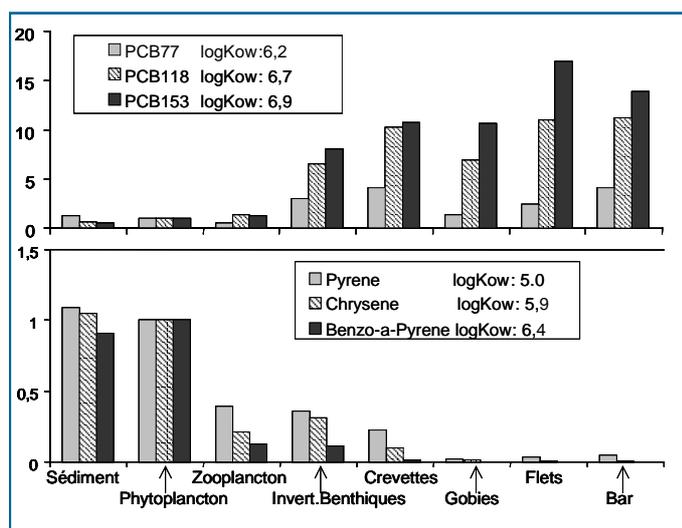


Figure IV-11 : Facteurs de biomagnification apparents de PCB et de HAP dans les réseaux trophiques du bar et du flet. (BF = concentration dans l'organisme /concentration moyenne dans le phytoplancton Les espèces sont les invertébrés benthiques dont des mollusques (*Abra alba*, *Ensis ensis*), des ophiures (*Acrocnida brachiata*), des vers (*Owenia fusiformis*, *Pectinaria koreni*, puis ensuite) les crustacés (*Crangon crangon*) et des poissons (*Pomatoschistus microps*, *Platichthys flesus* et *Dicentrarchus labrax*)

La biotransformation des HAP diffèrent en relation avec la capacité de métabolisation des organismes et selon la structure des substances. Le devenir dans les réseaux trophiques des contaminants HAP et PCB a été comparé à celui PCB153. Ce composé (22'44'55' hexachlorobiphényle) particulièrement persistant, bioaccumulé et biomagnifié dans les chaînes trophiques marines est proposé comme référence de composé bioaccumulable et, par hypothèse pas du tout métabolisé. Selon l'approche proposée par Boon *et al.* (1994), un indice de transport trophique (ou de métabolisation) a été défini selon :

$$ITT = (X_{\text{prédateur}} / CB153_{\text{prédateur}}) / (X_{\text{proie}} / CB153_{\text{proie}})$$

Sur la base de ce calcul, la comparaison est proposée - dans le cas de la moule (*Mytilus e.*) et le bar par rapport au phytoplancton (Figure IV-12).

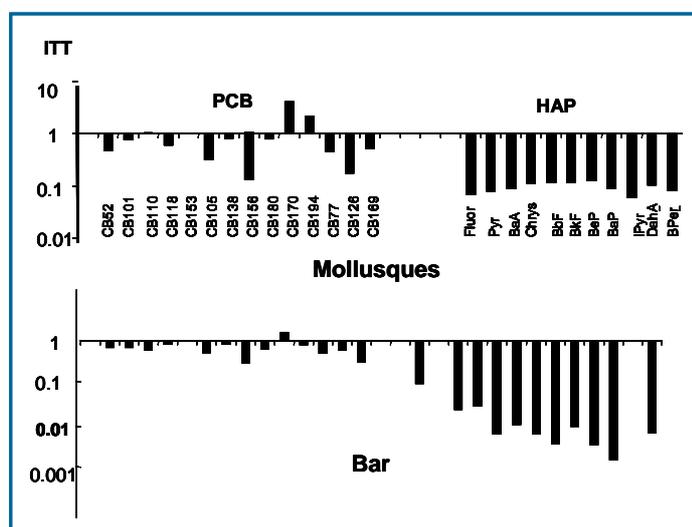


Figure IV-12 : Indices de transport trophique des PCB et des HAP dans deux chaînes simplifiées (du phytoplancton aux mollusques filtreurs , du phytoplancton au bar) .

On observe bien l'accumulation des PCB (ITT proche de l'unité) pour la moule et pour le bar, et la biotransformation des HAP dans le cas de la moule (ITT environ 0,1 ; échelle log. sur le graphe) et davantage, chez le flet, ITT de l'ordre de 0,001 à 0,001.

De telles observations ont été faites sur des jeux de données relativement réduits et homogènes comme dans le cas des dioxines, HAP et PCB dans le cadre du programme Liteau dioxines (Chapitre III), et de l'étude AESN (Chapitre V) sur les contaminants en Baie de Seine et Manche occidentale. Sa généralisation (voir chapitre VI, Empreintes) à l'ensemble

des données cohérentes mais plus diversifiées provenant des différentes études présentées dans ce mémoire ne conduit pas à des résultats aussi séduisants que ceux de la figure IV-12. Cette approche, et ses limites, doivent cependant être gardées à l'esprit dans une évaluation du devenir des contaminants notamment parce qu'elle est dans une logique très comparable à celle suivie dans le contexte du modèle Gemco (paragraphe IV-4 et Annexe 1 du chapitre IV) approche basée sur des résultats expérimentaux qui vise la prise en compte de contaminants biotransformés.

Références

Boon J.P., Oostingh I., van der Meer J., Hillebrand M. T.J. (1994) A model for the bioaccumulation of chlorobiphenyl congeners in marine mammals. *European Journal of Pharmacology: Environmental Toxicology and Pharmacology*, 270 (2-3): 237-251

IV. 4 - Le modèle GEMCO : une généralisation du modèle de transport trophique

Le projet Gemco (Generic Estuary Model for Contaminants) financé par le Conseil de l'Industrie Chimique Européenne (CEFIC-LRI, European Chemical Industry Long-range Research Initiative) et réalisé (2000-2003) en partenariat entre l'Institut Hydraulique de Delft (NL), Ifremer (Toulon et Brest) et l'Université d'Amsterdam (Dpt Environnement). Le projet avait pour but le développement et la validation d'un modèle générique et d'utilisation facile permettant le calcul de concentrations de contaminants dans les différents compartiments (eau, MES, sédiment et organismes vivants) d'estuaires européens. L'équipe EB (Ifremer Brest) était chargée de la construction du volet chaîne trophique qui a été ensuite validé par l'Université d'Amsterdam (Figure IV 12).

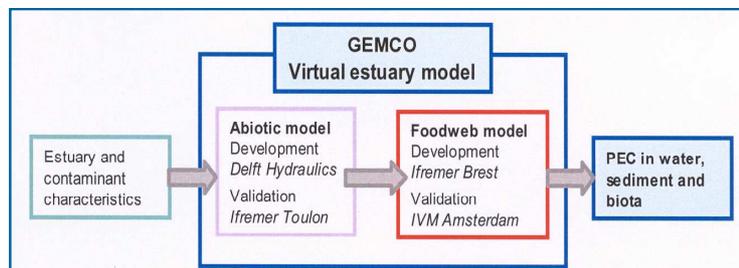


Figure IV 12 : Structure du projet Gemco (Generic Estuary Model for Contaminants) ou « Estuaire virtuel »

Cette contribution « foodweb » de ce modèle d'estuaire virtuel, réalisée par A. C. Le Gall (post doc 2000-2002) peut être considérée comme une simplification des modèles de bioaccumulation établis et validés précédemment (modèle limande et modèle bar par le groupe bioaccumulation). Cette partie modèle trophique de Gemco, reproduite et au besoin annotée, provient du rapport final de projet rédigé par nos partenaires du Delft Hydraulics et leaders du projet Gemco.

Generic Estuary Model for Contaminants (GEMCO) Conceptual background and user manual - WL | Delft Hydraulics Z2725 October, 2003)

The GEMCO model Generic Estuary Model for Contaminants aims to calculate the spatial variation of contaminants within an estuary. The model developed is considered to be a 'Generic Estuary model' and therefore has two important characteristics :

- 1. In principle it is applicable to any European estuary and its bordering marine waters for the purpose of an environmental risk assessment;
- 2. The model is easy to use, i.e. the user interface is simple and the user required input is limited, as the model is designed for non-specialists.

The project was divided into two integrated parts:

- 1. Modelling of transport and fate of contaminants through the *abiotic* system (water, suspended particles and sediment)
- 2. Modelling of transport of contaminants through the *biotic* system (foodweb)

As input the GEMCO model requires three types of information:

- 1. Estuary characteristics and environmental conditions (e.g. river discharge, estuary dimensions, tidal amplitude at estuary mouth, water temperature);
- 2. Chemical properties of the contaminants (e.g. molecular mass, organic carbon partition coefficient, Henry coefficient);
- 3. Emission of the contaminants (e.g. concentration in the river, atmospheric load, direct loads to the estuary).

The abiotic and biotic model components are fully coupled in the GEMCO model. The final output of a model calculation consists of 'predicted environmental concentrations' (PEC) in water, sediment and biota.

Biotic model component

The biotic model component uses the environmental concentrations calculated by the abiotic model component as the starting point and calculates chemical concentrations in different food web compartments. This model relies upon biological processes and is an extension of previous PCB bioaccumulation models validated in the case of the dab food web in the Baie de Seine and that of the seabass in the Seine estuary. The biotic model includes two typical food webs:

1. a pelagic (round fish) food web in which the top predator is the sea bass, (Figure IV 13).
2. a benthic (flat fish) food web in which the top predator is the flounder or dab. (Fig. IV 14).

Both food webs are representative of main food chains in estuarine ecosystems.

The simplified food webs

For purposes of the generic modelling in GEMCO, the round fish and the flat fish food webs needed to be simplified in a manner that each trophic level in the full food web would be represented, but no specific organisms would be designated (only 'generic' species). The two food webs and their simplified versions are shown in Figure IV 13. and Figure IV.14.

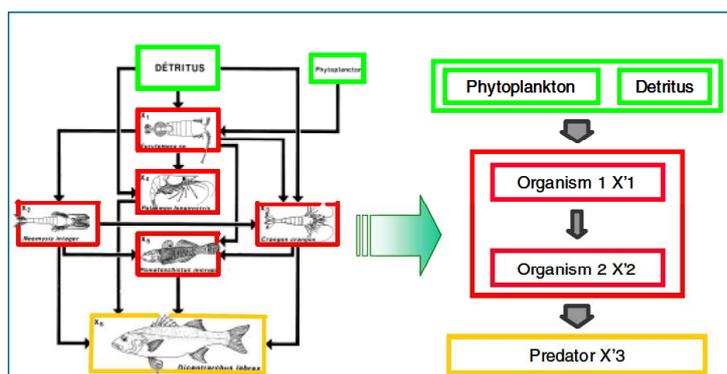


Figure IV-13 The sea bass model food web and its simplified version for the generic round fish food web in GEMCO. Colours are used to represent different trophic levels: Green: detritus and primary producers. Red: secondary producers. Orange: predators. X1= *Eurytemora affinis*, X2= *Neomysis integer*, X3= *Crangon crangon*, X4= *Palaemon longirostris*, X5= *Pomatochistus microps*, X6= *Dicentrarchus labrax*.

In the generic model, as well as in the specific ones, each biomagnification step had to be preserved so that the overall contaminant bioaccumulation was correctly evaluated. This implied that the dab food web could be simplified into a two link food chain (the flat fish and its prey) whereas the sea bass food web had to contain 3 links: zooplankton, one

suprabenthic organism and the top predator. By doing so, the number of trophic links in the generic models was kept equal to the number of trophic links in the original specific models.

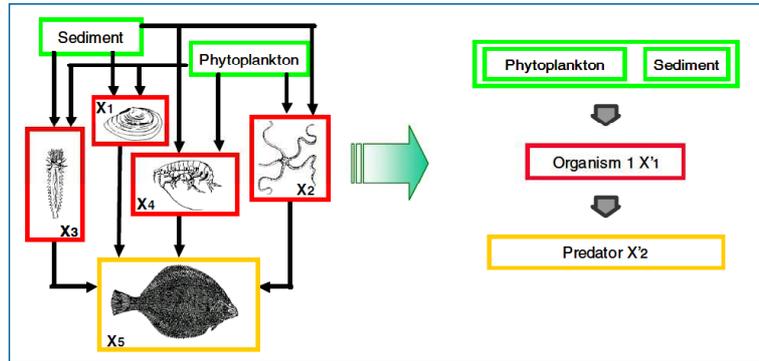


Figure IV-14 The dab model food web and its simplified version for the generic flat fish generic foodweb in GEMCO. Colours code is the same as for Figure IV 13. X1 = Tellina fabula, X2 = Acrocnida brachiata, X3 = Pectinaria koreni, X4 = Bathyporeia pelagica, X5 = Limanda limanda.

Structure of the generic food web model

In the generic food web model of GEMCO, it is assumed that the contaminant concentration in an organism varies as the result of uptake and loss processes. The transfer of contaminants from water, through the food web to a predator fish follows a number of different pathways schematised in Figure IV-15.

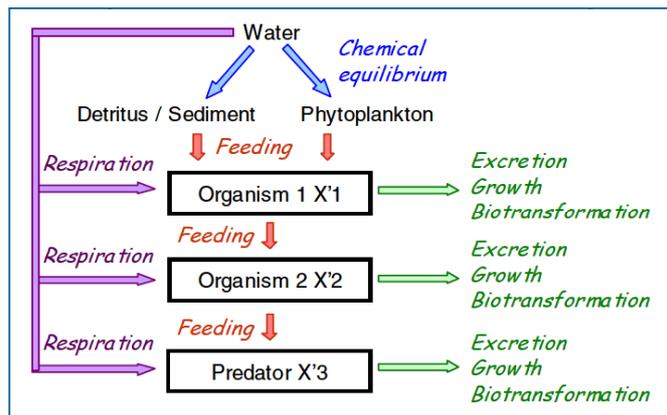


Figure IV-15 : Schematisation of the bioaccumulation model within GEMCO. Normal characters symbolise the compartments in which the contaminant concentrations are known or calculated. Italics are used to show processes that affect these concentrations. The round fish food chain is represented here. The flat fish food chain contains only one species intermediate between particles and predator

Direct uptake from water occurs during respiration. Feeding is the other main pathway through which contaminants adsorbed on particles (e.g. living phytoplankton cells, bacteria, detritus or sediment) enter the food chain. In the present models, bacteria are assimilated to their substrate (detritus or sediment) and are not modelled as explicit variable. The three loss processes taken into account are excretion, growth (which acts as dilution in enlarging body) and biotransformation. Contaminant losses during reproduction are not considered to be a relevant process for the GEMCO model, which is built to represent a steady state situation. The variation of contaminant concentration in organism *i* (*X_i*) with time can be expressed as:

$$dX_i/dt = (\text{uptake through respiration} + \text{uptake through nutrition}) - (\text{loss through excretion} + \text{dilution during growth} + \text{reproduction} + \text{biotransformation})$$

This balance equation represents the basic equation of bioaccumulation and is valid for each individual species in the trophic web. It shows that bioaccumulation relies upon the supply of food and energy through respiration and feeding and most physiological functions such as excretion, growth, reproduction and metabolism act to decrease the contamination levels (see Figure IV-15). Biotransformation is not represented in the generic food web model, thus

in this respect the model leads to an overestimation of the predicted concentration in biota. Since the environmental abiotic conditions in which the flat fish or round fish food webs exist are in equilibrium, there is no evolution of the contaminant concentration in an organism over time, hence:

$$X_i = (\text{uptake by respiration} + \text{uptake by nutrition}) / (\text{loss by excretion} + \text{loss by growth})$$

Many physiological processes are dependent on animal age and size. In the formulations for the biological processes, organism weight is used as a proxy for age or size. Each organism used in the GEMCO model therefore has a default weight.

Biological processes

The biological processes included in the model are:

- *Respiration*: During respiration, marine organisms exchange chemicals with the surrounding water. The respiration rate is dependent on organism weight, water temperature, oxygen concentration in water and, for zooplankton, on food (chlorophyll) availability. The respiration rate 'R' describes the contribution of biology to contaminant uptake during respiration but this uptake is also related to contaminant concentration in water and to the contaminant properties (e.g. Kow).
- *Feeding*: Feeding has been shown to be the main route of contamination for hydrophobic persistent compounds. Contaminants are ingested with the prey and the predator contamination is therefore proportional to its nutrition rate. Assimilation is the process through which food and contaminant pass through the organism guts into its tissues. Contaminant assimilation efficiency through feeding is related to the contaminant hydrophobicity. The contamination through feeding is also dependent on the amount and the contamination of the prey.
- *Excretion*: Excretion in the context of the GEMCO model is considered to be loss of contaminant after it has been assimilated. Contaminant is then evacuated from the organism without chemical modification. The contaminant concentration in faeces is assumed to be the same as in the body.
- *Growth*: Growth can be regarded as a loss process because if there were no contaminant uptake during growth, the amount of contaminant in the body would be diluted as the organism increases its weight, and concentration would decrease. Contaminant losses are proportional to growth rates.
- *Biotransformation*: Biotransformation is the process through which contaminant assimilated in the organism is transformed via enzymatic reactions into chemicals that are *usually* less hydrophobic than the parent compound and that are more easily eliminated. Biotransformation is therefore a process of elimination that is exerted on contaminant incorporated in the organism flesh. In GEMCO, a simple formulation to simulate the effect of biotransformation on chemicals has been established (based on a biotransformation coefficient). Given the large uncertainties in the biotransformation coefficients, it is recommended to calculate the concentrations in biota without including biotransformation (coefficient value = 1) unless appropriate values can be obtained.

Forcing variables

Forcing variables in the model are mainly the variables that depend on and define each estuary and the period of the year for which the simulation is carried out. In Table 2.4 an overview is given of the forcing variables within GEMCO and its default values.

These forcing variables are also used in the abiotic model component of GEMCO

Table : Forcing variables of the food web model and their default values within GEMCO

Forcing variable	Definition	Default value in GEMCO	Unit
Chla	Chlorophyll a concentration in water column	18	µg/l
Lip	Phytoplankton lipid concentration	.045	g/g
O2	Dissolved oxygen concentration in water	5.8	mg/l
SPM*	Particle concentration in water column	120	mg/l
T*	Water Temperature	14.5	°C
f _{oc} *	Organic carbon fraction in SPM (flat fish model)	0.02	-
Zoo	Zooplankton density (round fish model)	1.17	mg/l
secprod	Secondary producer density (found fish model)	0.016	mg/l

Validation of the food web model

Both Ifremer and IVM Amsterdam conducted several different validation studies of the food web model:

The validation of the round fish food web on PCB (congener) concentrations in the Ebro estuary shows that the model is in good agreement with the field measurements, in this case within an order of magnitude.

Validation of both food web models was conducted using the Dutch data from the Scheldt and Ems estuaries for PCBs (7 congeners) and HCB. In both cases the model predictions can be considered acceptable; in the sense that they are around (PCBs) or within (HCB) one order of magnitude lower than measured values. Predictions of pyrene and benzo(a)pyrene for molluscs were a factor of 1-7 higher than measured values in both estuaries in *Mytilus edulis*. In relation to the results for PCB153, the under prediction of the model for PAHs seems in line with the known biotransformation of PAHs in many aquatic organisms.

Validation of both food web models for PCB congeners in the Seine estuary and Bay (figure IV-16 showed very good agreement between modelled results and measurements. Based on the conducted validation studies, it is concluded that given the generic nature of the food web model, the performance of the model for compounds tested in the log(Kow) range 5-8 were considered quite acceptable especially given the difficulty in obtaining some important estuary-specific input data and the lack of measurement data for comparison (both of which required many assumptions to convert available data to the required data). A complete description of the food web validation studies is given in the Ifremer- GEMCO Final Report (Ifremer, 2003).

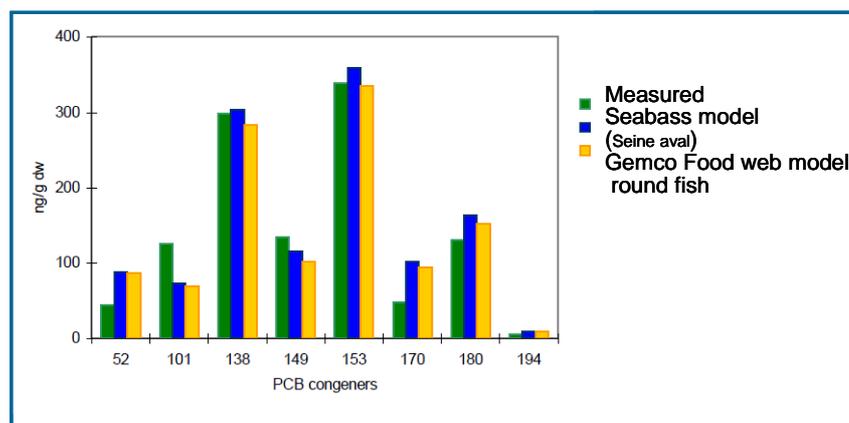


Figure IV-16: Validation of the flat fish model for various PCB congeners. Comparison between field measurements and calculated concentrations by models either the dab model (Loizeau and Ménesguen, 1993) or the flat fish model compared to data from the Seine estuary.

Exemples de validation du modèle trophique Gemco d'après le rapport Ifremer (A.-C. Le Gall, *et al.* 2003)

- The application of the bioaccumulation model to parameter-estimates for the Ems and Western Scheldt yields predictions for PCBs (7 congeners), HCB which are around (HCB) or within (PCB) an order of magnitude lower than recently measured concentrations in mussels and flounder-liver.

- Predictions of pyrene and benzo(a)pyrene for molluscs were a factor of 2-15 higher than measures values in both estuaries in *Mytilus edulis*. In relation to the results for PCB 153, the over-prediction of the model for PAHs (Figure IV-17) seems in line with the known biotransformation of PAHs in many aquatic organisms. (Voir note -en annexe I, p71- sur la prise en compte de la biotransformation de contaminants partiellement métabolisés).

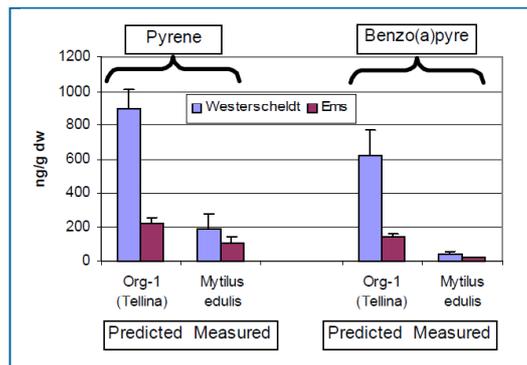


Figure IV-17: PAHs in bivalves from the Scheldt and Ems estuary. Comparison of measured concentrations (*Mytilus edulis*) and model predicted values (flatfish model, Org-1). In the scenario runs executed, biotransformation was assumed to be absent.

- Although limited measurement data were available for organotin compounds, the results obtained indicated that the model tended to over-predict within an order of magnitude for TBT. For TPT the model over-predicted for shrimp and underpredicted for sole.

- When applied to a relatively new class of compounds (brominated diphenyl ethers), the model underpredicts 1-2 order of magnitude for tetra- and penta substituted compounds. The model is not capable to account properly for the poor bioavailability of decabromodiphenylether. For HBCD the results are variable. It should be noted that for this class of compounds reliable experimental estimates of Kow are not available and that methods of analysis have not yet been validated as rigidly as for traditional compounds such as PCBs or PAHs.

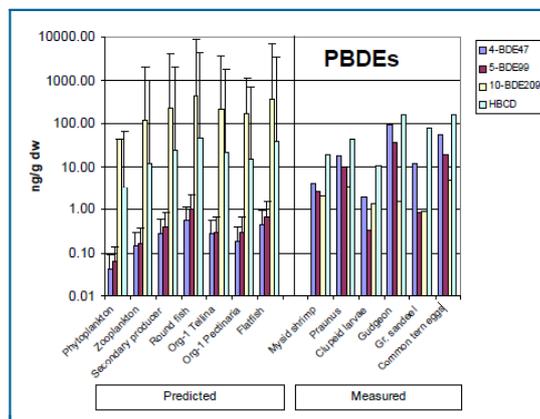


Figure IV-18: Measured concentrations of brominated biphenyl-ethers (PBDEs) in invertebrates and fish from the Western Scheldt (de Boer *et al.*, 2001) in comparison to model predicted values based on dissolved water concentrations derived from sediment data.

Applicability – biotic component

1. The biotic model component has been calibrated for neutral organic substances (PCBs and several other persistent compounds). Its applicability is recommended for substances having values of Log(Kow) in the range of 5-7.
2. The model calculates concentration data for PCBs or for compounds that are persistent and behave like PCBs within one order of magnitude of measured concentrations. In the case of less persistent compounds, the model is expected to over-estimate concentration in biota, as biotransformation is not considered in default mode.
3. A simple formulation for biotransformation is included by means of an empirical biotransformation factor. However, uncertainty remains as to the accuracy of this method. Therefore, a two step approach is proposed for calculating the concentration in biota. First the model should be run without considering biotransformation, assuming that the substance is persistent and behaves like PCBs. This calculated concentration could be considered as the worst case scenario. In a second step, the model can be run with biotransformation, and the two calculated concentrations can be compared. (Nota : voir Chapitre IV annexe 1)
4. The models provide the predicted concentration in a generic target fish. There are no real fish which perfectly match with the virtual fish and with which they could be directly compared. In the case of lower organisms, there are no real intermediary species that could be compared with intermediary species simulated by the generic models. Mussels have been extensively used as sentinel species in pollution monitoring programmes and much information can be found in the literature on contaminants in these organisms. However, mussels do not exactly correspond to the intermediary species of the models.
5. Predicted concentrations in biota are expressed in terms of dry weight concentrations in a whole organism (e.g. fish species). This usually differs from contaminant concentrations as reported in literature: Contaminants are measured in specific types of organs (tissues) and concentrations are often expressed in a different manner, either dry weight, fresh weight or lipid basis. Thus, in comparing model results with actual data, the predicted dry weight concentrations could not be compared directly with actual measurements.

Valorisation

- Abarnou A., Loizeau V., Riquelme L.-A., Baart A., Van Hattum B., Thomas, P. The GEMCO Project -2- The foodweb model. 10th Annual Meeting of SETAC-EUROPE. Brighton (U.K.) 22-25 Mai 2000 (poster).
- Le Gall A.C., V. Loizeau, A. Abarnou, et al. (2001) - Biological systems in European Estuaries, Ifremer Gemco Rapport No. 1
- Le Gall A.C., V. Loizeau, A. Abarnou, et al. (2003) - GEMCO Final Report; Generic Estuary Modelling system to evaluate transport, fate and impact of contaminants - The trophic model. Nov 2003

IV. 5 - Contamination de l'araignée de mer par les organo-halogénés - Thèse N. Bodin (2005)

Le travail de thèse de Nathalie Bodin, réalisé entre 2002 et 2005 avait pour objectifs la détermination des niveaux de contamination des crustacés décapodes par les composés organohalogénés et l'étude détaillée de la bioaccumulation des PCB chez l'araignée de mer *Maja brachydactyla*. L'originalité et les difficultés de ce travail tenaient à plusieurs raisons :

- le choix des crustacés et de l'araignée de mer comme espèces cibles. Il n'existait très peu d'information sur la contamination de ces espèces. Par ailleurs leurs caractéristiques biologiques complexes (migration, métamorphose, détermination de l'âge et du régime alimentaire) sont relativement mal connues,
- l'acquisition de données sur des contaminants encore peu étudiés (PBDE). Ce travail a répondu à une demande pour ce type de données, notamment sur les PCB, les PCB-DL et les dioxines.
- la comparaison de la bioaccumulation réalisée sur deux années consécutives en deux sites, en mer d'Iroise et en Baie de Seine (Antifer), sites caractérisés par des niveaux

extrêmes de contamination par les substances chimiques d'origine anthropique, à l'utilisation des isotopes stables de l'azote et du carbone pour caractériser le régime alimentaire¹¹ (Figure IV-19).

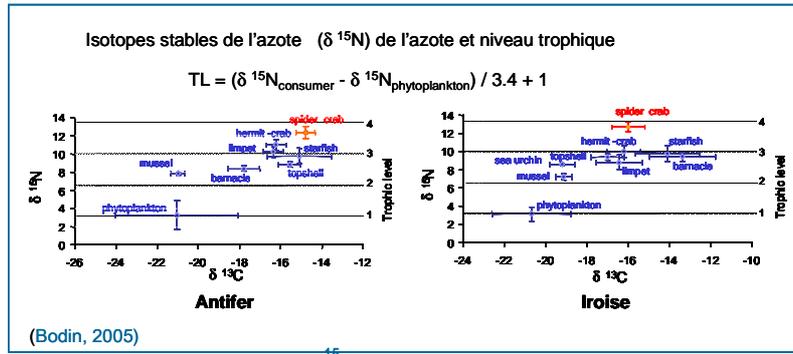
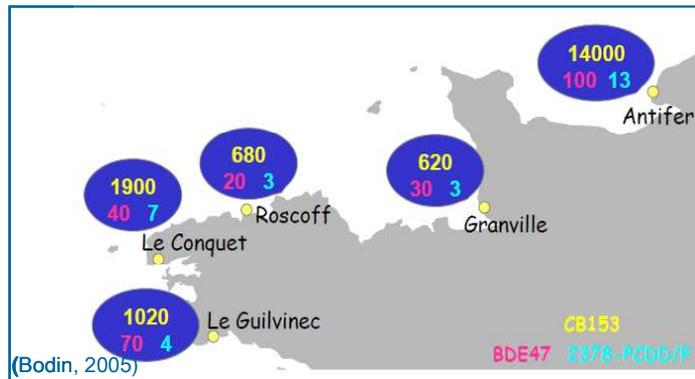


Figure IV-19 : Relations entre l'enrichissement $\delta^{15}\text{N}$ et le niveau trophique de l'araignée

- Les premiers résultats concernent les niveaux de présence de contaminants dans les grands crustacés : araignée (*Maja brachydactyla*), étrille (*Necora puber*), tourteau (*Cancer pagurus*) et langoustine (*Nephrops norvegicus*). Ils confirment la contamination des crustacés de la Baie de Seine, environ 10 fois plus contaminés que ceux provenant des eaux côtières bretonnes. Dans ces crustacés, les empreintes de contamination par les PCB et les PBDE sont similaires ; par contre, la contamination par les dioxines (PCDD et PCDF) est plus marquée par la prédominance de la 2378-TCDF dans les crustacés provenant d'Antifer, en lien probable avec la contamination élevée en PCB de l'estuaire et baie de Seine mais aussi avec une possible bioaccumulation des PCDF.

Figure IV-20 : Niveaux de présence des PCB (CB153), PBDE (BDE47) et dioxines (Somme des 17 congénères



de PCDD/F substitués en 2378) dans la chair d'araignées de mer adultes prélevées en février 2003 en Normandie et Bretagne

L'étude sur la contamination de l'araignée de mer s'est poursuivie sur l'évaluation des différents facteurs qui influencent la bioaccumulation : effet de la taille, du genre, les migrations saisonnières, la reproduction. Ce sont l'alimentation et l'âge qui sont les facteurs clés agissant sur la bioaccumulation. La décontamination des femelles lors de la ponte correspond à près de 20 % de la charge totale en contaminants. La mesure des PCB (Figure

¹¹ La détermination des rapports isotopiques dans les tissus biologiques permet la détermination par rapport aux valeurs théoriques de référence:

$$\delta (\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{référence}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{avec } R = {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} \text{ ou } {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$$

Le taux d'enrichissement trophique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) différencie les sources de carbone primaire dans

les écosystèmes aquatiques (origine terrestre ou marine), celui de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) informe sur le niveau

trophique des organismes selon : $NT = \lambda + (\delta^{15}\text{N}_{\text{organisme n}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{organisme ligne de base}}) / X$ où λ est le niveau trophique du matériel biologique utilisé comme référence et X représente le taux moyen d'enrichissement par niveau trophique dans le réseau trophique considéré.

IV-21) et des isotopes stables de l'azote permettent la détermination des niveaux trophiques et mettent en évidence la bioaccumulation des PCB dans la chaîne trophique, particulièrement en baie de de Seine (Figure IV-22).

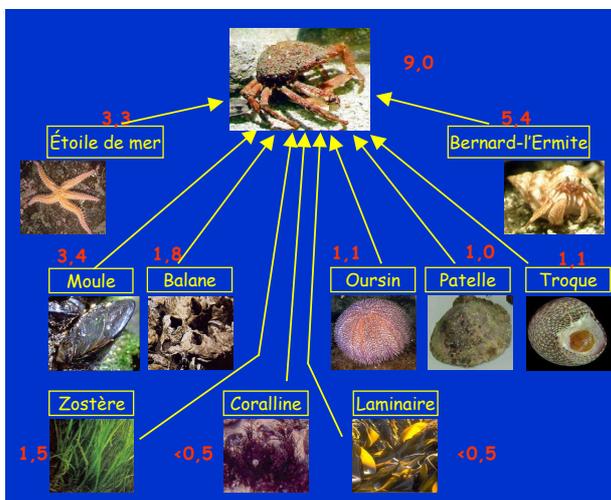


Figure IV-21 : Niveaux de présence des PCB (CB153, ng/g p.s.) dans les organismes de l'araignée en Mer d'Iroise. (Bodin, 2005)

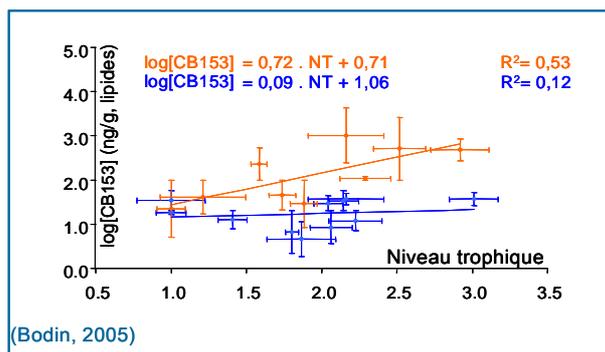


Figure IV-22 : Bioaccumulation des PCB (CB153) dans les réseaux trophiques de l'araignée, en mer d'Iroise (en bleu) et en Baie de Seine (en rouge)

Références bibliographiques

- Bodin N. (2005) - Contamination des crustacés décapodes par les composés organohalogénés : étude détaillée de la bioaccumulation des PCB chez l'araignée de mer *Maja brachydactyla*. PhD Thesis, Univ. de Bretagne Occidentale. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/1149/>
- Bodin N., Le Loch F., Hily C., Caisey X., et al. (2007) - Variability of stable isotope signatures ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) in two spider crab populations (*Maja brachydactyla*) in Western Europe. *J. of Exp. Mar. Biol. and Ecol.* 343(2), 149-157. Publisher's official version: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jembe.2006.09.024>, Open Access vers.: <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/2535/>

Valorisation

- Bodin N., Abarnou A., Fraise D., et al. (2007) - PCB, PCDD/F and PBDE levels and profiles in crustaceans from the coastal waters of Brittany and Normandy (France). *Mar. Pol. Bul.*, 54(6), 657-668. Publisher's official version : <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.01.018>, Open Access version : <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/2685/>
- Bodin N., Abarnou A., Le Guellec A.-M., et al. (2007) - Organochlorinated contaminants in decapod crustaceans from the coasts of Brittany and Normandy (France). *Chemosphere*, 67(9), S36-

S47. Publisher's official version : <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.088> , Open Access version : <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/2594/>

Bodin N., Le Loc'h F, Caisey X., Le Guellec A.-M., Abarnou A., Loizeau V., Latrouite D.(2008) - Congener-specific accumulation and trophic transfer of polychlorinated biphenyls in spider crab food webs revealed by stable isotope analysis. *Environ. Poll.*, 151(1), 252-261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.051>

Bodin N., Caisey X. Abarnou A., *et al.* (2007) - Polychlorinated biphenyl contamination of the spider crab (*Maja brachydactyla*): Influence of physiological and ecological processes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(3), 454-461. <http://dx.doi.org/10.1897/06-076R.1>

IV. 6 – Contaminants dans les réseaux trophiques

Dans toutes ces actions mon rôle essentiel a été d'accompagner leur réalisation, en y participant, quelquefois en assurant une part de la coordination (Prog. Scientifique Seine Aval, Projet Gemco) et, le plus souvent, en veillant à une bonne prise en compte de la composante « chimie des contaminants » et plus particulièrement à la qualité des analyses. Ce rôle de coordination et d'encadrement m'a conduit à réaliser, à partir de 1990, plusieurs articles ou notes de synthèse présentant la démarche bioaccumulation (voir ci dessous). Tout en gardant la même trame, ces écrits se sont complétés et progressivement enrichis. La version la plus aboutie a fait l'objet d'un chapitre d'ouvrage (Abarnou, 2009) qui figure intégralement en annexe de ce chapitre (Annexe 2, p. 75).

Ce document (rédigé en 2008) tente de dresser un bilan des connaissances acquises à IFREMER sur cette thématique de la bioaccumulation des contaminants. Il commence par un rappel des définitions de termes communément utilisés en la matière comme bioconcentration et bioaccumulation. Les différents facteurs chimiques et biologiques agissant sur la bioaccumulation sont abordés ensuite. Les contaminants susceptibles d'être bioaccumulés sont présents dans l'eau à l'état de traces, ils sont persistants et pour la plupart hydrophobes. Ces conditions renvoient aux caractéristiques physico-chimiques des substances, leur coefficient de partage octanol-eau, leur stéréochimie, leur réactivité chimique. Les facteurs biologiques agissant sur la bioaccumulation interviennent sur les apports de contaminants (uptake) à partir de l'eau par la respiration et de l'alimentation en consommant des proies contaminées. D'autres facteurs agissent sur leur élimination (clearance), ce sont la dilution due à la croissance, l'élimination directe, la reproduction, et la biotransformation. L'équation générale de la bioaccumulation, prise en compte dans les modèles de bioaccumulation, traduit ce bilan de masse de contaminants au niveau de chaque organisme, et de proche en proche dans le réseau trophique. Il y a bioaccumulation lorsque les apports sont égaux ou supérieurs aux exports. Les modèles de bioaccumulation permettent de faire la part de ces différents facteurs intervenant sur la bioaccumulation. Ces modèles bioénergétiques reposent sur une bonne connaissance des réseaux trophiques de leur structure et de leur fonctionnement ainsi que des lois physiologiques (croissance, reproduction,...), lois qui sont propres à chaque espèce.

Dans la suite de ce document les situations de plusieurs groupes de substances PCB, dioxines, PBDE et HAP sont présentées avec un accent sur leurs niveaux de présence dans les organismes estuariens. La comparaison du devenir de ces différentes classes de substances, comme les PCB et HAP, apporte une vision contradictoire et complémentaire sur le devenir de contaminants dans les écosystèmes côtiers avec d'une part des contaminants qui comme les PCB, sont persistants et bioaccumulés et d'autres, comme les HAP qui, eux, sont biotransformés et éliminés comme les HAP. Ces types de comportement extrêmes sont susceptibles de fournir un cadre à la réflexion à poursuivre pour une meilleure prise en compte du devenir des contaminants organiques dans les organismes littoraux.

Valorisation

Abarnou A. (2009) - Organic contaminants in coastal and estuarine food web. - Chap.5 In : Environmental assessment of estuarine ecosystems. Ed : Cl.Amiard-Triquet and Ph. S. Rainbow, CRC Press

Abarnou A., Loizeau V. (1994). - La bioaccumulation : l'exemple des PCB. *Océanis* 20(3) : 29-45

Abarnou A., Loizeau V., Cugier P., Le Guellec A.-M., Jaouen A., Ménesguen A. (2000) - Modélisation de la bioaccumulation : l'exemple des PCB dans le réseau trophique du bar en estuaire de Seine. PNETOX, Séminaire Modélisation en écotoxicologie : Editions Club CRIN «Environnement et Société »

Abarnou A., Loizeau V., Lebeuf M., and van der Zande A. (1997) - Bioaccumulation: chemical and biological factors governing the transfer of organic compounds in food chains. In: ICES Coop. Res.Report, ACME N° 222, Annex 7, 159-172.

Marchand M., Abarnou A., Marcaillou-Le Baut C. (1990) - Les PCB en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie. Rapport Scientifique et technique 18. (AA : chap sur la bioaccumulation)

ANNEXE 1 au Chapitre IV : Les contaminants partiellement biotransformés dans le modèle GEMCO.

Il a été vu que, dans le cas de contaminants biotransformés, les concentrations dans les organismes calculées par le modèle Gemco étaient surévaluées par rapport aux concentrations réellement mesurées. Pour certains HAP, les différences atteignent plusieurs ordres de grandeur, puisque le modèle considère tous les contaminants comme des composés persistants, alors que, dans des conditions de contamination chronique réelles, ces hydrocarbures sont, le plus souvent, absents dans les tissus d'organismes supérieurs.

Dans le cadre de sa thèse A. Jaouen-Madoulet a réalisé des expérimentations en conditions contrôlées consistant à suivre la bioaccumulation de contaminants par des turbots juvéniles exposés par l'alimentation à des concentrations environnementales de 3 congénères et de PCB : CB153, CB118 et CB77) et du BaP (benzo a pyrène). (A. Jaouen-Madoulet 2000, résultats non publiés).

Dans le cadre du projet Gemco ces résultats ont été re-interprétés conduisant à une approche permettant une meilleure prise en compte le processus de biotransformation lors du calcul par le modèle GEMCO des concentrations de contaminants partiellement métabolisables.

Cette approche est présentée dans cette annexe qui reprend presque intégralement la présentation qui en est faite dans le rapport : Le Gall A.C., V. Loizeau, A. Abarnou, *et al.* - (2003) GEMCO Final Report; Generic Estuary Modelling system to evaluate transport, fate and impact of contaminants - The trophic model. Nov 2003

Experimental approach on juvenile turbot

Experiments carried out at Le Havre University and in collaboration with Ifremer (DEL/EC /EB-Brest) have brought some valuable information on biotransformation rates in fish.

Juvenile turbot (*Scophthalmus maximus*) were fed with fish meal pellets contaminated with one PCB congener (CB153, CB118 or CB77) or with Benzo[a]pyrene (Jaouen-Madoulet, 2000) at known levels:

Contaminant	Low level contamination	High level contamination
CB153	150 ng.g ⁻¹	1600 ng.g ⁻¹
CB118	60 ng.g ⁻¹	600 ng.g ⁻¹
CB77	0.5 ng.g ⁻¹	5 ng.g ⁻¹
BaP	1 ng.g ⁻¹	10 ng.g ⁻¹

The concentrations in the spiked fish meal corresponds approximately to the contamination levels in gobies from the Seine estuary (low level) and ten fold this level (highcontamination level). Twenty aquaria, each containing 40 juvenile turbot were used. The growth and the contamination of the turbot were monitored for 8 weeks. Data are available to calculate exactly how much contaminant is introduced into the aquaria. Fish in four aquaria were fed with uncontaminated food so that they could be used as controls. Four fish in each aquarium was sacrificed every week and contamination levels were measured.

Knowing the fish growth, the amount of contaminant supplied to each aquarium, it is possible to calculate the theoretical amount of contaminant each fish could have ingested and assimilated, assuming there are no losses during feeding and no elimination afterwards. This is shown as "theory" points on figure A1-IV-1. The curve shown by the time series is due to a slowing down of the growth rate. Measurements carried out during the experiments give the actual contaminant concentrations measured in the turbot's tissues (Figure A1-IV-1).

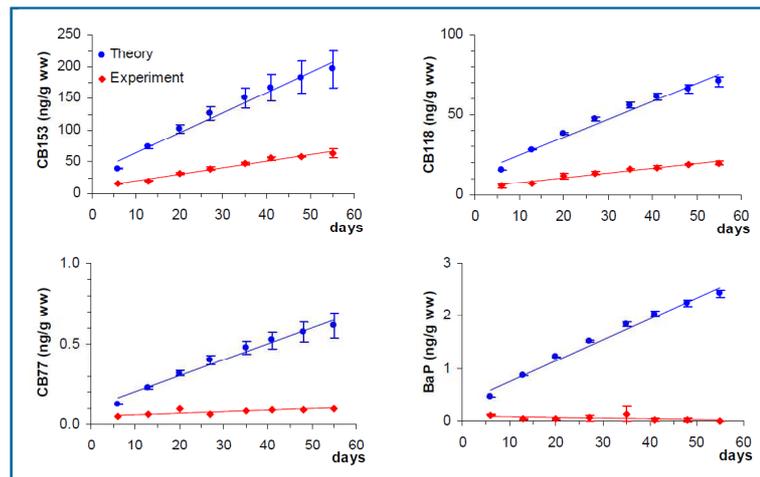


Figure A1-IV-1: Contamination of turbot fed with spiked fish meal. Theoretical concentrations are calculated from the known supplied quantity of contaminant and the measured fish weights. The error bars on the theoretical data are due to the variation in the weight of the sampled fish (from Jaouen-Madoulet, 2000). Note the different concentration ranges for the various compounds which is due to the level of the spikes in the food distributed to fish.

The absence of curving of these points reflects probably the dependency of metabolic processes (feeding, excretion...) on organism weight and therefore age. The difference between the calculated theoretical and the measured concentrations is due to losses due to non-ingestion of food (messy feeding), to growth and to elimination by excretion and biotransformation.

It is not possible to compare directly these graphs because the levels of contamination in the food differ from one contaminant to the other. It would have otherwise been possible to evaluate the rate of biotransformation of each compound relative to CB153. Indeed, assuming that CB153 is totally persistent and does not undergo biotransformation, the difference between the theoretical concentration and the measured concentration of this contaminant can only be caused by messy feeding and by the physiological processes taken into account in the general equation of bioaccumulation. Assuming that all compounds are assimilated with the same efficiency during digestion (which might be a reasonable hypothesis for compounds with similar K_{ow} 's), the difference between the measured CB153 concentrations and other contaminants would be due to the biotransformation of these contaminants. This is illustrated on figure **Figure A1-IV-2**. A constant growth has been assumed here. Although **Figure A1-IV-1** suggests that there had been a slowing down of the growth rate during the 56 days of the experiment, it is not significant and is ignored for the following calculations.

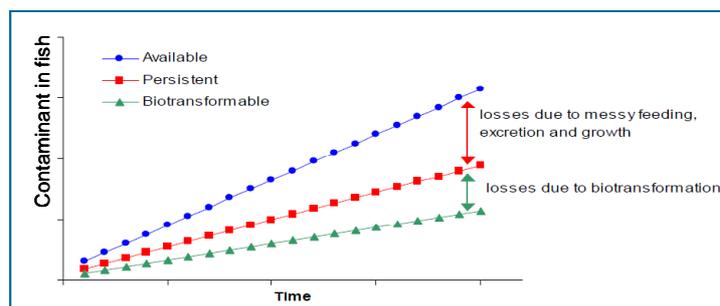


Figure A1-IV-2: Theoretical approach and experimental measurements. Comparison of the maximum contaminant concentration theoretically possible in a fish fed with contaminated food (blue dots denominated "available") and what measurements would give for a persistent compound (CB153 type, red squares) and a biotransformable one (green triangles), assuming that assimilation is similar for all compounds. The difference between the lines denominated available and persistent would give information on losses rates due to messy feeding, excretion and growth. The difference between the lines denominated persistent and biotransformable give information on the biotransformation.

Some interesting information can be extracted by calculating the “percentage of bioaccumulation” of each compound under investigation. This percentage is the ratio of the measured concentration (red squares on Figure A1-IV-1) by the theoretical concentration (blue dots on figure A1-IV-1). This gives an idea of the proportion of available contaminant is bioaccumulated in the fish at any time during the experiment.

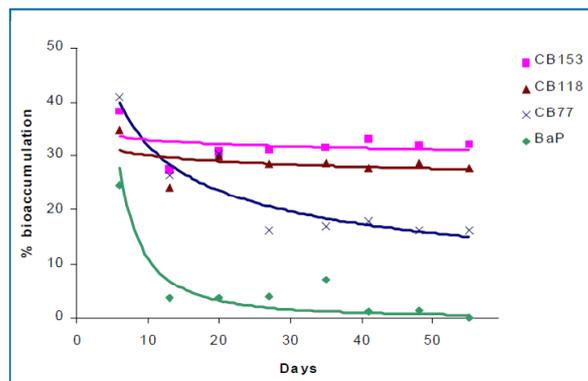


Figure A1-IV-3: Percentage of bioaccumulation for CB153, CB118, CB77 and BaP for juvenile turbot. Each point is the ratio of measured over theoretical concentrations in juvenile turbot. Lines are shown to emphasise the evolution of the percentage of bioaccumulation with time for each contaminant.

The interesting point here is that for known persistent compounds such as CB 153, this percentage is roughly constant from the second week of the experiment onward. For a compound known to be biotransformed (BaP), the percentage of bioaccumulation decreases from about 25% in the first week to nearly 0 at the end of the eighth week, suggesting that after a period of acclimatising, the organism eliminates BaP by biotransformation faster than it accumulates it. For both these compounds and for CB 118, equilibrium seemed to have been reached between the uptake of contaminant and its elimination after a few weeks. The percentage of bioaccumulation of CB77 reaches a constant value only after the third week of experiment. The Figure A1-IV-3 suggests that this congener is less bioaccumulated by the juvenile turbot than the two other PCB congeners and this is in accordance with its known fate and toxicity in food chains.

If it is assumed that CB153 is a fully persistent compound, that on the 8th week of experiment steady state has been reached for all compounds and that the assimilation efficiency and the excretion of all 4 compounds are comparable, it is possible to normalise the percentage of bioaccumulation of all 4 compounds to that of CB153 to obtain a **biotransformation coefficient BIOT** defined as:

$$BIOT = (\% \text{ of bioaccumulation of compound } X) / (\% \text{ of bioaccumulation of CB153})$$

This coefficient can vary between 0 for compound totally eliminated by biotransformation (BaP type) to 1 for fully persistent compounds (CB153 type). As biotransformation is a process that affects contaminant that has been incorporated into fish tissues, it is reasonable to apply this coefficient after the calculation of contaminant bioaccumulation with the general equation of bioaccumulation (like a persistent compounds). Hence, the concentration expected in fish is:

$$X_{f,j} = X BIOT ; X_{f,j} \text{ is the final contaminant concentration in organism } i.$$

The biotransformation coefficients for the four contaminants used in the turbot feeding experiment are given in table IV-9.

Contaminant	% bioaccumulation	BIOT
CB153	35	1
CB118	30	0.85
CB77	15	0.43
BaP	0	0.01

Biotransformation: practical conclusions

In the GEMCO contaminant food web model, biotransformation can therefore be taken into account by introducing biotransformation factor after the general equation of bioaccumulation.

In spite of the interest of this approach one should be aware on its limitations. Information obtained so far has been got for a few compounds, in an experiment conducted on one species and in specified controlled conditions. The results of these experiments do not make any difference between the effects of excretion only and that of biotransformation.

In conclusion, taking into account the above limitations on the appraisal of biotransformation, **if the final GEMCO model** is to be used for chemical risk assessment and for the estimation of concentration exposure, **it should be used in two stages:**

- **First the model will be used without using any biotransformation coefficient**, so the compound will behave like PCB153 and bioaccumulated as a fully persistent chemical. The PEC (predicted environmental concentration) estimated by the model would be overestimated leading to a "worst situation". This worst concentration should then be compared with existing data on the PNEC (Predicted non-effect concentration), prescribed concentration or presumed safe concentration.

- **Then**, and if the two concentrations are within a close range, **a biotransformation coefficient could be entered in the model**, with a prudent approach and probably justifying more appropriated studies taking into account the nature, amount and reactivity of the chemicals released in the estuary, its reactivity and the specific local conditions within the estuary.

ANNEXE 2 au Chapitre IV : **Les contaminants organiques dans les réseaux trophiques estuariens et côtiers**

Organic contaminants in coastal and estuarine foodwebs

Alain Abarnou, Chap. 6 (p107-134) In : Environmental assessment of estuarine ecosystems. A case study. Ed: Claude Amiard-Triquet, Philip S. Rainbow ; CRC Press; 2009,pp355)

(Remerciements à Cl. Amiard-Triquet, pour l'envoi de la dernière version du manuscrit ci dessous)

1. Introduction

The presence of high levels of chemical compounds in organisms, or bioaccumulation, has been observed for a long time and is still of great environmental and human health concern. Historically, the first occurrences of such potentially toxic substances in wildlife tissues largely contributed to the general public's ecological awareness that began in the 1960s. "Silent Spring", Rachel Carson's famous book, published in 1962, is often cited as a milestone leading to this relatively recent consciousness of the degradation of our environment as a result of the release of a multitude of chemicals into surface waters and air. In some cases, the fear of being exposed to harmful substances from food consumption has given rise to much information on chemical contaminants in biota. One well known example was the tragic Minamata disease caused by the presence of mercury in wastes from a chemical factory that contaminated the surrounding bay and its living resources, led to very high human exposure to methyl mercury via fish consumption and resulted in severe injuries to people of whom 1784 died. Much more recently, the presence of dioxins and other POPs (Persistent Organic Pollutants) in farmed salmon (Hites et al. 2004) received great media coverage, which consequently has led to a fear by the consumer of being poisoned by fish and to the distrust of the whole fish and seafood networks.

Progress in environmental analysis has continuously encouraged the production of data and information on the presence of contaminants in biota. More and more sensitive and specific analytical techniques now allow us to measure trace contaminants at very low levels and have contributed to the production of a large and sound information set on the distribution and fate of organic compounds in the environment, and more especially in organisms. At present, our whole environment is contaminated by a multitude of chemical of various nature and origin which are potentially hazardous to wildlife and to human beings. Concerning the analysis of contaminants in biological tissues, at this stage, it must be borne in mind that appropriate methodologies allow the determination of many compounds belonging to a same family, such as for example PCBs (Poly Chlorinated Biphenyls), PAHs (Poly Aromatic Hydrocarbons) or PBDEs (Poly Brominated Diphenyl Ethers). The relative distribution of the individual compounds within each different contaminant classes is largely dependent on chemical and biological processes acting on their bioaccumulation or conversely on their bio-transformation. In turn, the detailed examination of these contaminant fingerprints in biota provides very useful information to trace back the history of the chemicals in the environment and their progress along food chains towards higher consumers.

Earlier studies on contaminants in the coastal marine environment dealt with the identification and quantification of contaminants in biological tissues without necessarily looking to their origin and the processes leading to their bioaccumulation. In this context, aquatic organisms are used as natural "bioextractors" which then enable the determination of compounds in the water column at the very low levels present. These measurements are

the basis for the use of biological indicators and the implementation of a pollution monitoring network using fish or shellfish, like 'mussel watch' programs. Such sentinel species have to satisfy various criteria (Phillips 1990). A sound interpretation of data obtained within these programs requires the ability to differentiate between the various factors acting on bioaccumulation and particularly those, mainly biology dependent, which are considered as normal ones in contrast to those which are modified by anthropogenic influence. In the case of PCBs and many other man-made contaminants, one of the major primary results of pollution monitoring programs has been the identification of estuaries as hot spots. This is particularly the case for the Seine estuary and the eastern part of the Bay of Seine which are very contaminated by PCBs and many other chemical substances. Much relevant information has been obtained within the framework of the Research Programme Seine Aval (Anon 2001), mainly on PCBs considered here as typical contaminants that biomagnify, and, to a lesser extent, on other important classes of organic micro-pollutants like PAHs, dioxins (PCDD/Fs, polychloro di benzo para dioxins and polychloro dibenzo furans) or PBDEs (poly bromo di-phenyl ethers).

The objective of this chapter remains to review the main results obtained so far on organic compounds in estuarine food chains and to show how these studies have contributed to the still growing knowledge base of the various processes acting on the distribution and fate of these compounds in biota up to higher consumers. Therefore, at the beginning of the chapter it is necessary to define common terms and then to discuss the chemical and biological factors acting on the transfer of organics along food chains. Special attention will be given to PCBs and PAHs as typical examples of widespread contaminants which behave oppositely in food webs, being either bioaccumulated or conversely biotransformed and eliminated. Other contaminants of great concern in the coastal and estuarine environments which have been studied more recently like PBDEs and dioxins will be also discussed; their distribution and behaviour in the estuarine food chain will be compared to those of the above mentioned typical contaminants.

2. The processes leading to bioaccumulation

2.1. Basic definitions.

Regardless of the sources of contamination and the detailed mechanisms involved, for any organism bioaccumulation occurs when the input of chemicals exceeds output. Very simply, this accumulation of any compound in biota may be expressed by a ratio between its concentration in the organism and its concentration in the external medium, water, sediment, or food. Common concepts have been defined and discussed elsewhere (van der Oest et al. 2003)

For aquatic species, a first idea was to use the concentration in the surrounding water in this ratio, leading to the concept of bioconcentration and to the bioconcentration factor BCF:

$$(1) \quad \text{BCF} = C_B/C_W = \text{concentration in biota}/\text{concentration in water}$$

Bioconcentration is the accumulation of a chemical in an organism from water; in all cases, water is the only source of contamination by adsorption in the case of smaller species like for example phytoplanktonic cells, and/or by direct uptake of compounds through the external surface (respiratory surfaces in the case of larger organisms).

Conversely, in **bioaccumulation**, other sources of contamination, like food, are also considered. This dietary uptake of contaminants supposes that bioconcentration has taken place at earlier stages. In a very general sense bioaccumulation is also considered to increase with time of exposure of an individual organism.

The terms **biomagnification** or ecological magnification are also currently used to refer to the increase of contamination from organisms at low trophic level in a food chain to higher predators. This last process, which is an enrichment of contaminants along a food chain, is a reiteration of similar processes which depend on the same chemical and biological factors as for bioaccumulation. PCBs are typical contaminants which bioaccumulate and biomagnify in food webs.

2.2. Bioconcentration: the importance of chemical characteristics.

Bioconcentration is the basic process leading to bioaccumulation: the entrance of contaminants in biological cycles occurs by adsorption/absorption of compounds which are initially dissolved in the water column and possess a high affinity to solid particles or lipid rich tissues; this is characteristic of hydrophobic compounds which tend to leave the dissolved phase.

Bioconcentration may be followed by measuring concentrations of contaminants in aquatic organisms during exposure experiments. When placed in aquaria filled with contaminated water at a known concentration, fish or any other aquatic organisms, become contaminated; concentrations in fish tissues increase until an equilibrium when they remain approximately constant. The bioconcentration factor **(1)** corresponds to this equilibrium concentration in biota divided by the concentration in water. In many cases, depending on the characteristics of the compounds, the equilibrium concentration is only reached after long experiments which may lead to difficulties in determining these concentrations. This has been called the 'steady state BCF'.

According to several authors, for instance Davies and Dobbs (1984), it becomes much easier to choose a kinetic approach to evaluate bioconcentration factors. Indeed, if concentrations are followed in biota and in the water during the duration of the experiment, the concentration in organisms (C_B) may be described by a simple first order kinetic law that describes the uptake of contaminants from water and their elimination, or clearance:

$$(2) \quad dC_B/dt = K_1C_W - K_2C_B$$

where C_B and C_W are respectively concentrations in the organism and in water. When equilibrium is reached, the concentration in biota remains constant and accordingly, equation **(2)** becomes:

$$(3) \quad K_1/K_2 = C_B/C_W = BCF$$

which means that the bioconcentration factor is the ratio of rate constants K_1 (uptake) and K_2 (elimination). These constants can be determined at the early stage of accumulation and elimination in short term experiments.

Correlations between BCF and physico-chemical characteristics were found a long time ago. Among those relationships, the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) or the aqueous solubility (Sol.) of compounds are very useful to describe their bioconcentration potential. One of the earliest examples was given by Ernst (1980) who established correlations of the aqueous solubility of several organo-chlorinated compounds with their bioconcentration by various mollusc species. Importantly, it must be noted that in this work, the best correlations were observed in the case of organo-halogenated persistent pesticides and for molluscs which possess a limited capacity to biotransform contaminants.

Several authors (Veith et al. 1979; Bysshe 1982; Davies and Dobbs 1984; Spacie and Hamelink 1984; Connell 1992) reviewed these correlations obtained for the bioconcentration of different organo-chloro pesticides by different fresh water species and the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) which have the following general form:

$$(4) \quad \log BCF = a \log(K_{ow}) + b$$

Best correlations are obtained with persistent compounds, mainly halogenated aromatic hydrocarbons and for species at low trophic level. The constant value a is generally close to unity, whereas the constant b value corresponds to the lipid content in the considered tissue (expressed in percent of the weight).

Similar equilibrium equations have been used to describe other exchange processes that occur at the interfaces which act on the distribution of hydrophobic substances in the various compartments of the environment. For example, the distribution of compounds, between water and sediment or suspended particular matter, is defined by the adsorption coefficient K_D ($K_D = C_{part}/C_W$) which depends on the chemical substance and its octanol-water partition coefficient and on the characteristics of the solid particles like granulometry and organic carbon content.

These examples emphasize the importance of the octanol-water partition coefficient which appears to be a key characteristic parameter to explain and to predict bioconcentration. They are the basis of the concept of fugacity and its use in environmental multimedia models (Mackay and Paterson 1981). These models are useful for the assessment of the distribution of compounds within the different compartments of the environment: water column, biota, air, sediment or soil. This approach provides information on the distribution of chemical substances at equilibrium.

The bioaccumulation of organic compounds primarily depends on the nature of the compounds. Among the main characteristics acting on bioaccumulation by aquatic organisms, we must consider their presence in the surrounding waters and their bioavailability, their hydrophobicity or affinity for lipid-rich tissues, their persistence or their reduced capacity to be transformed metabolically.

The main chemical factors which govern bioaccumulation have been summarized by Connell (1992) (Table 1). These specifications act both on the fate of the substances in the abiotic environment and consequently on their availability and their capacity to be bioaccumulated.

Table 1. General physicochemical characteristics of organic compounds which exhibit bioaccumulation (After Connell 1992).

Characteristic	Features giving bioaccumulation
Chemical structure	High capacity: high proportion of C-C (aliphatic), C-H and C-halogen bonds. Limited capacity: low proportion of the bonds above with the presence of variety of functional groups.
Molecular weight	>100 Da giving a maximum capacity at about 350 Da, then declining to very low capacity at about 600 Da
Molecular dimensions	Cross section width <9.5Å, molecular surface area between 20 and 460Å ² , molecular volume between 260 and 760Å ³ .
Stability	Resistance to degradation reflected in soil persistence in the order of years.
Log K _{ow}	>2 giving a maximum capacity of about 4-6 and a decline to very low capacity at about 10-12.
Water solubility	<18 giving a maximum at about 0.002 mole.dm ⁻³ with declining capacity of lower values.
Degree of ionization	Very low.

The molecular weight and dimensions are directly related to the chemical structure of the compounds. These features determine the basic physicochemical properties and hence the fate of the compounds in the environment. The octanol-water partition coefficient of the substances, or inversely their water solubility, and the vapour pressure are useful parameters to describe the fate of the compounds.

Obviously, bioconcentration, and consequently bioaccumulation, may occur when compounds are present in the water column in a way that favors their uptake by aquatic organisms. Generally fish and most other aquatic species take up contaminants from water when chemicals are present in the truly dissolved phase; contaminants are more bioavailable when present in the dissolved phase. This means that bioconcentration occurs if the compounds are present in their dissolved form for long enough. Of course, volatile compounds which are rapidly removed from the water column by evaporation fall into the category of contaminants which are not bioconcentrated.

At the other end of the volatility range, there are compounds which possess heavier molecular masses, larger dimensions and an apolar character. These very stable compounds are nevertheless not bioconcentrated due to their stronger adsorption to solids. In environmental conditions, such compounds which possess very high octanol-water partition coefficients, are readily adsorbed onto suspended particulate material and consequently escape the dissolved phase. The adsorption to solid particles is also favored by the high

organic content of these particles and thus plays against bioconcentration and bioaccumulation by (other) biota. The addition of organic rich or carbon rich material is supposed to reduce the transfer of contaminants from contaminated sediments to bottom fauna. Special attention, will be given to the adsorption of contaminants onto phytoplanktonic cells and other minute species, which limits the presence of compounds in the dissolved phase. Therefore this process contributes to the entrance of the chemical substances into biota; this process will be discussed later when dealing with biological aspects of bioaccumulation.

The size and more generally the stereo-chemistry of the molecule are other factors that may limit bioconcentration. In a group of related compounds, an increase of the number of substituents on the molecule also means a higher K_{ow} and consequently a higher bioconcentration potential. However, in spite of higher octanol-water partition coefficients such compounds are less bioconcentrated than expected, which might be probably due to the size of the molecule and to its steric hindrance that limit their mobility across biological membranes and their transport within organisms.

The presence of chemical substances in the water compartment is also related to their resistance to any degradation process. The more the molecule is chemically unreactive, the longer it will stay in solution and will be potentially more easily bioconcentrated. On the other hand, it is generally accepted that dissolved compounds are more easily degraded by chemical or biological processes. Here again, a lower solubility favors bioaccumulation, as it prevents rapid degradation. This means that the simplest molecules, which do not possess any reactive functional groups, are potentially bioconcentrated compounds. In these groups the hydrocarbons and the organo-halogenated hydrocarbons are the most typical examples of bioconcentrated compounds which then might be bioaccumulated.

The presence of a polar group in the molecule limits bioconcentration. Apart from the fact that polar groups enhance the degradability of the compound, the presence of such functional groups on the molecule greatly reduces their affinity for lipid-rich tissues. For similar reasons, ionisable compounds are hardly or not at all bioconcentrated. For these compounds, the equilibrium between the two forms, dissociated and un-dissociated, decreases the possibility of bioconcentration.

In summary, bioconcentration and hence bioaccumulation depend on several chemical characteristics of the compounds. A primary condition for bioconcentration is the presence of the contaminant in the proper form, usually in the dissolved phase, for a sufficient period of time. Accordingly, bioconcentration and bioaccumulation of volatile compounds or conversely that of very hydrophobic compounds which show a stronger affinity for solid material are expected to be limited. Characteristics related to the structure of the molecule such as its size or the presence of functional groups are also believed to have an effect on bioconcentration.

Concerning bioaccumulation, the concentrations in biota at equilibrium are calculated from the concentration in water and from the known or estimated octanol-water partition coefficients using the more appropriate evaluation of BCF from empirical relationships. With this thermodynamic approach, neither the rates of these passive exchanges nor the importance of the main biological functions which for any animal act on the extent and kinetics of these exchanges.

2.3. Bioconcentration and bioaccumulation: the importance of biological functions.

Bioaccumulation, the accumulation from both food and water means that bioconcentration has previously occurred at lower trophic level and that food is contaminated. Biological factors are of great concern for bioaccumulation: obviously the rate and the extent of bioaccumulation represent a dynamic process which depends on physicochemical characteristics discussed above for bioconcentration, and moreover on the rate of the exchanges as well as the efficiency of biological functions which contribute to the enrichment of contaminants in biota. Many very common observations, such as the presence of contaminants in biota, the increase of concentrations with age or their increase up the food chain, implicitly establish a link between the accumulation of compounds and biological

processes. Table 2 summarizes the main biological processes acting on bioaccumulation either on the increase or the decrease of concentrations within organisms.

Table .2 Main biological processes acting on bioaccumulation

FACTORS THAT INCREASE BIOACCUMULATION			
Uptake from water			
Direct absorption	Diffusion	Passive processes	
		more important for small sized species	
	Adsorption	more important for low trophic level species	
	Respiration	Active process	Respiration rate
		O ₂ consumption	Assimilation coefficient
Dietary uptake			
	Food	Increasing importance for higher consumers	Feeding rate Diet composition
	Sediment	Increasing importance for more hydrophobic compounds	Assimilation coefficient, Lipid content
FACTORS THAT DECREASE BIOACCUMULATION			
Excretion			
	via faeces	Faster for relatively soluble compounds	Excretion rate
	via urine		Assimilation coefficient
Biotransformation			
	liver	persistent metabolites (ex: DDE) may be bioaccumulated	
		Presence of specific enzymes	Metabolism rate Metabolites Assimilation coefficient
Growth			
	Redistribution	Dilution within the body	Allometric relationships Lipid content
Reproduction			
	- source of contamination for the next generation (important for mammals)	Gonads maturation & spawning; Transfer <i>in utero</i> and via milk	GSI/RHI Seasonal variation Reproduction status

Unlike chemical factors, these various processes are very specific to each type of organism; they depend on the trophic levels of the organisms and are more or less subjected to variation according to ecological and environmental conditions like temperature. The latter factors can influence food requirements as well as the availability of prey.

2. 3. 1. The uptake of contaminants

Bioconcentration – Adsorption

The uptake of contaminants from water, or bioconcentration, represents the first and most important step that determines the behavior of chemicals in biota. The entrance of contaminants into the biological cycle is governed by the adsorption of contaminants onto solid inert particles or living material. This partition process is passive, rapid and surface dependent. As such, it becomes very important for smaller particles and organisms, which then constitute the food of higher trophic level organisms. Several authors (Harding 1986; Brown et al. 1982) have reviewed the dynamics of organic contaminants in planktonic species. The distribution of these contaminants between the water column and the phytoplanktonic cells or even the smallest zooplanktonic species may be related to the octanol-water partition coefficient and the lipid content in the material. Brown et al. (1982) have proposed such an experimental relation:

$$(5) \quad \log[\text{PCB}_{\text{phyto}}] = \log[\text{PCB}_{\text{water}}] + 0.46 \log K_{\text{OW}} + \log[\text{lip}] + 0.714$$

which enables the estimation of the PCB concentration in planktonic cells from their concentration in water and the lipid content of the plankton. This relation is very similar to those used for the calculation of contaminant concentrations in suspended particulate

matter. It seems very important to point out the rapidity of this partitioning process compared to most of the other biological processes leading to bioaccumulation.

Respiration

For aquatic animal species the uptake of contaminants occurs primarily during respiration. A large amount of water passes across gills where exchanges of oxygen and contaminants take place. Several studies have emphasized the role of respiration and consequently the importance of water as a major source of contamination. Bioconcentration is a rapid process which does not seem to be influenced by the structural characteristics of the compounds. In bioaccumulation models, the uptake of contaminants from water is currently related to the respiration rate of the animal and an assimilation coefficient. Temperature and dissolved oxygen that characterize the surrounding waters are environmental parameters that act indirectly on the extent of bioaccumulation.

Dietary uptake

The ingestion of contaminated food contributes to bioaccumulation. Whatever the type of food (living prey, suspended particulate material (SPM) or sediment), it is assumed that contamination has occurred by bioconcentration at a previous step according to the processes described above. Molluscs and other filter feeding organisms absorb chemicals by ingestion of SPM which carry contaminants. Sediment represents an important source of contamination for benthic species. For these organisms, uptake occurs from the interstitial water or from ingested particulate material. The PCB distribution in various benthic invertebrates shows that feeding behavior has a strong influence on the distribution of PCBs in these species. In filter-feeding molluscs, the low-chlorinated components are present at slightly higher concentrations than in other species, whereas in worms and crustaceans that feed on detritus highly chlorinated compounds become more frequent.

The relative importance of both sources of contamination, either water or food, is still frequently discussed. Bioconcentration remains very important in the case of organisms from lower trophic levels; its influence on bioaccumulation decreases towards upper trophic levels. The more the compounds are hydrophobic, the more dietary uptake becomes predominant over water as the source of contamination.

2. 3. 2. Processes limiting bioaccumulation

After being taken up in the gastro-intestinal tract, accumulated contaminants are subjected to several processes that contribute to a decrease of the accumulated concentration. They may be eliminated directly, with or without biotransformation, redistributed within the body, remobilized during reproduction and eventually transferred to the new generation.

Elimination and biotransformation

Direct elimination of the compounds may occur without any modification of their structure. This direct excretion of foreign compounds occurs via faeces and urine. On the basis of bioconcentration experiments, the excretion of contaminants is included in the clearance process which is slower than uptake. In the case of PCBs, the depuration rate is generally slower than their uptake rate and depends on the structure of the molecule: low-chlorinated soluble compounds are eliminated more rapidly. In bioaccumulation models, the term related to elimination is described by the assimilation coefficient which expresses the part of the contamination available in the prey that remains in the organism.

Biotransformation contributes to the reduction of contamination. This process is a part of the detoxifying mechanism that takes place in the liver or equivalent organ of an animal where parent contaminants are transformed via enzymatically-mediated reactions into more polar metabolites which are more easily excreted. However, some metabolites have been

found in the tissues of organisms and are then subjected to bioaccumulation, for example hydroxylated and methyl-sulfonated metabolites of PCBs. DDE is another well known example of a bioaccumulated compound. Incidentally, it can be noted that the bioconcentration concept does not apply to these compounds which are in theory absent from the water compartment. The identification of these metabolites, and moreover the kinetics of their formation, are still very difficult tasks as, in many case, one parent compound may lead to several derivatives at very much lower concentration in biological tissues. Several derivatives of PBDEs fall also in this category of bioaccumulated metabolites.

In the case of PCBs, the structural requirements for these biotransformation reactions have been briefly noted above. The biotransformation reactions depend on the capacity of organisms to metabolize contaminants: generally vertebrates are more efficient than invertebrates. Observations of the PCB accumulation patterns in organisms from various trophic levels have revealed a capacity of transformation, including some invertebrates at low trophic level. This capacity which is very low or absent in molluscs, increases in organisms like fish and decapod crustaceans to other top predators like sea birds or marine mammals.

Biotransformation reactions are controlled by structural conditions like the relative position of the substitutions in the molecule. Stereochemistry is an important feature that might act on the enzymatic processes leading to formation of derivatives, thus acting directly on bioaccumulation, biomagnification and also on biological activities. The coplanarity of the molecule seems to be an important factor. Studies have pointed out the optically selective character of biotransformation reactions of certain contaminants like alpha hexachloro-cyclohexane (α -HCH) and also a few optically active PCB congeners (Hühnerfuss et al. 1993, Hühnerfuss et al. 1995). These biotransformation reactions differ from most of chemical degradation reactions which in contrast are not selective. Consequently a different enantiomer enrichment might occur in organisms and in the food web and this chemical signal might be used to decipher a possible effect of trophic relation on the distribution of contaminants in organisms.

Growth and tissue distribution

Parent non-metabolized contaminants, and any persistent metabolites, are redistributed through the body. The more lipid-rich are the biological tissues, the more they are contaminated: the contaminants are stored in fatty reserves and may be remobilized according to energy requirements.

Growth is a function that obviously affects the concentration of contaminants within organisms. The variation of contamination with age seems to be similar to that of the growth curve with an apparently steady state reached at adulthood. In bioaccumulation models, growth is usually considered as dilution of the same amount of contaminant in a larger body.

Reproduction

For all organisms, reproductive function has a very marked effect on the distribution of contaminants. This process, well-known in mammals, has also been observed in other vertebrates and invertebrates. In fish, sexual maturity creates new energy requirements which are satisfied by the remobilization of fatty reserves. Lipids and the associated hydrophobic contaminants are used for the formation of eggs. During spawning, a substantial portion of accumulated contaminants may be rapidly eliminated from the body and delivered into millions of eggs.

For marine mammals, contaminants which are stored mainly in blubber, are transferred to the foetus and, once born, to the young animal which feeds on its mother's milk. Obviously, for marine mammals, if reproduction, including gestation and particularly lactation, is an important factor that reduces the contamination in the mother's body, this same process also contributes to the contamination of the offspring until it can feed alone.

2. 4. The dynamic approach of bioaccumulation

The above presentation of the various chemical and biological factors that act together on bioconcentration and bioaccumulation might give rise to a complex picture of the situation. Bioaccumulation models have been proposed in different attempts to produce a simple description of the interactions of these various counteracting processes. In such models, for instance those of Norstrom et al. (1976), Thomann and Connolly (1984), Connolly (1991) and Loizeau et al. (2001 a, 2001 b), the basic equation of bioaccumulation establishes a mass balance of contaminants within an organism: the inputs from water and from food equal their output due to the elimination, transformation of compounds and their redistribution within the body. This equation can be written as follows:

$$(6) \quad dC_i/dt = R_i \cdot a_{iw} \cdot C_w + \sum_{ij} F_{ij} \cdot P_{ij} \cdot a_{ij} \cdot C_j - (E_i + G_i + \text{Rep.}i + \text{Metab.}i) C_i$$

where C_w , C_i and C_j are respectively the concentrations of the bioaccumulated contaminant in water, in the organism and in its prey; R_i , F_i , E_i and G_i , Repi and Metabi are respectively the rate of respiration, feeding, elimination, growth, reproduction and metabolization of the organism i ; P_{ij} represents the contribution of the various prey j to the diet of i whereas a_{iw} and a_{ij} are the uptake efficiency terms for the component by the organism i when it is absorbed from the water or from the prey j .

This equation reflects that the inputs of contaminants occur from water, probably during respiration, and from feeding on contaminated preys. Several processes contribute to a decrease of contaminant concentration in biota such as growth, which can be considered as dilution, the excretion of compounds, their biotransformation, their redistribution within the organism and their transfer to the next generation during reproduction.

In this equation **(6)**, the dietary uptake of contaminants may become quite complicated when several types of prey from different trophic levels are considered; that is the case for biomagnification. The importance of biomagnification has been discussed elsewhere (Gray 2002): only a few groups of contaminants are biomagnified in food webs which means that their concentration in biological tissue increases from one trophic level to the next upper one. Biomagnification occurs when the ratio of lipid normalized concentrations of contaminants in predator to that in prey is greater than unity.

If only one source of food is considered, which is sufficient to discuss the biological aspects acting on bioaccumulation, equation **(6)** becomes simpler:

$$(7) \quad dC_i/dt = R_i \cdot a_{iw} \cdot C_w + F_i \cdot a_i F \cdot C_F - (E_i + G_i + \text{Rep.}i + \text{Metab.}i) C_i$$

where F represents the feeding rate without any precision on the type of food.

Equations **(6 and 7)**, which are very similar to the equation **(2)**, clearly show that the efficiency of the processes are determined by physiological functions such as respiration rate, feeding rate, biotransformation capability, reproduction, etc... Then, if in equations **(6 and 7)** the inputs of contaminants are restricted only to the water, the equation **(8)** looks like that **(2)** describing bioconcentration.

$$(8) \quad dC_i/dt = R_i \cdot a_{iw} \cdot C_w - (E_i + G_i) C_i$$

In equilibrium conditions, the concentration in the organism remains constant; by comparison of equation (8) with (2), uptake is related to respiration only, whereas the elimination rate depends on several different elimination processes including excretion, biotransformation, and reproduction.

3. Compounds that are potentially bioaccumulated

Most of the commonly studied compounds possess octanol-water partition coefficients in the range 10⁴-10⁹, which demonstrate their capacity to be bioconcentrated and thus, depending on their persistency, to be bioaccumulated and biomagnified in food webs. The maximum bioaccumulation potential has been observed for compounds with log K_{ow} between 5.5 and 7.5. Octanol water partition coefficients (log K_{ow}) have been published for PCBs (Rapaport and Eisenreich 1984; Hansen et al. 1999), for PAHs (Güsten et al.1991), for PCDDs/Fs (Govers and Krop 1998,) and for PBDEs (Braekevelt et al. 2003)), that show that these organic contaminants are prone to be bioconcentrated and bioaccumulated. K_{ow}

determination is not always easy and some values may be very uncertain: a systematic literature review would report an uncertainty of about 0.5 log unit on log K_{ow} which would indicate that there is a need for careful use of these coefficients and moreover on the extensive use of empirical correlations between BCF and K_{ow} .

3.1. PCBs

Polychlorinated biphenyls are generally considered as the best examples of contaminants that bioaccumulate. They are widely distributed in all compartments of the environment all over the world. In spite of their presence at a very low level in oceanic waters, typically at the $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ level for individual components (Schulz et al., 1988), the highest concentrations have been determined in top predators. Concentrations at the 1-100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ were determined in the fatty tissues of marine mammals (Boon et al. 1997) which corresponds to an overall bioaccumulation factor of about 10^8 . Much information exists on PCB contamination in biota.

The interest of PCBs in bioaccumulation studies is related to the fact that they belong to the same group of theoretically 209 different congeners with varying physicochemical properties depending on the number and position of the chlorine atoms in the molecule. These features act directly on their octanol-water partition coefficient, and consequently on their bioavailability, their capacity to be bioconcentrated and biomagnified as well as their biological effects on higher consumers.

The analysis of PCBs in environmental samples and in biota has been reviewed (Muir and Sverko 2006). The current analytical methodology, based on appropriate extraction and clean up procedures followed by GC-ECD or GC-MS (low resolution) determination, allows the selective measurement of single congeners at very low levels in biological tissue, typically in the 0.1-1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ range, at least in the case of indicator-PCBs. At this point, it is worth mentioning the differences between indicator- PCBs and dioxin-like PCBs. Marker or Indicator-PCBs are the 7 congeners currently measured in monitoring programs by the commonly used analytical methodology (GC-ECD). These PCB congeners, CB28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 according to the usual PCB designation, are predominant compounds both in formerly used technical mixtures and in environmental samples. The DL-PCBs are non ortho-substituted (CB 77, 81, 126, 169) and mono-ortho substituted congeners (CB105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189) which, due to the position of the chlorine atom, may reach a coplanar configuration and are structurally related to 2378-TCDD and possess the same toxicological properties as the 17 other 2378 -substitutes PCDD/Fs. For these reasons, Toxicity Equivalent Factors were given to DL-PCBs in the same way as for other 2378-substituted PCDD and PCDF congeners (van den Berg et al., 1998; 2006). DL-PCBs are present in the environment at much lower levels than Indicator- PCBs, except CB118 which belongs to both groups. As an example, CB169 concentrations in fish and molluscs (2-2000 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ wet weight) are about three orders of magnitude lower than those of CB153 (1-100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w.w.). Like dioxins, their analysis requires high resolution mass spectrometry - gas chromatography, and is much more expensive than those of Indicator-PCBs which partly explains the more limited information available on DL-PCBs. However, recent information shows that in molluscs and fish from the Baie de Seine DL-PCBs contribute 60-70% of the total TEQ, the toxic equivalent quantity corresponding to DL-PCBs and PCDDs/Fs (Abarnou and Duchemin 2008).

Bivalve molluscs have been very commonly used in pollution monitoring programs. Typical PCB concentrations found in mussels sampled along the French shoreline vary over quite a large range; for CB153, one of the main congeners in environmental matrices which is refractory to degradation (22'44'55' substitution scheme) and representative of those biomagnified, the concentrations vary from 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in the flesh of mussels from Northern Brittany to about 100-1500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in similar samples from the Seine estuary. Very variable concentrations have also been reported in fish, and more especially flatfish that are more or less sedentary, feed on benthic species and are presumably more contaminated than other pelagic species. Due to the persistence of PCBs long living species are particularly exposed to such man-made chemicals.

PCB distributions in organisms, or PCB accumulation patterns, are subjected to important modifications according to the position of the animal in the food web (Muir et al. 1988). Discrepancies from the expected linear relationship between BCF and K_{ow} correlations have been also observed: the correlations are better described by a polynomial regression including a maximum bioconcentration potential for certain K_{ows} and then a decrease of bioconcentration for elevated K_{ows} .

The uptake of PCBs from water follows rapid kinetics independently of the characteristics of the compounds. Lower BCF values were observed for low-chlorinated CBs (< 4 Cl / molecule) which is explained by a more rapid elimination. On the other hand, the reduction of bioconcentration potential for highly chlorinated compounds is due to their higher hydrophobicity that decreases their bioavailability because of more pronounced adsorption onto solid material. Moreover, the steric hindrance due to the increase of chlorine substitution, particularly in the ortho position, may partly reduce their passage through biological membranes and consequently limit the bioaccumulation of larger molecules.

In the PCB group, which is considered as a very persistent group of contaminants, several components might have disappeared depending on the species of concern. Certain structural requirements are needed to allow biotransformation of CBs: these conditions are related to the presence of two vicinal H atoms in the biphenyl molecule. This means that, depending on the number of unsubstituted pairs in o-m or in m-p positions, the compounds will be partially biotransformed (Kanan et al. 1995; Boon et al. 1997; Sijm et al. 1996). On the other hand, compounds which have similar K_{ow} coefficients, such as CB101 and CB118 ($\log K_{ow} = 7.07$ and 7.12 respectively, Rapaport and Eisenreich, 1984) are differently bioaccumulated. Biotransformation is an important process that limits bioaccumulation (Sijm et al. 1997; Boon et al. 1997); this detoxifying mechanism facilitates the elimination of PCBs by formation of more soluble hydroxylated metabolites.

3.2. PAHs

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are widely distributed in the coastal marine environment. The major sources of PAHs are related to the transport and to use of fossil fuels (petrogenic hydrocarbons) and other combustion processes (pyrolytic hydrocarbons). Specific molecular ratios have been proposed to assess the sources of PAH contamination in the environment (Baumard et al. 1998). In spite of their presence in superficial sediments close to estuary and of their elevated K_{ow} , PAHs have not been systematically found at high levels in biota and more particularly in fish. These contaminants have been found in zooplankton (chapter 10, in this book), in mussels (RNO 2006; Minier et al. 2006; Abarnou and Duchemin 2008), and in sediment-dwelling worms. In mussels from the Seine estuary PAH concentrations (sum of 15 PAHs) are in the range $20-50 \mu\text{g.kg}^{-1}$ w.w; much lower levels, typically around $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ w.w., are found in similar samples from "clean areas". PAHs are virtually absent in fish muscle due to their rapid and efficient biotransformation. Several characteristics may partly limit the bioaccumulation of PAHs. In coastal marine waters the occurrence of these substances is related to local atmospheric inputs from many combustion processes like fuel or coal-fired power stations, solid waste incinerators, oil refineries, steel factories, motor car exhausts. The substances which are emitted by these activities are strongly associated with carbon rich solid particles (fly ashes are made of particles that contain graphite-like carbon, a planar adsorbent with a similar structure to that of PAHs, and consequently which possess strong affinity for this material) and are less bioavailable. The size and the planarity of the molecule are other factors that reduce their access and their transport into biological material.

Lastly, and probably more importantly, PAHs are rapidly biotransformed into more polar metabolites favoring their elimination: hydroxylated metabolites of PAHs have been found in the bile and the faeces of fish. Hydroxy-PAHs are commonly measured in the bile of aquatic organisms as biomarkers of any exposure to PAHs. In conclusion, PAHs are present in bivalves through ingestion of contaminated suspended particulate material but they are probably not biomagnified along food chains as a result of their limited availability and their rapid biotransformation. The presence of PAHs in the marine coastal environment is

therefore a problem as a result of their toxicological properties as several compounds possess mutagenic and carcinogenic activities.

3.3. PCBs and PAHs in estuarine foodwebs.

PCBs and PAHs were measured in plankton: these compounds have comparable octanol-water partition coefficients, (K_{ow} 10^3 to 10^7) and are assumed to enter the food chain in a similar way, by passive exchanges of contaminants from the water column onto the surface of phytoplanktonic cells; this step corresponds to bioconcentration.

In a study (Abarnou et al. 2002), performed in the eastern part of the Baie de Seine, plankton was collected by filtering surface water using successive plankton nets with decreasing mesh size (from 500 to 20 μm), enabling the separation of zooplankton from phytoplankton (<80 μm) and detritus. The results (Figure 6.1) show the presence of both PCBs and PAHs in the smaller size group mainly consisting of phytoplankton: the two classes of compounds are bioconcentrated by phytoplankton by adsorption processes. At higher trophic levels, mainly larger zooplanktonic species (copepods), PCBs are bioaccumulated whereas, on the opposite, PAH concentrations decrease as soon as animals are concerned; PAHs are very rapidly biotransformed even by the smallest zooplanktonic species.

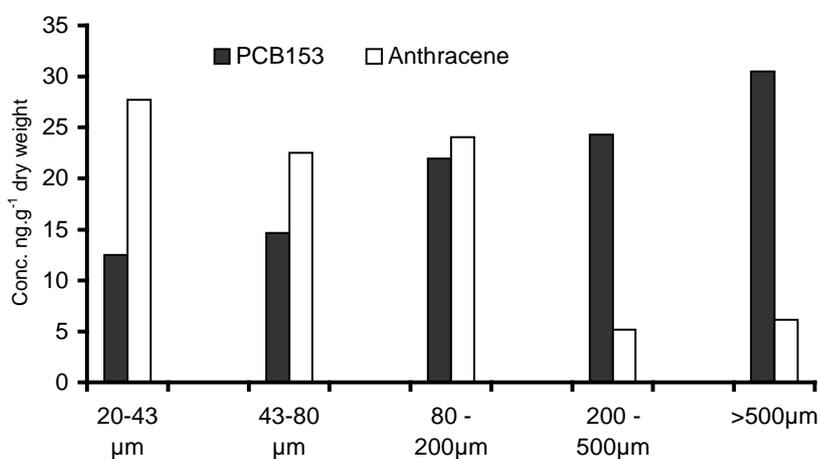


Figure 1 PCBs (PCB153) and PAHs (anthracene) in plankton.

These two groups of compounds were analyzed in the flounder (*Platichthys flesus*) and sea bass (*Dicentrarchus labrax*) foodwebs in the estuary, within the research project Seine Aval (Abarnou et al. 2000). PCBs are bioaccumulated from phytoplankton to higher trophic levels whereas, in contrast, PAHs enter the food chain and are rapidly biotransformed depending on their structure as well as the metabolising capacity of the various species.

In Figure 6.2, the apparent biomagnification factors are estimated relatively to the contamination in phytoplankton, the basis of the trophic web. It facilitates comparisons of the fate of compounds between trophic levels and shows the biomagnification of PCBs by a factor of 1 to 15 approximately and in contrast the very rapid biotransformation of PAHs by estuarine species ($\text{BF} \ll 1$). PCBs are well known to behave more or less altogether in the same manner; little difference appears for example for PCB77 and PCB110 which are partially biotransformed by shrimp. In the case of PAHs, all compounds present the same general behaviour but biotransformation depends importantly on their chemical structure and on the species capacity to biotransform PAHs.

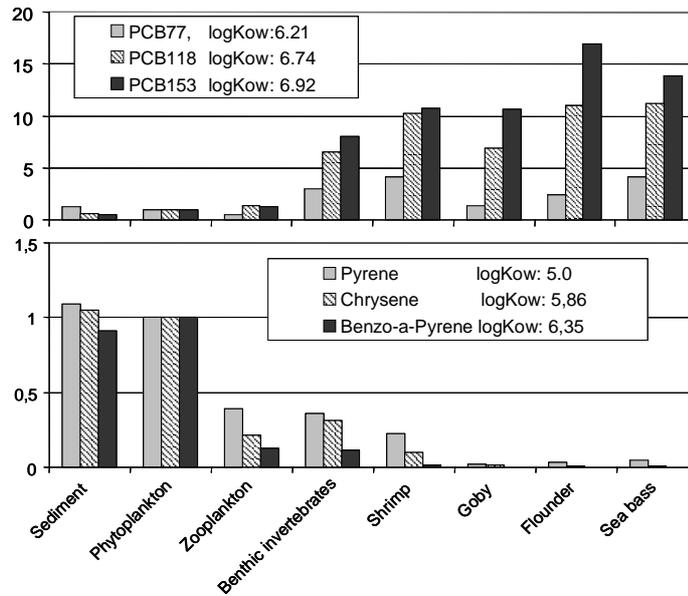


Figure.2 Apparent biomagnification factors in the sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and flounder (*Platichthys flesus*) foodwebs from the Seine estuary. (BF = concentration in organisms / concentration in phytoplankton) for a few PCBs and PAHs. The species are, benthic invertebrates including molluscs (*Abra alba*, *Ensis ensis*); ophiuroids (*Acrocrida brachiata*); worms (*Owenia fusiformis*, *Pectinaria koreni*), natantian crustaceans (shrimp: *Crangon crangon*), fish goby (*Pomatoschistus microps*)

The importance of chemical structure on the trophic transport of chemical substances is demonstrated by comparing the behavior of PCBs and PAHs to that of PCB153 which is the main PCB congener in all organisms and which is very hydrophobic and persistent. It is thus a typical example of a biomagnified contaminant. A trophic transport index (TTI) is proposed:

$$(9) \quad TTI = (X_{\text{predator}} / CB153_{\text{predator}}) / (X_{\text{prey}} / CB153_{\text{prey}})$$

The comparison is proposed for PCBs and PAHs in the case of mussels and seabass, leading to different TTI according to the capacity of these species to biotransform contaminants (Fig.6.3). In both cases, phytoplankton is the original food organism at the base of the food chain. Mussels receive and accumulate contaminants directly from phytoplankton, while the sea bass receives compounds which have been biotransformed or bioaccumulated earlier in lower trophic levels. This representation highlights the well-known bioaccumulation of PCBs with a TTI around one or even higher (PCB194), and the biotransformation of PAHs, very low in mussels but much more efficient in seabass with indices lower than 0.01 (99% of the accumulated contaminant is biotransformed).

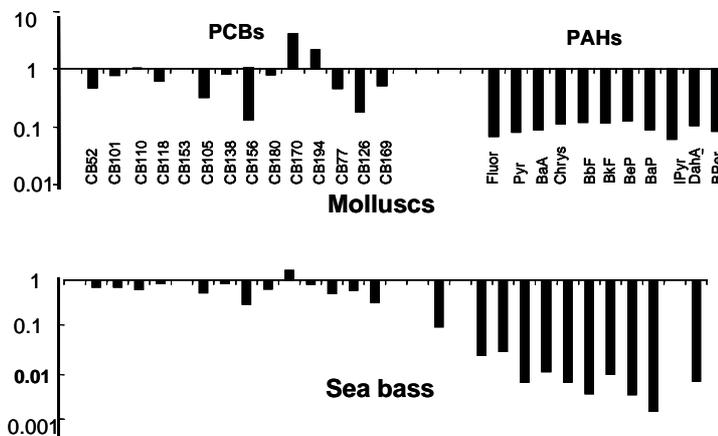


Figure3: Trophic transport indices of PCBs and PAHs in two very simplified food chains (phytoplankton to filter feeding molluscs, and phytoplankton to sea bass).

3.4. PBDEs

Poly bromo diphenyl-ethers constitute a large family of environmental contaminants that have been found and studied relatively recently. PBDEs and PCBs possess several similarities: their chemical structure, a common nomenclature, their widespread occurrence in the global environment. In the PBDE molecule, the two phenyl rings are linked by an oxygen atom (diphenyl ether) and substituted by one to ten bromine atoms leading to 209 theoretically congeners. Technical mixtures of various bromination levels (penta, octa, and deca- brominated products) were used as fire retardants in electronic equipment, and textile materials. The decabromo technical mixture is presently the only one still produced after the banning of lower brominated products in 2001.

Concentrations of PBDEs are present at the $\mu\text{g.kg}^{-1}$ level in most organisms, approximately 100-1000 lower than PCB concentrations. PBDEs are known to be endocrine disruptors. However the main concern of their omnipresence in the environment is the rapid increase of the contamination over recent years. As an example, during the past 2 to 30 years, PBDE concentrations in human milk doubled every five years in Sweden (Noren and Meironyte 2000) and later confirmed in the U.S. (Hites 2004). However, retrospective analyses of banked samples of guillemot eggs in Sweden (Sellstrom et al. 2003) or of mussels in France (Johansson et al. 2006) have demonstrated a stability and even a possible decrease of PBDE contamination since the mid 1980s.

Conversely data on the environmental levels in the marine environment have greatly improved recently. A few results for estuarine organisms are given in Table 3 together with data from supposed clean areas.

Most of the results on PBDEs from the Seine estuary are around 1 ng.g^{-1} wet weight in mussels and around $1-3 \text{ ng.g}^{-1}$ in fishes, which is about 50-100 times less than PCB contamination in similar samples. It seems that PBDEs are mostly transported by SPM into coastal waters, and this contaminated particulate material becomes the contamination source for filter-feeders like bivalves. Comparing the distribution of these two groups of contaminants in the Bay of Seine, on the basis of the PCB/PBDE ratios found in mussels from Villerville close to the estuary and in those from Montfarville-Le Moulard (NW Bay of Seine, Pointe de Barfleur), it seems that PBDEs have more diffuse origins than PCBs.

Looking at the relative distributions of PBDE congeners in biota, much fewer compounds are observed in the case of brominated contaminants compared to PCBs. BDE47, a tetrabrominated compound, is by far the main compound and it represents approximately 50-60% of the sum of the measured congeners in mussels and 50-80% of this sum in fish. As the decabromo technical mixture is the main source of contamination it would mean that the PBDE contamination results from debromination processes of highly brominated compounds and that these biotransformation processes are still active within the food web. These degradation processes leading to the formation of BDE47 may also change the relative importance of intermediary congeners BDE99 and BDE100 found in biota when considering the relative importance of these two compounds in mussels and fish.

Table 3 PBDE contamination levels in estuarine organisms

		BDE47 ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ w.w.)	S PBDE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ w.w.)	Reference
Molluscs				
	Villerville (2001-2004) Seine estuary	0,04 - 0,36	0.075 - 0.710	Res Prog. Seine Aval
	Le Moulard (2001-2004) W-Bay of Seine	0,07 - 0,1	0,13 - 0.18	
	Mussels (<i>Mytilus edulis</i>)	Villerville (1981-2003) Retrospective analyses	0.35 - 2	1 - 5-
	Villerville Bay of Seine	0.40 - 0.60 0.08 - 0.11	0.8 - 1.1 0.15 - 0.20	Abarnou and Duchemin, 2008
	West Cotentin peninsula	0.07 - 0.11	0.12 - 0.22	
	Mussels (<i>Mytilus edulis</i>)	Scheldt & Ems estuaries, Wadden Sea, Rotterdam Harbour, 1999	0.18 - 0.86	
<i>Mytilus californicus</i>	San Francisco Bay	1,8-5,5 (3,1)	2,7 - 9,4 (4,7)	
Crustaceans (concentrations in claw meat)				
Spider crab <i>Maja brachydactyla</i>	Bay of de Seine (Octeville)	0,020	0,032	
	Western Brittany (Roscoff, Le Conquet, Le Guilvinec)	0,004- 0,014	0,008 - 0,24	
Crab <i>Cancer pagurus</i>	Baie de Seine (Octeville) Ouest Cotentin (Granville)	0,017 0,011	0,031 0,021	Bodin et al., 2007
	Ouest Bretagne (Roscoff, Le Conquet, Le Guilvinec)	0,04	0,007	
Flatfishes (concentration in muscle tissues)				
Dab <i>Limanda limanda</i>	Scheldt estuary Southern North Sea		0.13 0,03 - 0,08	
Plaice <i>Pleuronectes platessa</i>	Scheldt estuary Southern North Sea		1,2 0,1 - 0,19	Vorspoels et al., 2003
Sole <i>Solea solea</i>	Estuaire Escaut Sud mer du Nord		0,016 - 1,4 0,016 - 0,15	
Flounder <i>Platichthys flesus</i>	Seine Ster (Southern Brittany) Loire Gironde		3,4 +-2,6 0,6 0,8+-0.4 2+-1,2	Tapie, 2006
Sole <i>Solea solea</i>	Eastern Bay of Seine Western Bay of Seine	0.20 - 0.35 0.02 - 0.05	0.41 - 0.70 0.04 - 0.1	Abarnou and Duchemin, 2008
Plaice <i>Pleuronectes platessa</i>	Eastern Bay of Seine Western Bay of Seine	0.14 - 0.92 0.04 - 0.1	0.23 - 1.35 0.05 - 0.15	

Because of this structural similarity with PCBs, the potential of PBDEs to be biomagnified is of great concern, as already highlighted by measurements in mammals and other top predators. Their presence and fate in food webs were investigated in two major French estuaries, that of the rivers Loire and Seine (Bragigand et al. 2006). BDE 47 was the predominant PBDE congener, measured in all samples to be approximately 50-70% of the sum of the measured components (PBDE28, 47, 99, 100, 153, 154). About 3-5 times higher levels were found in species collected from the Seine than from the Loire estuary, in agreement with the more important urbanisation and industrial activities of the Seine basin. These main results (Table 4) also show the biomagnification of PBDEs in the estuarine food web in relation with the trophic level of each organism and their lipid content.

Table 4 PBDEs in estuarine foodwebs (PBDE47, ng.g⁻¹ wet weight)

Organisms	Trophic levels	Loire estuary		Seine estuary	
		Lipids % w.w.	PBDE47* ng.g ⁻¹ w. w.	Lipids % w.w.	PBDE47* ng.g ⁻¹ w. w.
Bivalves	Primary				
<i>Scrobicularia plana</i>	consumers	0.35	0.01–0.03 (0.01)	0.44	0.01–0.06 (0.02)
Worms	Omnivores				
<i>Nereis diversicolor</i>		1.01	0.03–0.07 (0.05)	1.05	0.08–0.12 (0.1)
Shrimps	" " "				
<i>Crangon crangon</i>		0.72	0.10–0.16 (0.13)		
<i>Palaemon elegans</i>		0.44	0.10–0.30 (0.16)		
<i>Palaemon serratus</i>		0.32	0.08–0.25 (0.15)		
Sole	" " "				
<i>Solea solea</i>		0.58	0.09–0.39 (0.28)		
Flounder	" " "	0.62	0.06–0.5 (0.15)	0.60	0.42–4.15 (0.61)
<i>Platichthys flesus</i>					
Eel	Super-	29.2	0.13–0.57 (0.31)	8.0	2.67–7.84 (3.37)
<i>Anguilla anguilla</i>	carnivores				

3.5. PCDDs and PCDFs.

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs), commonly referred to as dioxins, are among the most toxic compounds present in the environment. Based on their chemical properties, these compounds are potentially accumulated by aquatic organisms. They come mainly from combustion processes and from chemical industry using chlorination processes. PCDFs are unwanted by-products synthesized during the production of the formerly used PCB technical mixtures. Limited information exists on the presence of these compounds in marine biota mainly due to high analysis costs. Moreover, most of the existing data are restricted to the seventeen 2,3,7,8 - substituted congeners, those having the highest toxicity properties. According to this approach, PCDD/F concentrations are commonly expressed in TEQ, Toxic Equivalent Quantities (van den Berg et al. 1998; 2006)

In most cases, TEQ are always lower than 2 pg.g⁻¹ w. w., below 4 pg.g⁻¹ w. w., the maximum level for dioxins (PCDD/Fs) in fish and fishery products according to European regulations (Commission Reg, 2006) and higher concentrations may be found in mussels from estuarine areas. PCDD/F contamination decreases in the Baie de Seine and fish are generally not contaminated at risk levels. Dioxins behave intermediately between PCBs and PAHs: some of the PCDD/F congeners are partly biotransformed. PCDFs generally appear to be more persistent than PCDD. These biotransformation reactions are species-dependent and lead to a distribution of PCDD/F in fish which differs from that observed in bivalves which possess a very low capacity to metabolize organic contaminants. PCDD/F concentrations are referred in TEQ. Therefore it is worth noting that in estuarine organisms, and due to the great influence of anthropogenic activities in such areas, the contribution of DL-PCBs to the Total TEQ is important and exceeds by a factor 3-5 that of dioxins.

4. Bioaccumulation models

As already noted, bioaccumulation results from various interacting mechanisms which depend on the characteristics of the compounds and on biological factors. Various attempts have been made to model bioaccumulation in order to describe and possibly to predict the fate of organic contaminants in food webs. The use of BCF and its prediction from a BCF-K_{ow} correlation is a basic and very efficient tool to determine the bioaccumulation of a substance. Multi-media models are based on the physicochemical properties of the compounds allowing the prediction of the distribution of chemicals in the various environmental compartments

(air, water sediment or biota). More sophisticated and integrated models, reviewed by Koelmans et al., 2001), have been built in order to take into account the interactions between primary production and bioaccumulation.

Statistical models have been also proposed to interpret the contaminant concentrations measured in biota and their relation with explanatory factors. In estuarine ecosystems Bragigand (2005) has followed such an approach to compare the distribution of PBDEs in two estuarine food chains from the Loire and Seine estuaries. Accordingly, lipid content is the main factor acting on the bioaccumulation of PBDE47.

In the Seine estuary, food web bioaccumulation models have been built to describe the fate of PCBs in the sea bass food chain (Loizeau et al., 2001a., 2001b.). Following earlier similar approaches (Norstrom et al. 1976; Thomann and Connolly 1984; Connolly, 1991) the contaminant-sea bass model is based on the bioaccumulation equation (6) described above. In this bioenergetic model the uptake and clearance of contaminants rely upon trophic relations and on the biological functions specific to each organism that constitutes the sea bass food chain. Thus the structure of the food web and its functioning are key points of these models. In the case of the sea bass from the Seine estuary, this information was mainly obtained from the investigations of stomach contents. Recently, the use of the C and N isotopic signatures has allowed the allocation of a precise trophic level to each organism. Bodin et al. (2007) have used the enrichment of the heavier stable N-15 isotope to trace the biomagnification of PCBs in the spider crab food web from differently contaminated coastal sites. However, informations on the nature of the prey and on feeding rate are essential when setting bioaccumulation models. The same holds true for all other biological functions, respiration, growth, elimination, metabolism acting on bioaccumulation. These functions are described by empirical numerical equations found in the literature; obviously these equations are very specific and cannot be generalized to any other organisms. (Loizeau et al., 2001a., 2001b). PCBs are entered into the model in the terms corresponding to respiration and to feeding. The first step in the food chain remains the association between contaminants and suspended material, described by empirical equations using octanol-water partition coefficient K_{ow} which is still the major descriptor of bioaccumulation.

Once the model has been set up, it has been validated at the stationary state by PCB measurements in sea bass and its different prey. The model has also demonstrated the importance of dietary intake in the contamination of higher predators particularly in the case of highly chlorinated congeners. In further versions, the dynamic model also takes into account growth, and hence it also differentiates males from females and demonstrates reproduction to be a decontamination process in the case of older female fish. Coupling this type of bioaccumulation model with hydrobiological ones appears a very promising tool to understand the distribution of contaminants in estuaries, particularly if these models could take into account the distribution of suspended matter and of phytoplankton, which might become complex in estuaries where environmental conditions are continuously changing. Results obtained by the models also depend on the appropriate definition of assimilation coefficients of contaminants which are taken up either from the water through respiration or from the food. These parameters could be determined by successive readjustments or, better, from bioaccumulation experiments which are however very time consuming.

Simplified approaches are needed to evaluate exposure to contaminants in estuarine food chains. The GEMCO model (Le Gall et al., 2003) is a degraded version of the food web model which considers simplified food chains and which aims to evaluate the transport, the fate and the impact of contaminants in estuaries. Bragigand (2005) used this model in the case of PBDEs and observed a good agreement between measured concentrations with those calculated by the model. When models do not take into account the biotransformation of contaminants, the calculated concentrations greatly exceed the real measured concentrations and thus lead to a situation considered as the worst case. An empirical approach to more realistic conditions was used in the Gemco model: the concentrations of contaminants were firstly calculated in the same manner as for persistent contaminants (i.e. PCBs) and these over-estimated values were then corrected by a biotransformation coefficient deduced from experimental studies. In these studies the accumulation of partially metabolized PCB congener was compared to that of PCB153 and BaP (Benzo a Pyrene), respectively the

reference compounds of bioaccumulated or biotransformed contaminants. This attention to biotransformation should be encouraged if we seek more precise models that could predict the behaviour of partially metabolizable compounds and would correspond as much as possible to real conditions.

5. Conclusions

Estuaries might be exposed to many chemical wastes from various activities located in the basin drained. A multitude of different potentially toxic substances of various nature and origin might reach the marine coastal zone and enter food chains up to higher consumers and thus might create a risk to aquatic life, to the quality of the environment and to human health. PBTs (Bioaccumulative Persistent and Toxic compounds) are of particular great environmental and health concern, and therefore should be measured; their distribution and fate in estuarine ecosystems should be better known and their risks should be adequately assessed and minimized.

Several persistent and bioaccumulative contaminants, such as PCBs, PAHs and other POPs, are regularly measured within the frame of pollution monitoring and in food safety control programs. From the environmental point of view, the situation has greatly improved in Europe and in other developed countries over the last two to three decades: decreasing trends have been observed for many monitored substances as results of a general public awareness and of appropriate regulations on chemicals which mean that the chemical contamination of our environment can be efficiently managed and reduced. However marine coastal and estuarine zones are still at risk because of historical contamination by very persistent compounds, such as PCBs in the Seine estuary, and also because of the potential presence of new emerging substances downstream in rivers that drain large inhabited and industrialized areas.

The presence of organic contaminants in estuarine food chain represents a very important question concerning food safety. Fish and shellfish (crustaceans and molluscs) contribute importantly to human exposure to contaminants; the role of seafood in dietary intake might be larger for certain sub-populations such as fishermen. In the context of this chapter, human beings are the higher consumers of the estuarine food web. An estimation of human exposure to contaminants is commonly obtained from concentrations measured in food and from the daily food intake. Then the estimated dietary contaminant exposures are compared to Toxicological Reference Values which have been fixed for each group of substances by regulations or recommended by food agencies. Most of the time, the dietary intakes of contaminants estimated by only the consumption of fish and seafood would be well below the maximum values, partly because of a limited importance of coastal fish in the daily diet. However large fish consumers might be at risk because of excessively high exposure. It might be the case for a few local large consumers who might be at risk because they go shellfish fishing and frequently eat large amount of their own harvest. Back to the example of the Seine estuary, still heavily contaminated by PCBs, dioxins, PAHs, PBDEs and so on, the main concern on the quality and the safety of seafood remains PCB contamination: maximum admissible daily intake (ADI) could be frequently exceeded. In the case of PAHs, a similar situation could happen but much less frequently and only by the consumption of a large amount of shellfish. PBDEs are detected at reasonable low levels which probably maintain safe exposure; however regulatory reference values have not been yet fixed. These questions, particularly the presence of persistent and bioaccumulative contaminants in fish and seafood from estuarine areas, plead for regulations of fishing activities in certain exposed areas and for appropriate accompanying social and economical measures in favor of the professional fishermen who might be limited in their professional activities.

For all these reasons there is a need to promote further investigation on the presence of organic compounds in estuarine organisms, in order to allow better assessment and management of environmental and human health. The importance of biological and chemical factors on bioaccumulation have been pointed out in this review. Some possible directions can be proposed for future work.

Bioaccumulation obviously depends on the organism and on its trophic interactions, its predator – prey relations, feeding rate, contaminant assimilation coefficient, capacity to store contaminants in lipid. Investigation of some of these aspects might need more experimental approaches. The metabolization of contaminants appears to be a very important factor to explain the distribution of compounds in biota: detoxification mechanisms should be studied with a special attention to the identification of persistent metabolites that could again remain in organisms. Such studies would also provide information on the disappearance rate of parent contaminants from biota. From this point of view, PBDE appear as a typical example to be studied as PBDE47, the major compound found in biota, is virtually absent in the technical mixture originally released into the environment.

This point takes us back to the chemical factors governing bioaccumulation. The identification of chemical substances in biota should always be supported, and this task should be carried out in estuaries in priority because these coastal regions are relatively highly exposed to all sorts of chemicals. Apart from this analytical point of view, among the compounds recently studied, a few so-called emerging substances have been identified that could provide a new perception and knowledge on accumulation processes. Perfluorinated alkylated substances represent such a class. They are water repellent and stain-repellent and are constituents of many well known finished products (Teflon®, Goretex®, ...); their residues have been identified in surface waters, in biota and in human serum; they are both hydrophilic and hydrophobic, so that in biota, they can be associated to proteins. A growing information base on this class of compounds might lead to a partial revision of the lipid partition theory explaining the bioaccumulation of organic compounds and the associated very common use of the octanol-water partition coefficient in most studies on bioaccumulation. Whatever the new substances of interest, there is a need to categorize them according to their bioaccumulation or biotransformation capacity. For that purpose, an attempt could be made by measuring their accumulated concentrations both in bivalves and fish, and then by comparing their relative distribution to those of typical persistent (CB) or, conversely, biotransformed compounds (PAH).

As for bioaccumulation models, their predictive values have greatly improved because of adequate formulation of the processes involved. They allow the prioritisation of those various mechanisms and are probably useful tools in chemical risk assessment and in environmental management. However it is a matter of choice, because the more specific they are to defined situations conditions, the more precise and more complex they are.

New questions might also arise in the near future: "global change" has recently become of great concern. How might new environmental conditions affect bioaccumulation? The changing climate should probably have a little effect on bioaccumulation because of the slight effects of temperature change either on the structure of the food web and or on the rate of biological functions. Nevertheless some questions might arise about chemicals in the environment: could climate change indirectly lead to an increase of the use of pesticides against new invasive species, or could an intensification of rainfall increase the release of persistent contaminant in estuarine areas?

Finally, and to finish on a more positive note, it seems important that the presence of organic compounds in biota can decrease if there is a will to modify our modern way of life, to limit our use of chemicals. Monitoring programs have highlighted several situations where contamination trends are decreasing. Hence chemical pollution is not inescapable. This is an important message to remember.

References

- Abarnou, A., and J. Duchemin J. 2008. Distribution et devenir de contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux. Comparaison Manche Ouest – Manche Est. Etude IFREMER-AESN www.eau-seine-normandie.fr/.../Expert/Etudes_et_Syntheses/etude_2008/Etude_AESN_IFREMER_corr_2008.pdf
- Abarnou, A., V. Loizeau, A. M. Le Guellec, et al. 2002. Contaminants in marine foodwebs. *Rev. Med. Vet-Toulouse* 153: 425-432

- Anon. 2001. The Seine Estuary: A man-altered macrotidal system. *Estuaries* 24(6) Part B: Dedicated Issue
- Anon. National Institute for Minamata disease, <http://www.nimd.go.jp/archives/english/>
- Ballschmiter, K. H., and M. Zell. 1980. Analysis of PCBs by glass capillary column-gas chromatography: composition of technical Arochlor and Clophen PCB mixtures. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302: 20-31.
- Baumard, P., H. Budzinski, P. Garrigues, J. C. Sorbe, T. Burgeot, and J. Bellocq. 1998. [Concentrations of PAHs \(polycyclic aromatic hydrocarbons\) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level](#) *Mar. Pollut. Bull.* 36: 951-960.
- Bodin, N., A. Abarnou, D. Fraisse, S. Defour, V. Loizeau, A. M. Le Guellec, and X. Philippon. 2007. PCB, PCDD/F and PBDE levels and profiles in crustaceans from their coastal waters of Brittany and Normandy (France) *Mar. Pollut. Bull.* 54: 657-668.
- Bodin, N., F. Le Loc'h, C. Hily, X. Caisey, D. Latrouite, and A. M. Le Guellec. 2007. Variability of stable isotope ($\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$) signatures in two spider crab populations (*Maja brachydactyla*) in Western Europe. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 343: 149-157.
- Boon J. P., J. van der Meer, C. J. Allchin, R. J. Law, J. Klungsøyr, P. E. G. Leonards, C. McKenzie, and D. E. Wells. 1997. Concentration-dependent changes of PCB patterns in fish-eating mammals. Structural evidence for induction of cytochrome P450. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 33: 298-311.
- Boon, J., W. E. Lewis, M. R. Tjoen-a-Choy, C. R. Allchin, R. J. Law, J. de Boer, C. C. Ten Hallers-Tjabbes, and B. N. Zegers. 2002. Level of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animals representing different trophic levels on the North Sea food web. *Environ. Sci. Technol.* 36: 4025-4032.
- Braekvelt, E., S. A. Tittlemier, and G. T. Tomy. 2003. Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners. *Chemosphere* 51:563-567.
- Bragigand, V. 2005. Recherches écotoxicologiques sur les retardateurs de flamme bromés dans les écosystèmes estuariens (Loire et Seine). PhD Thesis, University of Nantes, France.
- Bragigand, V., C. Amiard-Triquet, E. Parlier, P. Boury, P. Marchand et M. El Hourch. 2006. Influence of biological and ecological factors on the bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in aquatic food webs from French estuaries. *Sci. Total Environ.* 368: 615-626.
- Brown M. P., J. J. A. McLaughlin, J. M. O'Connor, and K. Wyman. 1982. A mathematical model of PCB accumulation in plankton. *Ecol. Model.* 15: 29-47.
- Bysse, S.E. 1982. Bioconcentration factor in aquatic organism. In *Handbook of Chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds*, eds. W. J. Lyman, D. H. Reehl, and D. H. Rosenblatt, 5-30. New-York: Mc Graw-Hill Publ.
- Christensen, J. H., M. Glasius M., M. Pécseli, M. Platz, and J. Pritzl. 2002. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland *Chemosphere* 47: 631-638.
- Commission Reg., EC N°199/2006 Off. *J. Europe. Union* L32; 4.2.2006
- Connell D. W. 1992. Quantitative structure activity relationships (QSARs) for modelling bioconcentration of lipophilic compounds. Proceedings of a Bioaccumulation Workshop: *Assessment of the distribution, impacts and bioaccumulation of contaminants in aquatic environments*, ed. A. G. Miskiewicz. Water Board and Australian Marine SC. Assoc. 332 pp.
- Connolly J. P. 1991. Application of a food chain model to polychlorinated biphenyl contamination of the lobster and winter flounder food chains in New Bedford harbor. *Environ. Sci. Technol.* 25: 760-770.
- Davies, R. P., and A. J. Dobbs. 1984. The prediction of bioconcentration in fish. *Water Res.* 18:1253-1262.
- de Boer, J., G. Peter, P. G. Wester, A. van der Horst, and P. E. G. Leonards. 2003. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environ. Pollut.* 122: 63-74.
- Ernst, W. 1980. Effects of pesticides and related organic compounds in the sea. *Helgolander Meeresun.* 3: 301-312.
- Govers, H. A. J., and H. B. Krop. 1998. Partition constants of chlorinated dibenzo-furans and dibenzo-p-dioxins. *Chemosphere* 37: 2139-2152.
- Gray, J. S. 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Mar. Pollut. Bull.* 45: 46-52.
- Güsten, H., D. Horvatic, and A. Sabljic. 1991. Modelling N-octanol/water partition coefficients by molecular topology: polycyclic aromatic hydrocarbons and their alkyl derivatives. *Chemosphere* 23: 199-213.
- Hansen, B. G., A. B. Paya-Perez, M. Rahman, and B. R. Larsen. 1999. QSARs for K_{ow} and K_{oc} of PCB congeners: a critical examination of data, assumptions and statistical approaches. *Chemosphere* 39: 2209-2228.

- Harding, G. C. 1986. Organochlorine dynamics between zooplankton and their environment, a reassessment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 33: 167-191.
- Hites, R. 2004. PBDEs in the environment and in people: a meta analysis of concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38:945-956.
- Hites, R. A., J. A. Foran, D. O. Carpenter, M. C. Hamilton, B. A. Knuth, and S. J. Schwager. 2004. Global assessment of organic contaminants in farmed salmon. *Science* 303: 226-229.
- Hühnerfuss, H., J. Faller, R. Kallenborn, W.A. König, P.Ludwig, B.Pfaffenberger, M.Oehme, and G.Rimkus. 1993. Enantioselective and non-enantioselective degradation of organic pollutants in the marine ecosystem. *Chirality* 5: 393-399.
- Hühnerfuss, H., B. Pfaffenberger, B. Gehrcke, L. Karbe, W. A. König, and O. Landgraff. 1995. Stereochemical effects of PCBs in the marine environment: seasonal variation of coplanar and atropisomeric PCBs in blue mussels (*Mytilus edulis* L.) of the German Bight. *Mar.Pollut. Bull.* 30: 332-340.
- Johansson, I., K. Héas-Moisan, N. Guiot, C. Munsch, and J. Tronczyński. 2006. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981-2003. *Chemosphere* 64: 296-305.
- Kannan, N., T. B. H. Reusch, D. E. Schulz-Bull, G. Petrick, and J. C. Duinker. 1995. Chlorobiphenyls: Model compounds for metabolism in food chain organisms and their potential use as ecotoxicological stress indicators by application of the metabolic slope concept. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1851-1859.
- Koelmans, A. A., A. Van des Heijde, L. M. Knijff, and R. H. Aalderink. 2001. Integrated modelling of eutrophication and organic contaminant fate and effects in aquatic ecosystems. A review. *Water Res.* 35: 3517-3536.
- Law, R. J., C. R. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, and C. A. de Wit. 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64: 187-208.
- Law, R. J., M. Alaee, C. R. Allchin, J. P. Boon, M. Lebeuf, P. Lepom, and G. A. Stern. 2003. Levels and trends of polybrominated diphenyl ethers and other brominated flame retardants in wildlife. *Environ. Int.* 29: 757-770.
- Le Gall, A.C., V. Loizeau, A. Abarnou, B. Van Hattum, and L. A. Romaña. 2003. The food web model. Rapport Final du projet GEMCO Generic Estuary Modelling system to evaluate transport, fate and impact of Contaminants. Rap. IFREMER EL/EC/03.01.159 p.
- Loizeau, V., A. Abarnou, P. Cugier, A. Jaouen-Madoulet, A. M. Le Guellec, and A. Menesguen. 2001). A Model of PCB Bioaccumulation in the Sea Bass Food Web from the Seine Estuary (Eastern English Channel). *Mar. Pollut. Bull.* 43: 242-255.
- Loizeau, V., A. Abarnou, and A. Menesguen. 2001. A Steady-State Model of PCB Bioaccumulation in the Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*) Food Web from the Seine Estuary, France. *Estuaries*, 24: 1074-1087
- Mackay, D., and S. Paterson. 1981. Calculating fugacity. *Environ. Sci. Technol.* 15: 1006-1014.
- Minier, C, A. Abarnou, A. M. Le Guellec, A. Jaouen-Madoulet, R. Tutundjian, G. Bocquené, and F. Leboulenger. 2006. A pollution-monitoring pilot study involving contaminant and biomarker measurements in the Seine Estuary, France, using zebra mussels (*Dreissena polymorpha*). *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 112-119.
- Muir, D., and E. Sverko. 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal. *Anal. Bioanal. Chem.* 386: 769-789.
- Muir, D. C. G., R. J. Norstrom, and M. Simon. 1988. Organochlorine contaminants in arctic marine food chain: accumulation of specific polychlorobiphenyls and chlordane related compounds. *Environ. Sci. Technol.* 22: 1071-1079.
- Norén, K., and D. Meironyté. 2000. Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective past 20-30 years. *Chemosphere* 40: 1111-1123.
- Norstrom, R. J., A. E. McKinnon, and A. S. W. de Freitas. 1976. Bioenergetics based model for pollutant accumulation by fish. Simulation of PCB and methyl mercury residue level in Ottawa river yellow perch (*Perca flavescens*). *J. Fish Res. Board Can.* 33: 248-267.
- Opperhuizen, A., and T. H. M. Sijm. 1990. Bioaccumulation and biotransformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fish. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 175-186.
- Phillips, D. J. H., 1980. Quantitative aquatic biological indicators their use to monitor trace metal and organochlorine pollution. 488pp, Applied Science Publishers, London.
- Rapaport, R. A., and S. J. Eisenreich. 1984. Chromatographic determination of octanol -water partition coefficients (K_{ow}) for 58 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.* 18: 1071-1079.
- RNO. 2006. Ligne de base : les contaminants chimiques dans les huîtres et les moules du littoral français Bull. RNO Edition 2006: 27-51.
- Schultz, D. E., G. Petrick, and J. C. Duinker. 1988. Chlorinated biphenyls in North Atlantic surface and deep waters. *Mar. Pollut. Bull.* 19: 526-531.

- Segstro, M. D., D. C. G. Muir, M. R. Servos, and G. R. B. Webster. 1995. Long term-fate and bioavailability of sediment-associated polychlorinated dibenzo-p-dioxins in aquatic mesocosms. *Environ. Toxicol. Chem.* 14: 1799-1807.
- Sellström, U., A. Bignert, A. Kierkegaard, L. Häggberg, C. A. de Wit, M. Olsson, and B. Jansson. 2003. Temporal trend studies on tetra- and pentabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in guillemot egg from the Baltic sea. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5496-5501.
- Sijm, D. T. H. M., J. de Bruijn, P. de Voogt, and W. de Wolf. 1997. Biotransformation in environmental risk assessment. A SETAC Workshop. (Noordwijkerhout, 28 April-1 May 1996).
- Spacie, A., and J. L. Hamelink. 1984. Bioaccumulation. In *Fundamentals of aquatic toxicology, methods and applications*, eds. G. M. Rand, and S. R. Petrocelli. New-York: Hemisphere Publ. Corp.
- Tapie, N. 2006. Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE : Application à l'estuaire de la Gironde PhD Thesis, University of Bordeaux, France.
- Thomann, R. V., and J. P. Connolly. 1984. Model of PCB in the Lake Michigan lake trout food chain. *Environ. Sci. Technol.* 18: 65-71.
- van den Berg, M., L. Birnbaum, A. T. C., Bosveld, B. Brunström, P. Cook, M. Feeley, J. P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S. W. Kennedy, T. Kubiak, J. C. Larsen, F. X. R. van Leeuwen, A. K. Djien Liem, C. Nolt, R. E. Peterson, L. Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D. Tillitt, M. Tysklind, M. Younes, F. Wærn, and T. Zacharewski. 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106: 775-792.
- van den Berg M., Linda S. Birnbaum L.S., M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L. Haws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker, and R. E. Peterson. 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds, *Toxicol. Sci.* 93: 223-241.
- van der Oost, R., J. Beyer, N. P. E. Vermeulen. 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 13: 57-149.
- Veith, G. D., D. L. Defoe, and B. J. Bergstedt. 1979. Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish. *J. Fish Res. Board Can.* 36: 1040-1048.
- Voorspoels, S., A. Covaci, and P. Schepens. 2003. Polybrominated Diphenyl Ethers in marine species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt estuary: levels, profiles, and distribution. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4348-4357.

Chapitre V : PCB, Dioxines et contaminants persistants dans les espèces marines exploitées.

Sommaire

V. 1 - Distribution et devenir des contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux. Comparaison Manche Est - Manche Ouest. Etude AESN	p. 101
V. 2 - Riskenseine : risque sanitaire d'origine chimique en estuaire de Seine. Evaluation de l'exposition des consommateurs de produits de la mer aux contaminants chimiques	104
V. 3 - La chlordécone dans les ressources exploitées en Martinique et en Guadeloupe	110

Introduction

Dans la définition de pollution chimique marine (voir encart dans l'introduction, p9) le risque sanitaire est bien identifié comme une de ses conséquences. Pourtant, dans les travaux menés à Ifremer, c'est le point de vue environnemental qui a été le plus souvent mis en avant. Les travaux sur la bioaccumulation et la bioamplification ont souligné l'importance de la consommation de proies contaminées comme vecteurs de contaminants potentiellement toxiques vers les prédateurs supérieurs. La prise de conscience du risque sanitaire était implicitement une des motivations de ces études, allant de pair avec une préoccupation de

plus en plus pressante des consommateurs pour une alimentation saine et sûre. En 2004, la publication de Hites *et al.* (2004) sur la contamination des saumons d'élevage par les dioxines a été amplement médiatisée. La Directive Reach¹² au niveau européen et en France le plan national santé et environnement (PNSE 2005-2009) ainsi que d'autres plans dans cette mouvance (Plan National PCB, Plan National Chlordécone, Plan National Polluants Aquatiques) traduisent cette volonté de mieux appréhender et de limiter les risques sanitaires d'origine environnementale.

Lors de la mise en place à Ifremer d'une structure de fonctionnement par projets en 2004, le projet Ecos (Environnement côtier et sécurité sanitaire) a été lancé avec l'ambition de prendre en compte le risque sanitaire pour les trois types de nuisances que sont les contaminations microbiologiques, les efflorescences algales toxiques et la pollution chimique. Sur les deux premiers thèmes des liens forts existaient déjà entre équipes d'Ifremer et celles d'autres organismes, Afssa¹³ notamment. Il n'en était pas de même pour les nuisances chimiques, et cette thématique était déjà bien définie et suivie par l'Afssa. De plus, les effets sanitaires de la contamination par des germes infectieux ou des toxines algales (TIAC, Toxicoinfection Alimentaire Collective) se manifestent très rapidement et localement, et leur cause sont, en général, bien identifiées. Dans le cas de substances chimiques ce lien de causalité entre contamination chimique d'origine environnementale et effets sur la santé sont beaucoup plus difficiles à mettre en évidence : manifestations de symptômes retardés dans suite à une exposition chronique à des substances à l'état de traces dans les produits consommés, effets rarement imputables à une cause unique du fait d'interactions avec les mode de vie et des expositions professionnelles. Dans ce contexte une approche sanitaire de la contamination chimique s'avérait délicate et marginale en regard des missions Ifremer.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans le projet Contamination chimique et santé (2004-2008) et s'inscrivent dans une démarche d'évaluation des risques chimiques. Plus précisément il s'agissait d'acquérir des nouvelles données sur la contribution de la consommation des produits de la mer à l'exposition des consommateurs à divers contaminants. Trois études principales sont présentées

- I l'étude AESN (Agence de l'Eau Seine Normandie) qui propose une comparaison des niveaux de contamination des moules et poissons provenant de deux secteurs géographiquement proches du littoral bas normand et présentant des niveaux de contamination bien différenciés: estuaire de la Seine d'une part et côte ouest du Cotentin d'autre part ;

- II l'étude RiskenSeine qui établit les ordres de grandeurs de l'exposition du consommateur sur la base de données de contamination obtenues en Baie de Seine ;

- III la contribution à l'étude de la contamination par la chlordécone des ressources halieutiques de Guadeloupe et de Martinique.

L'étude Afsett (Anses), réalisée en 2008-2010, suit une approche très similaire et complémentaire à l'étude AESN, en élargissant les zones d'étude à l'ensemble du littoral métropolitain, le nombre d'espèces à quatre poissons représentatifs de ceux les plus consommés et bien distribués sur l'ensemble des façades maritimes et en y recherchant de nouveaux contaminants jusqu'alors non systématiquement recherchés. Cette étude ouvre la discussion sur l'intérêt des espèces exploitées comme espèces représentatives de la qualité environnemental et pour cette raison, a été placée dans le chapitre trois dédié à la surveillance.

¹² REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of CHemicals) est le règlement européens (2007) sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques.

¹³ Afssa : Agence Française pour la sécurité sanitaire des aliments, devenue Anses en 2010 (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) par sa fusion avec l'Afssset (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail).

V. 1 - Distribution et devenir des contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux : comparaison Manche Est –Manche Ouest. Etude AESN

Contexte et rappels des objectifs

Cette étude (2004-2007) sur la contamination des moules et de quelques espèces de poisson du littoral de Basse Normandie s'inscrit dans une double démarche, d'une part la connaissance de la qualité du milieu et d'autre part les possibles conséquences de la contamination sur la qualité des ressources exploitées et consommées. Dans cette approche, le littoral Normand présente un grand intérêt car, dans cet zone géographiquement limitée on rencontre les zones de contamination extrêmes avec d'une part la partie orientale de la baie de Seine, exposée aux apports de contaminants d'origine urbaine et industrielle (PCB, HAP) d'autre part la côte ouest du Cotentin qui au contraire est une des zones parmi les plus propres à l'échelle du littoral métropolitain (Chapitre III).

Cette étude avait pour objectifs de :

- préciser les niveaux de substances potentiellement toxiques dans un nombre limité d'espèces de poisson représentatives de celles exploitées et consommées,
- comparer le comportement de contaminants organiques d'origines et de structures les plus diverses, de façon à mieux appréhender leur bioaccumulation ou au contraire leur biotransformation.
- contribuer à l'évaluation de l'exposition humaine aux contaminants par la consommation de produits de la mer.

Résultats marquants

Cette étude apporte des informations sur les niveaux de présence dans les produits de la mer de contaminants relativement bien connus et réglementés (cadmium, mercure, plomb, PCB, dioxines, HAP) et d'autres substances moins systématiquement suivies dans les programmes de surveillance (argent, cuivre, nickel, zinc, polybromo-diphényles éthers, alkylphénols, phtalates).

Pour les métaux toxiques, les concentrations mesurées dans les moules sont toujours bien en dessous des teneurs maximales admissibles fixées par la réglementation. La contamination par l'argent et dans une moindre mesure celle par le cadmium sont caractéristiques des apports de la Seine. Dans la chair de poisson, les teneurs en métaux sont généralement bien inférieures à celles mesurées dans les bivalves. Le mercure est une exception bien connue, les niveaux peuvent atteindre le maximum autorisé de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (poids humide) dans la chair des prédateurs comme les bars.

Concernant les contaminants organiques, et hormis le cas des PCB, les niveaux sont, bien en dessous des concentrations maximales admissibles en vigueur, tant dans les mollusques que dans les poissons. Pour toutes ces substances, on observe systématiquement une décroissance des niveaux au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'embouchure de la Seine, et cela pour toutes les familles d'espèces considérées, moules ou poissons plats.

La contamination de l'estuaire par les PCB (Chapitre III et IV) entraîne un dépassement de la Quantité Toxique Equivalente totale ($\text{TEQ}_{\text{PCDD/F et PCB-DL}}$) admissible dans les produits de la mer ($\text{TEQ}_{\text{totale}} = 8 \text{ ng.kg}^{-1} \text{ p.h.}$)¹⁴ ; soit entre 6,1 et 11,9 dans les moules de l'estuaire. Des valeurs supérieures sont relevées dans un nombre limité de prélèvements de poissons. De bonnes corrélations sont observées entre différents congénères majoritaires et les valeurs du TEQ, (Chapitre VI) ce qui permettrait l'estimation des Quantités Toxiques Equivalentes à partir des concentrations des congénères plus facilement mesurés.

¹⁴ Il s'agit là du TEQ_{98} , quantité en équivalent toxicité dioxine calculée avec les facteurs de toxicité de 1998. La ré-évaluation des TEF en 2005 conduit à des valeurs du TEQ_{2005} inférieures – entre 4,45 et 8,76) à comparer à la nouvelle réglementation (Reg EC, 1259/2011), fixant la LMR à $\text{TEQ}_{2005} : 3,5$ pour le TEQ dioxines et 6,5 pour le TEQ total.

Dans les moules et les poissons, les dioxines (PCDD/F) restent toujours à des concentrations inférieures aux seuils admissibles¹⁵ ($TEQ_{PCDD/F} = 4 \text{ ng.kg}^{-1} \text{ p.h.}$) ; entre 1 et 2,2 pour la zone 1 (estuaire de Seine), entre 0,3 et 0,7 pour la zone 2 (baie de Seine) et entre 0,1 et 0,2 pour la zone 3 (ouest Cotentin). Dans les poissons les $TEQ_{PCDD/F}$ les plus élevées sont mesurées dans les bars de la zone 1 (1,4 – 2,1 $\text{ng.kg}^{-1} \text{ p.h.}$) et sont à des niveaux insignifiants ($< 0,1 \text{ ng.kg}^{-1} \text{ p.h.}$) dans la chair de poissons plats du Golfe normano-breton.

Les moules présentent des niveaux de contamination par les PBDE (polybromo diphenyles éthers) près de deux ordres de grandeurs inférieurs à ceux des PCB : 0,7 à 1,1 $\mu\text{g.kg}^{-1} \text{ p.h.}$ dans les moules de la zone 1 et environ 0,1 - 0,2 pour dans les zones 2 et 3. Le PBDE47, composé largement dominant dans tous ces prélèvements de moules et de poisson, représente plus de la moitié de la somme des congénères de PBDE quantifiés (le BDE209 n'a pas été quantifié).

Les HAP, très présents dans les moules de l'estuaire se trouvent à des niveaux bien inférieurs dans la baie et à l'ouest du Cotentin. Ils sont, le plus souvent, à des niveaux indétectables dans la chair de poisson en raison de la capacité des organismes supérieurs à métaboliser les HAP.

Cette étude apporte quelques tout premiers résultats sur la présence de phtalates et d'alkyl-phénols dans les produits de la mer. Le DEHP (di ethyl hexyl phtalate) retenu comme contaminant prioritaire selon la DCE n'est pas systématiquement trouvé dans nos prélèvements (seuil 2 $\mu\text{g.kg}^{-1} \text{ p.h.}$; 16 résultats quantifiés sur 30 ; DEHP entre 2 et 120 $\mu\text{g.kg}^{-1} \text{ p.h.}$). La présence du di-iso-butyl phtalate, est rapportée dans 22 échantillons sur 30, à des concentrations très variables et parfois élevées, entre 10 et 1000 $\mu\text{g.kg}^{-1} \text{ p.h.}$ En général les alkyls phénols ne sont pas quantifiés dans les poissons et mollusques analysés (5 résultats quantifiés/30 analyses l'ont été pour l'octyl phénol, et 2/30 pour le nonyl phénol).

En termes de processus agissant sur le transport trophique des contaminants, la comparaison des empreintes (voir chapitre VI) de contamination entre moules qui accumulent les substances hydrophobes à partir des particules en suspension, et poissons capables de les métaboliser, fait apparaître les différentes classes de substances :

- les composés bioaccumulables, sans dégradation notable, parmi lesquels les PCB très substitués (PCB153, composé modèle)
- les composés biotransformables comme les HAP qui, à l'image de BaP (benzo a pyrene), sont rapidement biotransformés par les organismes supérieurs.
- et ceux au comportement intermédiaire comme les dioxines (PCDD et PCDF).

Le cas des PBDE est assez particulier puisque la prépondérance du congénère tétrabromé PBDE47, bioaccumulé, s'explique par la bio-transformation (débromation) de composés possédant bien davantage d'atomes de brome (composé déca-bromé très largement majoritaire à plus de 95 % dans le mélange technique le plus utilisé).

Concernant l'exposition aux contaminants, la consommation de produits de la mer provenant de l'estuaire et de la baie de Seine entrainerait, pour les gros consommateurs, un dépassement des doses maximales admissibles pour les PCB_i et PCB-DL mais pas pour les dioxines ni les HAP. Le tableau récapitulatif (Tableau V-1) souligne le risque sanitaire du aux PCB en estuaire de Seine et dans une moindre mesure celui du mercure, qui sont avec le cadmium des contaminants historiques de la baie de Seine. Les contaminants dits nouveaux (ou encore contaminants d'intérêt émergent¹⁶) comme les dioxines, les PBDE, les phtalates n'apparaissent pas comme polluants prioritaires.

¹⁵ Les valeurs des TEQ_{2005} seraient environ égales à 0,8 TEQ_{98} et doivent être comparées à 3,5 et 6,5 (CMA dans les produits de la mer) pour les $TEQ_{dioxine}$ et pour les TEQ_{total} .

¹⁶ Contaminants of emerging concern, terme que la traduction, d'usage plus fréquent, « contaminants émergents » reflète de façon incomplète ; contaminants d'intérêt émergent paraîtrait plus approprié.

Tableau V 1 : Résumé des évaluations de risque pour divers groupes de contaminants par la consommation des produits de la mer.

	VTR	dose mensuelle tolérable/	Baie de Seine		Ouest-Cotentin	
			apport mensuel en masse	en dose	apport mensuel en masse	en dose
Hg (Methyl-Hg)	DHT = 1,6 µg/kg p.c./semaine	411 µg	1238 µg	3,0	375 µg	0,9
Cd	DHT = 7 µg/kg p.c./semaine	1800 µg	169 µg	0,09	82 µg	0,05
Pb	DHT = 25 µg/kg p.c./semaine	6428 µg	1800 µg	0,28	810 µg	0,1
Dioxines	DMT = 70pg TEQ/kg p.c./mois	4200 pg TEQ	1987 pg	0,47	195 pg	0,05
Dioxines+PCB-DL	DMT = 70pg TEQ/kg p.c./mois	4200 pg TEQ	34987 pg TEQ	8,3	1320 pg TEQ	0,3
PCB-NDL (7CB)	DJA = 10 ng/kg p.c./jour	18000 ng	1020000 ng	56,7	19500 ng	1,1
PBDE	DJA = 0,8 mg/kg p.c./vie (Canada)	80000 ng	9750 ng	0,12	600 ng	0,0008
PAH	DVS = 5ng BaP/kg p.c./jour	9000 ng	6022 ng eq. BaP	0,67	795 ng eq. BaP	0,044

Valorisation de ce travail

- Abarnou A., Duchemin J. (2008) - Distribution et devenir de contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux. Comparaison Manche ouest-Manche est. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/6148/>
- Abarnou A., Duchemin J., Marchand Ph. (2007) - PCBs, PCDD/Fs, PBDEs and PAHs in fish and shellfish from the Normandy coast (Eastern Channel, France). Preliminary results. *Organohalogen Compounds*, **69**, 2375-2379 et communication par affiche
- Abarnou A., Babut M., Duchemin J. (2008) - PCB and PCB-DL correlations in marine organisms : a possible approach to the estimation of the TEQ? - *Organohalogen Compounds*, **70**, 1020-1024 et communication par affiche
- Abarnou A., J Duchemin (2009) - An overview on Persistent Organic Pollutants in mollusc bivalves. Does shellfish consumption significantly contribute to the human exposure to POPs and similar chemicals? Communication orale 7^e Conférence sur la salubrité des coquillages ICMSS09 Nantes juin 2009
- Babut M., Miège C., Villeneuve B., Abarnou A., Duchemin J., Marchand P., Narbonne J.F. (2009) - Correlations between dioxin-like and indicator PCBs: potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. *Environmental Pollution* **157**(12), 3451-3456
- Duchemin J., Abarnou A. (2009) Chemical Contaminants in shellfish from the Bay of Seine (Eastern English Channel): the knowledge of the mechanisms of their distribution allows appropriate advices to consumers. Communication par affiche ; 7^e Conférence sur la salubrité des coquillages ICMSS09 Nantes juin 2009

V.2 - RiskenSeine : Evaluation de l'exposition des consommateurs de produits de la mer aux contaminants chimiques

Contexte

Cette étude réalisée en 2010-2011 ne se substitue aucunement aux travaux des Agences en charge de l'évaluation des risques sanitaires (Anses en France, EFSA en Europe). La démarche consiste à utiliser les données acquises sur les teneurs en contaminants dans les organismes de l'estuaire et de la Baie de Seine pour évaluer l'exposition du consommateur sur la base de divers scénarios de consommation. Une telle évaluation est vraisemblablement très sommaire car on ne dispose ni de données qualitatives et quantitatives sur la consommation, en particulier sur les espèces consommées et sur leur provenance, ni d'une description exhaustive et précise de la contamination de ces différents produits de la mer. Malgré ces limites, l'intérêt d'une telle évaluation est de pointer la situation critique de l'estuaire et de la baie de Seine au regard des critères de qualité et de sécurité alimentaire et aussi de réévaluer sous cet angle la pertinence de mener des études approfondies sur certains contaminants.

Une démarche d'évaluation des risques

Cette estimation de l'exposition aux contaminants chimiques suit une démarche d'évaluation quantitative du risque : elle se calcule à partir des quantités de produits consommés et des niveaux de contamination. Trois niveaux d'exposition ont été estimés selon divers scénarios de contamination et de consommation :

- un niveau d'exposition bas correspondant à celui de consommateurs adultes (poids corporel = 60 kg) qui ingéreraient des quantités moyennes de produits de la mer, soit une consommation quotidienne de 5 g de chair de mollusques ou crustacés et de 30g de chair de poisson, en considérant que ces denrées sont très peu contaminées, c'est à dire à des teneurs égales au premier décile de la distribution des concentrations du contaminant dans les produits de la mer,
- un niveau d'exposition moyen correspondant à ces mêmes conditions (adulte 60 kg ; 5 g de moules et 30 g de poisson consommés), mais en admettant, cette fois-ci, une contamination égale à la valeur médiane des teneurs contaminants mesurées dans les produits consommés,
- un niveau d'exposition très élevé, correspondant au pire cas réaliste, celui de très gros consommateurs qui consommeraient les produits de la mer en quantités cinq fois supérieures à celles de consommateurs moyens (soit 25 g mollusques et 150 g de poisson chaque jour) sachant que ces denrées seraient très contaminées, à des teneurs égales au 9^{ème} décile de la distribution des concentrations dans les produits de la mer.

La sélection des contaminants et l'origine des données

La préoccupation alimentaire implique que l'intérêt se porte en priorité sur des contaminants bioaccumulés par les mollusques, les crustacés ou les poissons. Une autre priorité oriente cette sélection vers les composés pour lesquels les doses maximales admissibles sont réglementées : c'est le cas du cadmium, du plomb et du mercure parmi les éléments traces, ça l'est aussi pour les substances organiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychloro-biphényles (PCB) ou les dioxines (PCDD et PCDF) (Reg CE, 1881/2006 ; Reg EC, 1259/2011). Les substances plus récemment identifiées et donc moins renseignées comme les polybromodiphényles - éthers (PBDE), les phtalates, les alkyl-phénols et les composés polyfluorés (PFC) feront l'objet de telles estimations qui, pour autant, ne pourront pas être systématiquement comparées à des valeurs réglementaires qui ne sont pas encore fixées actuellement (juin 2013).

Les données sur la contamination des organismes proviennent de diverses études. Pour les mollusques, le ROCCh (RNO) constitue la toute première base de données, même si l'objectif de ce programme de surveillance est de suivre la qualité environnementale du milieu marin littoral. D'autres résultats obtenus dans d'autres études (contamination en estuaire et en baie de Seine (Abarnou et Duchemin, 2008) et celle des ressources halieutiques du littoral (Abarnou, 2010).

Résultats marquants

le cadmium

En 2010, le JECFA a fixé une dose mensuelle tolérable provisoire (DMTP) de 25 $\mu\text{g Cd/kg p.c.}$ (JECFA, 2011 d'après Anses, EAT-tome 1 ; 2011)

Les teneurs en cadmium dans les moules et poissons de l'estuaire et la baie de Seine consommés et les hypothèses de consommation définies précédemment conduisent aux niveaux d'exposition représentés graphiquement (Figure V 1).

Il apparaît ainsi que, dans tous les cas, l'exposition au cadmium par la consommation de produits de la mer reste bien inférieure à la DMTP fixée. Cet apport mensuel en cadmium par la consommation de poissons et mollusques de l'estuaire et la baie de Seine se situerait en moyenne entre 16 et 40 μg par mois pour un adulte (60 kg) soit entre 0,01 et 0,02 $\mu\text{g Cd/kg p.c./jour}$, moins de 2,7 % de la DMTP. Notons que les mollusques (moules) contribuent plus que les poissons à l'exposition des consommateurs au cadmium.

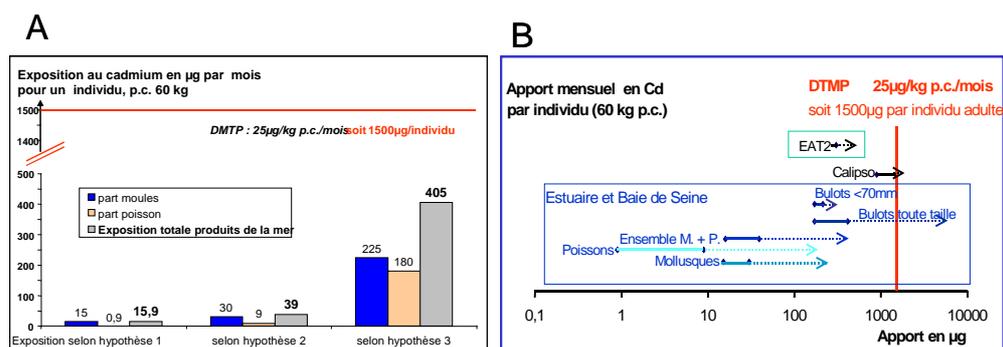


Figure V 1 A - : Exposition au cadmium selon les différentes hypothèses de consommation de produits de la mer et de niveaux de contamination – B - : Exposition au cadmium, comparaison des niveaux d'exposition au cadmium selon différentes évaluations. Sur chaque trait représentant le domaine de variation des niveaux d'exposition figurent deux points correspondant aux niveaux d'exposition bas et moyen alors que l'extrémité de la pointe de flèche représente la situation de forts consommateurs.

le mercure

En 2010 la dose hebdomadaire provisoire (DHT) a été fixée pour la forme minérale à 4 $\mu\text{g/kg p.c./semaine}$. Toutefois, cette dose maximale ne s'applique pas aux poissons et produits de la mer qui accumulent le mercure essentiellement, à près de 90% du mercure total, sous la forme organique la plus toxique pour lequel la DHT a été établie à 1,6 $\mu\text{g/kg p.c./semaine}$ (JECFA, 2004). C'est cette dose qui est prise en compte dans le cas du mercure dans les poissons et les produits de la mer. En outre, pour ces estimations des ordres de grandeur des niveaux d'exposition, il est admis que le mercure est totalement sous la forme organique la plus toxique.

Selon la même approche que celle suivie précédemment pour le cadmium, il apparaît que dans le cas du mercure c'est la consommation de poisson (Figure V-2 A, notée P sur fig.B) qui contribue essentiellement, pour plus de 97%, à l'exposition humaine au mercure à partir des produits de la mer ; la part due à la consommation de moules (notée M) restant négligeable en raison de la faible contamination des bivalves par le mercure. Le consommateur moyen ingère du mercure en quantité inférieure aux doses maximales

tolérables, mais du même ordre de grandeur que la dose mensuelle correspondant à la DHTP. Cette dose tolérable pourrait être dépassée dans le cas de forts consommateurs de poisson. L'apport moyen en mercure par la consommation d'espèces marines de l'estuaire et la baie de Seine représentent entre 0,05 et 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.c./jour soit entre 22 et 45 % de la dose tolérable.

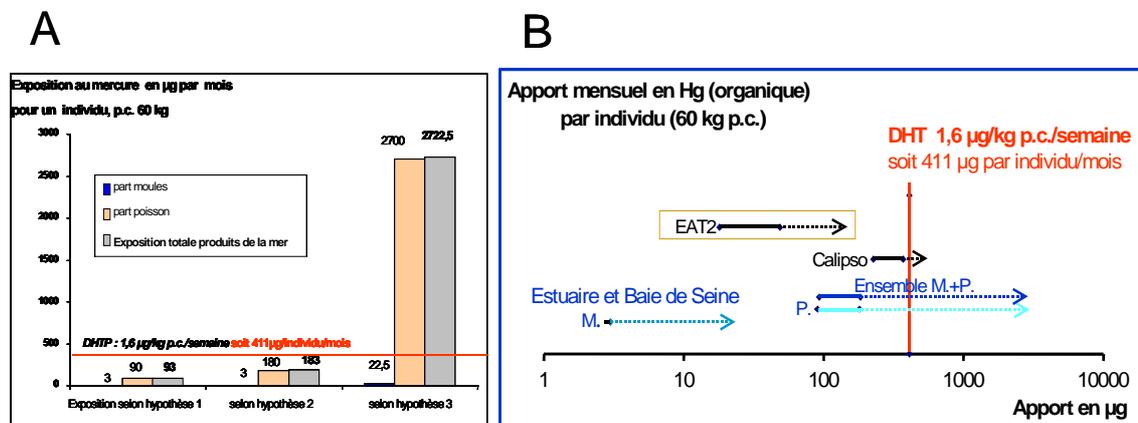


Figure V-2-A- : Exposition au mercure selon les différentes hypothèses de consommation de produits de la mer et de niveaux de contamination –B - : Exposition au méthyl mercure : comparaison des niveaux d'exposition selon différentes évaluations. Sur chaque trait représentant le domaine de variation des niveaux d'exposition figurent deux points correspondant aux niveaux d'exposition bas et moyen alors que l'extrémité de la pointe de flèche représente l'exposition de forts consommateurs.

les PCB et dioxines

Il y a lieu de considérer ces deux groupes PCB et dioxines ; les concentrations maximales admissibles sont exprimées en TEQ (Quantité Equivalent Toxicité dioxine) totale. Les doses tolérables sont fixées à 70 $\text{pg TEQ}_{\text{OMS98}}/\text{kg}$ poids corporel/mois pour les dioxines et PCB-DL (JECFA, 2001) et la DJT de 10 ng/kg p.c./jour (Afssa, 2007) pour la somme des 6 PCB marqueurs (CB 28, 52, 101, 138, 153 et 180).

L'exposition aux PCB et dioxines (figure V-3) du consommateur de poisson et moules de la Baie de Seine se situe au dessus des doses maximales admissibles (Afssa, 2007).

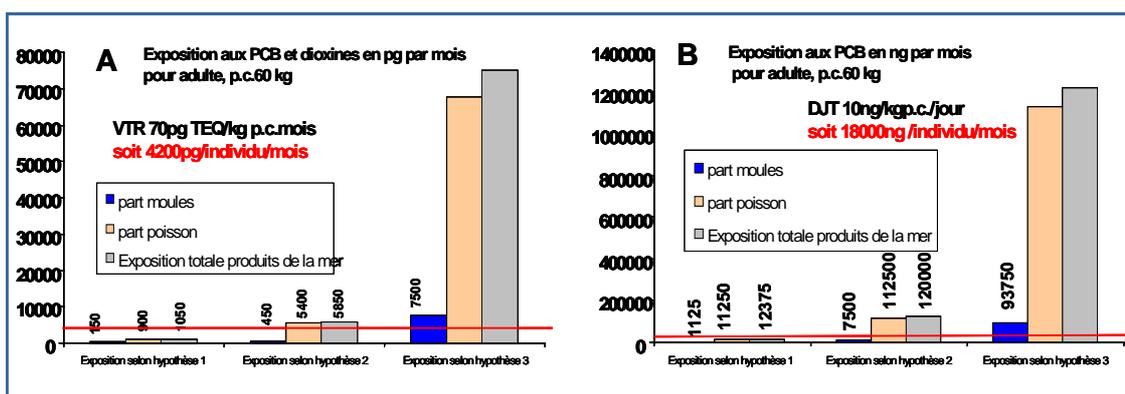


Figure V-3-A- : Exposition aux PCB et dioxines (A) et aux PCB (B) selon les différentes hypothèses de consommation de produits de la mer et de niveaux de contamination

En général les contributions relatives de la consommation de moules ou de celle de poisson sont comparables et élevées en raison de la contamination de l'estuaire de la Seine par les

PCB (moules) et du caractère persistant et bioaccumulable de ces contaminants. Dans le cas de forts consommateurs, la contribution du poisson devient largement prédominante.

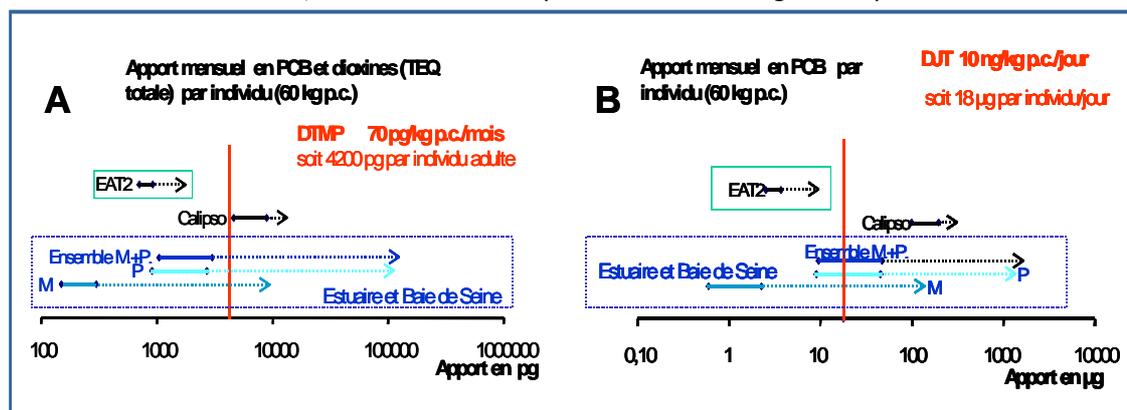


Figure V-4 : Exposition aux PCB et dioxines : comparaison des niveaux d'exposition selon différentes évaluations. Sur chaque trait représentant le domaine de variation des niveaux d'exposition figurent deux points correspondant aux niveaux d'exposition bas et moyen alors que l'extrémité de la pointe de flèche représente la situation de forts consommateurs.

Autres substances

Ces mêmes estimations ont été réalisées pour d'autres contaminants (ou groupes de substances)

- La contamination des produits de la mer par **le plomb** est relativement faible et n'apparaît pas préoccupante.

- **Dans le cas des HAP** seule la contribution des mollusques est prise en compte ; celle des serait négligeable par rapport à celles des bivalves filtreurs qui eux n'ont pas la capacité de métaboliser ces substances. Pour ces composés cancérigènes des doses virtuellement sûres ont été fixées : DVS= 5 ng de BaP /kg p.c./jour pour un excès de risque de cancer de 1 cas sur un million (Afssa, 2003). Dans le cas de mollusques venant de la proximité de l'estuaire de Seine et selon des habitudes de consommation « normales » les apports estimés se situent entre 1,25 ng/jour/individu ou 0,4 % de la DVS selon la première hypothèse de consommation et 5 ng/jour/individu ou 1,6% de la DVS selon l'hypothèse 2. Pour dépasser la dose tolérable (DVS), la consommation mensuelle devrait être entre 12 et 60 repas de moules (à environ 150 g la ration), selon que ces mollusques seraient contaminés par les HAP au niveau de 5 ou de 1 ng TEQ_{BaP} /kg p.h., du même ordre de grandeur des teneurs mesurées dans les moules de la Baie de Seine.

- Actuellement il n'existe pas de dose toxique de référence ni de réglementations sur la présence des **PBDE** dans les aliments et sur les concentrations maximales admissibles. Le rapport EAT2 (ANSES, 2001) signale (Rapport tome 1, p 105) « En attendant l'établissement d'une VTR pour les PBDE et à titre de précaution, les experts du comité spécialisé résidus et contaminants chimiques et physiques de l'Anses proposent de comparer l'exposition aux 8 PBDE au seuil de 10 ng/kg pc/j défini pour les 6 PCB-NDL le plus fréquemment retrouvés dans l'alimentation (effets sur le neuro-développement) ». Dans le cas général d'une consommation moyenne de poisson et mollusques peu contaminés par les PBDE l'exposition par les produits de la mer resterait inférieure à 300 ng par mois et par individu ; à comparer à la VTR de : 18000ng/mois.(10X30X60). Selon des études récentes (Trudel *et al.*, 2011) l'alimentation et a fortiori la consommation de produits la mer, ne seraient pas les principales voies d'exposition aux PBDE ; l'absorption de PBDE par inhalation de poussières pourraient être une voie de contamination prépondérante, notamment par le BDE209 et, par conséquent, par ses métabolites débromés.

- Dans le cas des composés polyfluorés, l'évaluation de l'exposition n'a été calculée que dans le cas du PFOS (perfluoro-octane sulfone), seul composé du groupe des PFC

systématiquement mesurés dans tous les prélèvements de poissons analysés (Abarnou, 2010). Les concentrations en PFOS varient dans une gamme allant de 0,01 à 0,5 ng.g⁻¹ poids de chair humide dans les moules et de 0,7 à 10 ng.g⁻¹ p. h. dans la chair de poisson ; ce qui conduit à des apports en PFOS inférieurs à 150 ng par individu et par jour (2,5 ng/kg p.c./jour) par la consommation de poisson uniquement à comparer à DJT provisoire établie à 150 ng/kg p.c./jour (EFSA, 2008).

- On dispose de peu de données sur la présence des alkyl-phénols dans les produits de la mer. Ces données sont trop précaires pour permettre une évaluation de l'exposition. Sur la base d'un repas de 150 g de moules, l'apport en alkyl phénols serait de 1500 ng si on considère une concentration moyenne 10 µg.kg⁻¹ d'A.P. dans les mollusques soit un vingtième la DJT (30 µg) provisoirement adoptée pour le nonyl phénol au Danemark. (DJT 0,5µg/kg/jour poids corporel). Même s'il est probable que la présence d'alkyl-phénols dans les mollusques et les poissons ne représente pas une part importante de l'exposition aux alkyl-phénols, les mesures doivent être confirmées par un échantillonnage systématique et l'utilisation d'un mode opératoire qui permette la quantification des AP au niveau du µg.kg⁻¹ ou moins dans la chair de moules et de poisson.

- Les apports en phtalates ont été estimés en prenant en compte des concentrations majorées. A titre indicatif, sur la base d'une consommation moyenne journalière de 30 g de poisson contaminé en DEHP au niveau de 100 µg.kg⁻¹ (p.h.), l'apport journalier en DEHP serait de 3 µg par individu adulte soit 0,05 µg.kg⁻¹ masse corporelle et par jour, soit 10 fois en dessous de la DJT 0,5 µg kg⁻¹ de masse corporelle/jour et l'Agence pour la Protection de l'Environnement américaine (US-EPA).

Contribution de la consommation des produits de la mer à l'exposition aux contaminants

Il est communément admis que la consommation de poissons et plus généralement de produits de la mer contribue de façon importante à l'exposition de l'homme aux contaminants persistants. C'est la mission des agences (Anses en France) d'évaluer les risques pour la santé causés par la présence de résidus de contaminants dans les aliments, et sur cette base ce sont les pouvoirs publics qui définissent la réglementation adéquate et mettent en œuvre les contrôles appropriés pour protéger les consommateurs vis à vis d'une sur-exposition à ces substances potentiellement toxiques.

L'estuaire de la Seine et l'ensemble de la Baie de Seine représentent, à l'échelle des côtes de France, une zone particulièrement adaptée pour cet exercice d'évaluation de l'exposition aux contaminants chimiques par la consommation de produits de la mer. L'intérêt de ce site atelier se justifie par la diversité des substances mesurées dans les organismes vivant dans cette zone et par les niveaux de contamination élevée en PCB.

Il faut noter que, parmi les diverses substances pour lesquelles ont été calculés les niveaux d'exposition, ce sont les polluants historiques comme les PCB et le mercure qui poseraient question. Ce sont les PCB qui présentent le risque le plus élevé : les valeurs estimées des expositions avoisinent les doses tolérables et les dépassent dans le cas de forts consommateurs. Cette situation préoccupante ne constitue pas un scoop et fait l'objet d'une attention particulière de la part des autorités sanitaires (Plan National PCB, plans de contrôles orientés, mesures réglementaires restrictives sur les pêches). A un degré bien moindre le mercure présente des niveaux de contamination élevés dans les poissons consommés pouvant induire un dépassement des doses tolérables. Les autres substances étudiées présentent des situations différentes et globalement plus rassurantes : les éléments traces autres que le mercure, que ce soient les métaux toxiques, cadmium et plomb sont présents essentiellement dans les mollusques filtreurs mais ne sont pas accumulés dans la chair de poisson si bien que les niveaux d'exposition restent dans la majorité des cas bien en dessous des doses tolérables.

Parmi les contaminants d'intérêt émergent, comme les PBDE, les mesures ne mettent pas en évidence une sur-exposition par la consommation de moules ou de poisson en provenance du secteur de la Seine. Pour plusieurs groupes de substances les données restent trop

limitées pour permettre une évaluation de l'exposition et de plus, dans bien des cas les doses tolérables n'ont pas été agréées au niveau international, et cela justement en raison du manque de données à la fois sur leur distribution dans l'environnement et sur leurs caractéristiques toxicologiques.

Au niveau des espèces, la consommation de mollusques, espèces-sentinelles de la contamination de l'environnement marin, peut contribuer de façon importante à l'exposition aux éléments traces. L'exemple du cadmium dans les bulots démontre l'intérêt pratique d'étudier les facteurs biologiques agissant sur la contamination de l'espèce : en l'occurrence l'effet de la croissance sur la contamination de ces gastéropodes par le cadmium a conduit à recommander d'éviter la consommation d'individus de grande taille plus contaminés. Dans le cas de la chair de poisson, les niveaux en contaminants organiques persistants bioaccumulables peuvent être très élevés et varient dans de larges domaines, en relation avec les nombreuses interactions de facteurs biologiques et écologiques agissant sur les mécanismes conduisant à la bioaccumulation. Le cas des PCB en est un exemple préoccupant, c'est aussi vrai pour les dioxines mais cela ne l'est pas pour les PBDE. Quand on évoque la baie de Seine, il est fait grand cas de la contamination par les PCB ; cette contamination chronique, identifiée depuis près de trente ans est selon les résultats de la surveillance ROCCh progressivement et très lentement en voie d'amélioration (chapitre III). Nous ne disposons pas d'un tel recul pour bien des autres substances et ce constat encourageant devrait être recherché pour ces contaminants d'intérêt émergent dans le cadre de programmes de surveillance dédiés

Valorisation de ce travail

- Abarnou A. (2010). Utilisation d'espèces halieutiques exploitées comme indicateurs de la contamination chimique en zone littorale. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00014/12475/>
- Abarnou A. Duchemin J. (2008). Distribution et devenir de contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux. Comparaison Manche ouest-Manche est. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/6148/>
- Abarnou A., Duchemin J., Marchand Ph. (2007) - PCBs, PCDD/Fs, PBDEs and PAHs in fish and shellfish from the Normandy coast (Eastern Channel, France). Preliminary results. *Organohalogen Compounds*, Vol. **69** (2007), 2375-2379 et communication par affiche
- Abarnou A., Babut M., Duchemin J. (2008) - PCB and PCB-DL correlations in marine organisms : a possible approach to the estimation of the TEQ? - *Organohalogen Compounds*, Volume **70** (2008), 1020-1024 et communication par affiche
- Abarnou A. et J. Duchemin (2009) - An Overview on Persistent Organic Pollutants in Mollusc Bivalves. Does shellfish consumption significantly contribute to the human exposure to POPs and similar chemicals? Communication orale 7^e Conférence sur la salubrité des coquillages ICMSS09, Nantes juin 2009
- Babut M., Miège C., Villeneuve B., Abarnou A., Duchemin J., Marchand P., Narbonne J.F. (2009)- Correlations between dioxin-like and indicator PCBs: potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. *Environmental Pollution* **157**(12), 3451-3456
- Duchemin J. et Abarnou A.(2009) Chemical Contaminants in Shellfish from the Bay of Seine (Eastern English Channel): the Knowledge of the Mechanisms of their Distribution Allows Appropriate Advices to Consumers. Communications par affiche 7^e Conférence sur la salubrité des coquillages ICMSS09 Nantes, juin 2009

Références

- Hites R.A., Foran J.A., Carpenter D.O., Hamilton M.C., Knuth B.A., Schwager S.J. (2004) - Global assessment of organic contaminants in farmed salmon *Science* **303** (5655): 226-2004
- Trudel D., Scheringer M., von Goetz N., Hungerbühler K. (2011) Total consumer exposure to polybrominated diphenyl ethers in North America and Europe. *Env. Sci. Technol.* **45**, 2391-2397;

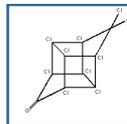
V. 3 - La chlordécone dans les ressources exploitées en Martinique et en Guadeloupe

Contexte

La chlordécone est le principe actif de formulation insecticide largement utilisée aux Antilles : 3 à 4 tonnes répertoriées entre 1988 et 1993, pour lutter contre le charançon du bananier. Sa présence dans les eaux de surface a été révélée dès la fin des années 70 et plus récemment dans les organismes marins (Bocquené et Franco, 2005 ; Coat *et al.*, 2006)

En 2007, la Cellule Arc a réalisé la composante marine de l'étude conduite par le Cemagref (Rocle *et al.*, 2009) sur l'érosion des sols dans les bassins versants de la baie du Robert et du transfert de la chlordécone sur le continuum bananeraies - bassin versant - zone littorale - espèces exploitées.

La chlordécone est un composé organochloré hydrophobe ($\log K_{ow} = 4,5$; UNEP, 2007). C'est un contaminant bioaccumulable, susceptible d'être transporté loin des sources d'émission qui fait partie des POP (Convention de Stockholm, <http://chm.pops.int>)



La chlordécone est toxique pour les organismes aquatiques au niveau du $\mu\text{g.L}^{-1}$; les crustacés sont les espèces les plus sensibles. Pour les petits rongeurs les doses mortelles apparaissent aux environs de 100 mg.kg^{-1} poids corporel. Les effets observés incluent des dysfonctionnements du système nerveux, et de la reproduction, des atteintes aux fonctions hépatiques, des troubles musculo-squelettiques.

Des effets similaires ont été observés chez l'homme lors d'expositions professionnelles prolongées, accompagnés de concentrations élevées en chlordécone dans le sang.

La chlordécone est un perturbateur endocrinien et un cancérigène possible (Groupe 2B). L'Afssa a fixé la dose journalière tolérable à 0,5 $\mu\text{g chlordécone.kg}^{-1}$ poids corporel dans le cas d'expositions chroniques et à 20 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (poids de chair humide) la concentration maximale acceptable dans les produits de la pêche consommés.

En 2007 encore, diverses communications et controverses ont attiré l'attention sur les conséquences sanitaires de la contamination par la chlordécone des ressources en eau et des produits agricoles locaux par la chlordécone, notamment dans les cas de cancer de la prostate (Multignier *et al.*; 2010).

Ces préoccupations sanitaires et socio-économiques ont conduit à la mise en place de deux Plans d'Action Chlordécone (2008-2010, 2011-2013). Au début de l'année 2008, la Diren Martinique et l'Onema ont soutenu Ifremer pour réaliser un inventaire sur la contamination des eaux côtières de la Martinique par la chlordécone et par d'autres contaminants. Les études se sont focalisées sur la contamination des espèces exploitées. Cette même approche, sur la chlordécone uniquement, s'est ensuite élargie à la Guadeloupe.

Les objectifs étaient de :-1) caractériser la contamination par la chlordécone de la faune d'intérêt halieutique autour de la Martinique et de la Guadeloupe -2) évaluer les déterminants majeurs de cette contamination et leur importance -3) et pour la Martinique uniquement, préciser les niveaux de présence d'autres contaminants (éléments traces métalliques et contaminants organiques).

Déroulement

Ce travail a très largement bénéficié du soutien permanent des équipes SIH Ifremer de Nantes et de Martinique (J. Bertrand, L. Reynal) notamment par les coopérations bâties avec les Services de l'Etat (ODE, DSV), pour leur accueil à la Station du Robert, par leurs connaissances des ressources halieutiques aux Antilles et par l'aide indispensable lors de collectes d'échantillons biologiques. Les analyses de chlordécone par HPLC-MS/MS ont été réalisées au laboratoire Idhesa Bretagne Océane. Les autres contaminants ont été mesurés par le Carso - Centre d'Analyse et de Recherche sur les Substances Organiques de Lyon - et le Laboratoire Biogéochimie des Contaminants Métalliques - LBCM-Ifremer Nantes.

Résultats marquants

Les résultats de la première étude, étude Cemagref en Baie du Robert (Rocle *et al.*; 2007), sur des poissons côtiers de petite taille (moins de 20 cm pour tous les poissons analysés), ont révélé une contamination très faible (0,2-10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids de chair humide) des poissons chirurgiens *Acanthurus chirurgus* (*herbivores*) et des sardes à queue jaune *Ocyurus chrysurus*, une contamination plus importante (2-70 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h.) d'une part des marignons *Holocentrus rufus* qui se nourrissent d'invertébrés et d'autre part des vivaneaux *Lutjanus*

apodus piscivores. La contamination des langoustes, mesurée dans la chair, est élevée et très variable, entre 10 et 1060 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h. A l'opposé, les ombrines ocellées *Sciaenops ocellatus* (loup des Caraïbes) de taille plus importante (40 cm ; 3-400g) et produites dans une ferme aquacole marine située en baie du Robert sont exemptes de contamination par la chlordécone (inf. à la limite de quantification 0,06 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ $\mu\text{g/kg}$ p.h.). Du point de vue de la sécurité sanitaire, huit spécimens, soit un tiers de ceux analysés, présentent des teneurs en chlordécone supérieures à limite maximale de résidus (LMR) fixée à 20 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h. dans les produits de la mer, selon l'arrêté du 30 juin 2008.

Les travaux qui ont suivi ont concerné un nombre de prélèvements et d'espèces beaucoup plus importants. En Martinique, 83 % des mesures de chlordécone sont inférieures à 20 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h., 7 % des valeurs entre 20 et 50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h. et seulement 9% sont supérieures à 50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h. ; en Guadeloupe la contamination est moins sévère mais la distribution reste sensiblement identique : sur 189 échantillons de poissons analysés, 85 % présentent des teneurs en chlordécone inférieures à 20 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h., 5 % entre 20 et 50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h. et 10% dépassant les 50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h. .

La figure V.5 synthétise les principaux résultats : les cartes présentent les zones à risque en Martinique et Guadeloupe où se situent les zones de plantations de bananiers exposées à la chlordécone et d'autres part les grandes zones littorales correspondant au découpage par grandes masses d'eau aux caractéristiques voisines au sens de la DCE (Directive Cadre Eau).

Les tableaux présentent les concentrations moyennes en chlordécone par zones et par grands types d'espèces 2-DN détritivores-nécrophages (*Panilurus argus*), 3 Aut (*Ocyurus chrysurus*, *Holocentrus rufus*), 4 Aut (grands prédateurs), 2 Aut (poissons herbivores).

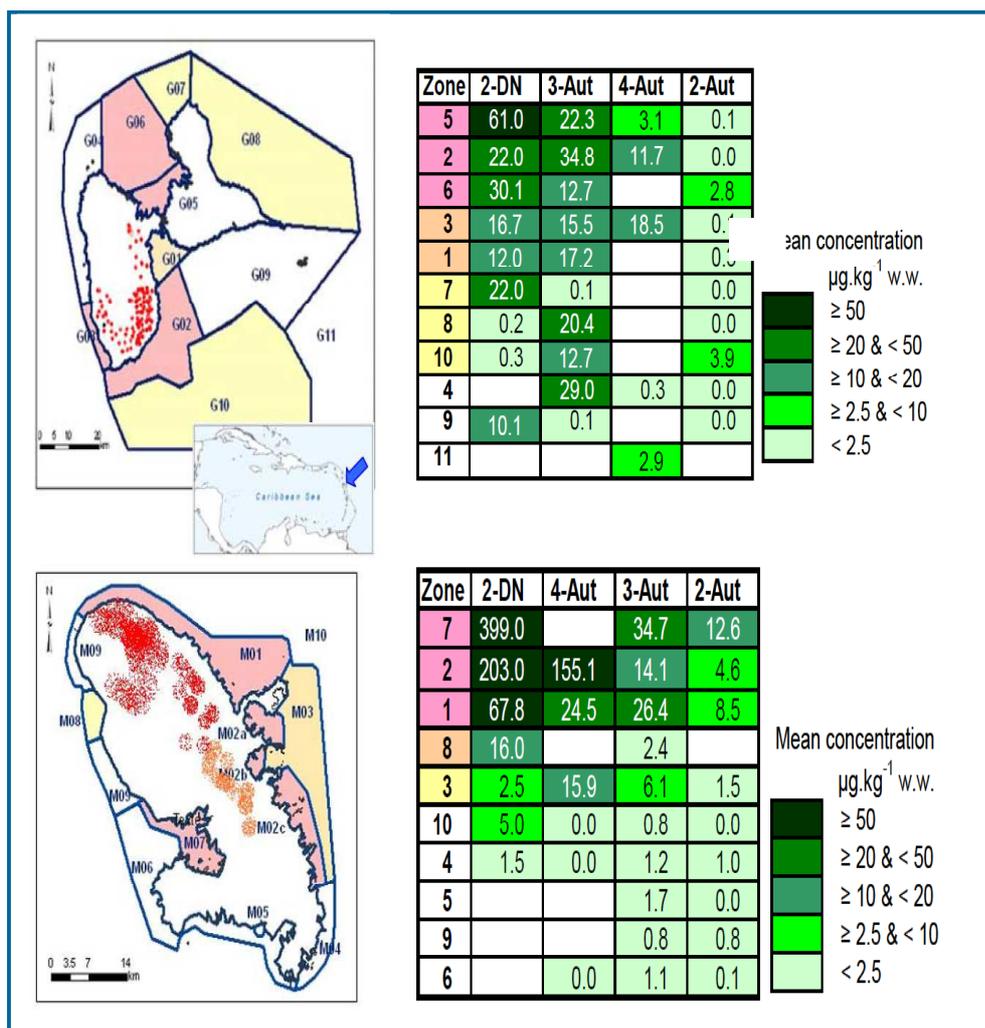


Figure V.5 : Contamination des espèces par zones de capture et par groupes trophiques.

Ainsi, il apparaît que la contamination des poissons par la chlordécone dépend :

- de l'origine géographique des espèces suivies : les zones à proximité des cultures de bananes (M2, M7, M1 et G5, G6, G2) sont les plus contaminées
- et de leur biologie; ce sont les espèces détritivores les plus contaminées, principalement les langoustes (*Panulirus argus*) qui vivent au contact du sédiment, ainsi que les poissons de niveaux trophiques plus élevés (4-Aut, principalement des scombroidés côtiers et des espèces de niveau trois ou plus, *Lutjanidae*, *Holocentridae*). A l'opposé les poissons herbivores (2-Aut, poisson chirurgical *Acanthurus chirurgus*) sont très peu contaminés.

Deux principaux déterminants de la contamination des espèces halieutiques par la chlordécone ont été identifiés :

- les conditions géographiques et hydrodynamiques : les zones les plus contaminées sont les baies semi-fermées situées à proximité des zones d'utilisation de la chlordécone,
- les caractéristiques biologiques des espèces, principalement leur régime alimentaire et leur type d'habitat.

Par ailleurs, profitant de cet effort d'échantillonnage la faune, les éléments traces métalliques (Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) ont été recherchés dans 100 échantillons de 18 espèces provenant des eaux côtières de Martinique. On note la présence des métaux à des niveaux très faibles, bien inférieurs aux concentrations maximales admissibles fixées par la réglementation, à l'exception du mercure qui avoisine ces maxima dans le cas des grands prédateurs. L'arsenic total et minéral ont été recherchés dans 50 échantillons de chair de poisson et de crustacés du littoral de la Martinique. Les niveaux bas en arsenic (total et minéral) ne présentent aucun risque pour la santé des consommateurs. Les trois formes des organo-stanniques (mono, di et tri-butyl étain) ont été recherchées dans 25 échantillons de crustacés et poissons centrés sur les baies de Fort-de-France et du Robert : dans tous ces échantillons, les teneurs sont inférieures au seuil de quantification.

Dans cette exploration de la contamination de la faune halieutique de la Martinique, une attention a été accordée aux composés organiques persistants. Pour l'ensemble de ces polluants organiques, les teneurs mesurées dans les poissons et les crustacés du littoral de la Martinique sont très faibles, à des niveaux bien inférieurs à ceux mesurés dans les poissons et les crustacés provenant du littoral métropolitain (chapitre III et IV) : PCB (CB153 moyenne +/- int. de confiance 95 : 33 - 412 ; concentration max.: 3000 ng.kg⁻¹ p.h.), les dioxines (TEQ_{PCDD/F} m. +/- I.C. : 0,02-0,05 ; c. max.: 0,27 ng.kg⁻¹ p.h.), les PCB-DL (TEQ_{PCB-DL} m. +/- I.C.: 0,01-0,1 ; c. max. +/- I.C.: 0,85 ng.kg⁻¹ p.h.), les PBDE (BDE47 m. +/- I.C. : 2-96; c. max.: 945 ng.kg⁻¹ p.h. ; BDE209 m. +/- I.C. : 195-430; c. max.: 1930 ng.kg⁻¹ p.h.). Le présent constat souligne l'état de préservation des milieux antillais étudiés vis-à-vis de la contamination chimique environnementale, hormis bien évidemment le cas de la chlordécone.

Perspectives

Ces travaux sur la contamination par la chlordécone ont été réalisés dans le cadre du Plan chlordécone en étroite collaboration avec les administrations, bureaux d'études et organismes de recherches implantés en Guadeloupe et Martinique. A la suite de ces travaux et sur la base de leurs résultats, les Préfets de Région ont promulgué des arrêtés pour limiter l'exposition des consommateurs de produits de la mer d'origine locale, qui visent à interdire la pêche de certaines espèces (langoustes) ou toute pêche dans les zones abritées les plus exposées. Cet exemple de la chlordécone aux Antilles démontre l'intérêt de tels travaux comme contribution à l'évaluation des risques et d'aide à la décision.

Plusieurs études ont prolongé ces travaux notamment l'étude Chloretro (septembre 2009 - mars 2011) sur le cheminement de la chlordécone dans les réseaux trophiques en Martinique (Bodiguel et al. 2011) et l'étude Chlosed (janvier 2010 - juin 2011) sur la caractérisation des sédiments des baies du Robert et du Galion dans le but d'utiliser les carottes sédimentaires pour retracer l'historique des apports de chlordécone au milieu marin.

L'étude proposée en avril 2011 à l'ANR-CESA 2011) intitulée « Bioaccumulation de la chlordécone par la langouste blanche (*Panulirus argus*) en Martinique » n'a pas été retenue.

Toutefois, elle pourrait pour partie donner lieu à de prochains travaux dans le cadre d'un partenariat Ifremer-UAG (Université Antilles Guyane) selon des modalités en cours de discussion (avril 2013).

Valorisation

Bertrand J. A., A. Abarnou, G. Bocquené, J. F. Chiffolleau & L. Reynal, (2009). Diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises. Campagnes 2008 en Martinique et en Guadeloupe. Ifremer, Martinique. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/6896/>.

Bertrand J., Bodiguel X, Abarnou A., Reynal L., Bocquene G. (2010). Chlordecone in the marine environment around the French West Indies: from measurement to pollution management decisions. ICES Conference and Meeting (CM), 2010, Nantes. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00014/12511/>

Rocle N., Abarnou A., Achard R., Arimone A., Bertrand J., Bocquené G., Catlow A., Dao J.C., De La Foye F.-X., Edmond S., Gresser J., Marie P., Nivet A.-C., Pinte K., Tixier P. (2009). Gestion agro-environnementale intégrée du risque de contamination de la ressource halieutique par les produits phyto-pharmaceutiques. Cas du transfert de la chlordécone dans la baie du Robert. Site atelier de la baie du Robert, Martinique, FWI <https://w3.ifremer.fr/archimer/doc/00054/16523/14057.pdf>

Références

Bocquené G. et A. Franco (2005) - Pesticide contamination of the coastline of Martinique. *Mar. Poll. Bull.*, 51: 612-619

Bodiguel X . Bertrand J., Fremery J. (2011). Devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques des espèces marines consommées aux Antilles (Chloetro). DEAL Martinique, Direction de l'Environnement de l'Aménagement et du Logement, Martinique 972. DSV Martinique, Direction des Services Vétérinaires, Martinique 972. Onema. ODE, Office de l'eau Martinique 972, Ref. Délégation des Antilles - Station du Robert, 54p. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00036/14684/>

Coat S., Bocquené G., Godard E., (2006). Contamination of some aquatic species with the organochlorine pesticide chlordecone in Martinique. *Aquat. Living Resour.*, **149**, 181-187, 2006.

Multigner L., J. R. Ndong, A. Giusti, M. Romana, H. Delacroix-Maillard, S. Cordier, B. Jégou, J.-P. Thomé, and P. Blanchet (2010) - Chlordecone Exposure and Risk of Prostate Cancer, *Journal of Oncology*, **28**(21): 3457-3462

Perspectives

Ces trois études présentées dans ce chapitre et celle sur la contamination des ressources exploitées (chapitre III) constituaient les principales réalisations dans le cadre du programme Ecos. Des contributions à des ouvrages ou à des notes de synthèse ont été produites sur la contamination chimique des espèces d'élevage¹⁷ et sur celle des saumons par les POP¹⁸.

Les difficultés, pressenties lors du démarrage de ce projet « Contamination chimique et Santé » qui visait une approche sanitaire de la contamination marine, ont pesé sur le bon déroulement de cette activité et l'élan des travaux sur la bioaccumulation n'a pas suffisamment bénéficié à cette approche. L'effort limité qui a pu être mobilisé s'est surtout focalisé sur des actions de type inventaire de la contamination, avec comme motivation la réactualisation de données sur la contamination des ressources exploitées acquises à la fin des années 80. Ces études nécessaires, restent toutefois en marge des recherches plus amont conduites à Ifremer soit dans le cadre de la surveillance environnementale ou soit sur la compréhension des processus conduisant à la bioaccumulation ou à la biotransformation. Les travaux réalisés sur la contamination des ressources halieutiques par la chlordécone répondaient à des demandes des services de l'état (Onema, Ode, DSV) et les travaux qui ont suivi, réalisés en partenariat, reposaient sur l'expertise Ifremer dans les domaines de l'halieutique et du devenir des contaminants.

¹⁷ Contaminants de l'environnement et sécurité alimentaire ; impact de l'environnement sur la pêche et l'aquaculture, normes sanitaires et sécurité alimentaire" (contributeurs : Abarnou A, Lassus P, Verrez-Bagnis V, Erard-le-Denn E, Pommepuy M). In : Gérard A. Pisciculture marine Eléments de prospective (mars 2006).

¹⁸ - Contaminants chez les salmonidés d'aquaculture p 217-225 In : Salmonidés d'aquaculture C. Knockaert, Editions Quae pp :327

Quoique il en soit, ces études ont apporté des informations récentes sur les niveaux de présence de composés encore peu étudiés (dioxines, PBDE) ou non étudiés jusqu'ici, dans les produits de la mer (composés polyfluorés). Notons encore, que cette approche sanitaire de la contamination qui n'est pas dans les missions d'Ifremer, s'inscrit bien dans les objectifs de la DCSMM et tout particulièrement du descripteur 9 défini ainsi : «Les quantités de contaminants présents dans les poissons et autres fruits de mer destinés à la consommation humaine ne dépassent pas les seuils fixés par la législation communautaire ou autres normes applicables ». L'approche écosystémique des recherches dans le domaine des ressources marines pourrait être une opportunité pour une prise en compte des préoccupations sanitaires dans nos travaux, sous réserve que les interactions et complémentarités avec les agences comme l'Anses et les services administratifs (DGAL) soient clairement précisées.

Chapitre VI : PCB et dioxines dans les matrices environnementales

Sommaire

VI. 1 - Contexte et objectifs	p. 115
VI. 2 - Résultats marquants	116
VI.3 - Perspectives	121

VI. 1 - Contexte et objectifs

L'intérêt pour les mesures de contaminants, s'est jusqu'ici essentiellement porté sur les concentrations de composés individuels pour décrire et comprendre la contamination chimique et son devenir. Dans ce chapitre il s'agit d'étudier la distribution relative des différents composés suivis dans les prélèvements étudiés. Cette distribution, véritable empreintes de la contamination, qui à la manière de l'empreinte digitale caractéristique de la personne, révèle une part de la nature des substances présentes, de leur origine et de leur historique.

En effet, d'une manière générale cette distribution des contaminants dépend de nombreux facteurs liés aux caractéristiques des substances mesurées et de leur origine, aux facteurs écologiques et biologiques qui agissent sur leur présence et leur évolution dans l'environnement marin. En retour, l'examen détaillé de ces empreintes dans les matrices environnementales eau, sédiment, organismes renseigne sur l'origine des substances et sur les processus qui déterminent leurs présence dans les tissus biologiques. Les questions sous-jacentes peuvent s'énoncer ainsi :

- Y a-t-il une (des) empreinte(s) caractéristique(s) des PCB et dioxines (PCDD/PCDDF dans les matrices environnementales marines ?
- Comment l'examen des empreintes de contamination contribue à valider des résultats d'analyse ?
- Est-il possible d'estimer, et dans quelles limites, les quantités toxiques équivalentes (TEQ) à partir des concentrations des PCB indicateurs ?
- Comment les empreintes de contamination dans différents organismes (poissons/mollusques) peut distinguer les différents composés selon leur capacité à être bioaccumulés ou au contraire biotransformés ?

Cette interprétation des empreintes de contamination se limite aux PCB et aux dioxines. Ce sont les composés pour lesquels, et de très loin, on dispose de plus de données. Les HAP, plus rarement suivis dans les travaux présentés dans ce mémoire, représentent un cas d'école particulièrement intéressant, compte tenu de leur origine diverse (hydrocarbures d'origine pétro ou pyrolytique) et leur capacité à être biotransformés et éliminés par les organismes supérieurs. Pour les contaminants de type phtalates ou PBDE les données acquises sont trop limitées.

VI. 2 - Résultats marquants

Les PCB indicateurs dans les sédiments, mollusques et poissons

Il s'agit des 7 congénères de PCB (7-ICES-PCBs) communément suivis dans les travaux sur les PCB. Rappelons que le CB118 (2'3'4'4'5' penta-chlorobiphényle), composé mono ortho-substitué, appartient à la fois au groupe des PCB composés indicateurs et à celui des PCB de type dioxine (PCB-DL).

Les empreintes des PCB indicateurs (Figure VI-1) sont caractérisées par la prédominance du CB153 (2'2'4'4'5'5' - hexachloro biphényle). Il est un des constituants les plus présents dans les mélanges techniques initialement à l'origine de la pollution par les PCB et un des congénères de PCB les plus faciles à mesurer. De plus, il est très persistant dans l'environnement abiotique et n'est pas métabolisable, compte tenu de l'absence de paire d'atomes de carbone non chlorés en position méta-para (position -3et -4). Pour cet ensemble de raisons, le CB153 est pris comme la référence de composé persistant pour l'étude des empreintes.

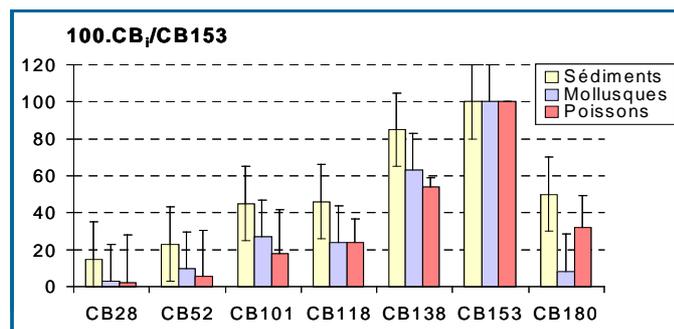


Figure VI-1 : Empreintes des PCB dans les matrices marines. Il s'agit de concentrations déterminées dans les sédiments côtiers (600 mesures), les mollusques (3000) et les poissons du littoral (128) et normalisées au CB153.

Outre la prédominance annoncée du CB153, et en dépit de l'imprécision sur l'expression de rapports de concentrations, on observe que les congénères les moins chlorés (CB28, 52, 101, 118, 138) partiellement dégradables, sont proportionnellement moins abondants dans les organismes que dans les sédiments. En ce qui concerne le CB180 (7 atomes de Cl), les différences des niveaux de présence dans les organismes s'expliqueraient par une moindre disponibilité pour les bivalves filtreurs des PCB les moins solubles (plus chlorés) associés aux particules en suspension et à leur caractère très persistant qui entraînent l'augmentation des teneurs relatives des contaminants les plus hydrophobes dans des organismes moins exposés, comme les poissons ; ces espèces mobiles fréquentant des zones plus au large et moins exposées aux apports de contaminants d'origine continentale.

Le caractère sensiblement constant de la composition globale des résidus PCB dans l'environnement marin littoral, toutes matrices confondues s'explique par leur appartenance à un même groupe de substances possédant des caractéristiques physico-chimiques très proches et provenant très majoritairement d'une seule source, la production et l'utilisation des mélanges techniques de PCB dans les équipements électriques.

Un des tous premiers enseignements de ce constat de la similarité des empreintes de PCB et du caractère constant de la composition des résidus de PCB dans les matrices environnementales est que la contamination par les PCB peut être décrite par le CB 153, par d'autres congénères de PCB ou par des sommes de CB puisqu'ils varient tous ensemble (corrélations hautement significatives). En toute rigueur ces corrélations doivent être

systématiquement vérifiées en préalable à l'expression de résultats de mesures en somme de PCB et, a fortiori, de l'utilisation de la dénomination de PCB totaux sans autre précision. Au contraire, des résultats de mesures de PCB qui s'écarteraient de ce constat général d'une composition en PCB quasi constante devraient en premier lieu alerter sur la qualité des données (problèmes analytiques, interférences, ou mauvaise transcription de résultats) ou le cas échéant être perçus comme un indice pertinent, à explorer pour déchiffrer d'autres facteurs agissant sur la distribution des contaminants (voir encart consacré à l'étude Rhapsodis).

L'étude Rhapsodis, réalisée dans le cadre du Programme Scientifique Seine Aval et coordonnée par D. Boust (IRSN-Cherbourg), avait pour but l'utilisation de carottes de sédiments profonds prélevées dans une darse du port de Rouen pour retracer l'historique des apports de contaminants par la Seine. Des sous-échantillons d'une carotte profonde (-5 m) ont été datés et analysés.

La figure VI-2 illustre la décroissance de la contamination (somme des 7 PCB) entre 1970, période correspondant au pic de production et d'utilisation des PCB en Europe occidentale et le début des années 2000. Cette décroissance est la plus sensible autour des années 70-80, ce que l'on peut rapprocher de restrictions réglementaire d'utilisation des PCB à partir de 1976. Dans le cas du CB153 cette diminution de la contamination suit une cinétique du premier ordre conduisant à un temps de demi-contamination de l'ordre de dix ans (9,5 ans).

Au contraire de ce qui a été dit sur la caractère constant de la composition en PCB, les empreintes dans le sédiment varient avec la profondeur et le CB 153 n'est pas systématiquement le composé majoritaire. Cette évolution de la distribution relative des congénères pourrait s'expliquer par une modification, vers 1970-1980, des usages des différentes formulations techniques de PCB en faveur de mélanges techniques les plus chlorés (Breivik, 2002) et leur utilisation limitée aux systèmes clos.

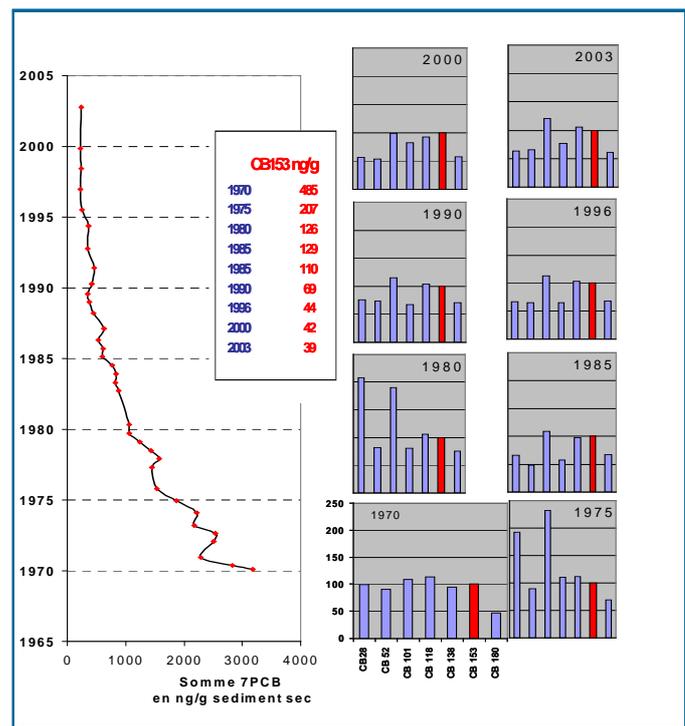


Figure VI-2 : Distribution des PCB dans les sédiments profonds : niveaux et empreintes

Berthe T., D. Boust, et P. Lesueur P.- Projet RHAPSODIS 2008-2011-(Reconstitution de l' Historique des Apports Particulaires à la Seine par l' Observation De leur Integration Sédimentaire) Rapport final Programme Scientifique Seine Aval, Sept.2012

Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach. I. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.*, **290**:181-198

Empreintes des PCB de type dioxine dans les moules et les poissons

Dans les moules et les poissons on observe la même distribution relative des différents congénères de PCB de type dioxine (Figure VI-3) en accord l'origine unique de la contamination environnementale par les PCB. Il apparaît ainsi que, sur la base des concentrations mesurées dans les produits de la mer le CB118 est le composé largement majoritaire (CB118 : 60-62 % de la somme des PCB-DL, moyenne calculée sur 322 déterminations dans des moules et poissons), suivi des CB105 (16%), CB156 (8 %) et CB167 (6,7%), les autres PCB-DL ne contribuant ensemble que pour moins de 10% à l'ensemble des PCB de type dioxine.

Ces proportions changent complètement lorsque ce sont les contributions à la TEQ (Quantité toxique Equivalente) qui sont prises en compte (Figure VI-3 B). Les composés CB126 (87-90%), CB118 (3,5-5,6), CB169 (3,3-4,1%), CB105 (0,7-1,3%) et CB156 (0,5-0,7%) apportent ensemble plus de 95% au TEQ. A part le CB118, très présent mais peu toxique (TEF =0,00003) ce sont des composés très peu abondants (CB126 et 169) qui contribuent le

plus au TEQ ; le CB126 qui sur la base de concentrations mesurées (0,5% de la somme des PCB-DL) intervient pour plus de 85% à la toxicité.

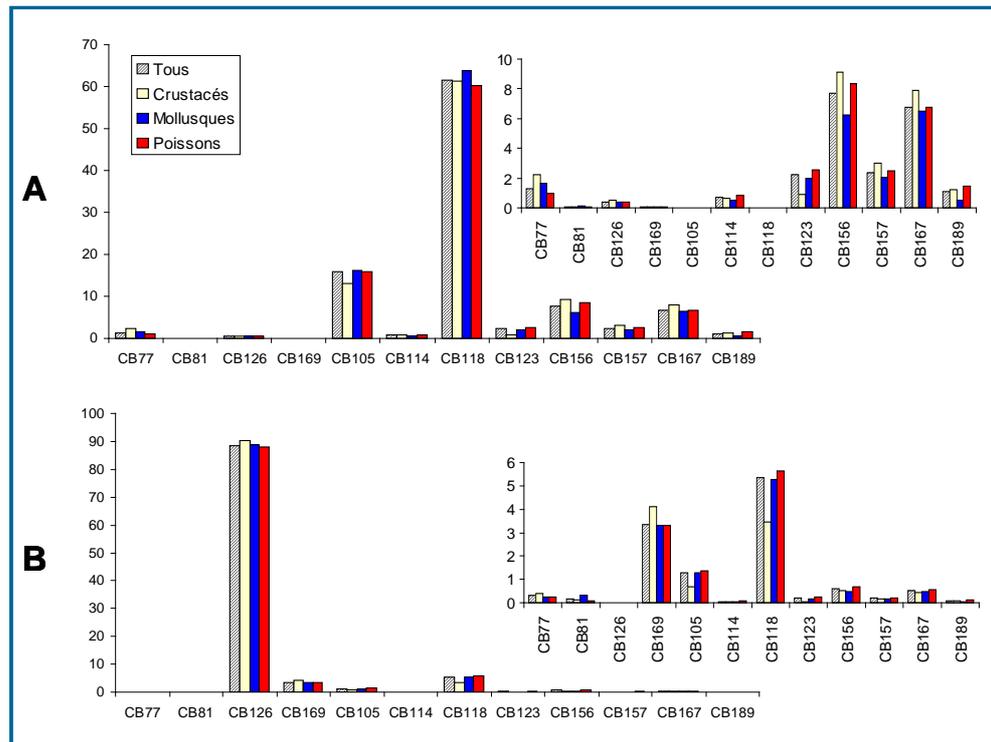


Figure VI-3 : Empreintes des PCB DL dans les matrices marines. Il s'agit de concentrations mesurées dans la chair de crustacés (19 déterminations), de mollusques (88), des poissons (163). Fig.VI-3-A : Concentrations relatives, normalisées par rapport à la somme des PCB-DL et en Fig.VI-3-B : contributions individuelles à la quantité toxique équivalente des PCB-DL.

Rappelons que la mesure des PCB-DL, nécessaire à l'estimation de la quantité toxique équivalente, requiert l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse en haute résolution, méthode de référence pour leur détermination avec la sensibilité et la précision requise. Indépendamment de la toxicologie des PCB-DL et de la démarche qui conduit à l'établissement des TEF (Facteurs de toxicité équivalente) cette approche qui consiste à mesurer un des composés parmi les moins abondants pour évaluer la charge toxique, n'est pas des plus satisfaisantes du point de vue de la métrologie.

Empreintes des dioxines dans les moules et les poissons

A la différence de celle des PCB, la présence de (PCDD et PCDF) dans l'environnement provient de diverses sources, principalement les processus de combustion (incinération des déchets urbains, gaz d'échappement de véhicules) et ceux impliquant la chloration (production de chlorophénols, de PCB, de certains pesticides, blanchiment des pâtes à papier). L'empreinte des PCDD et PDF dans les matrices environnementales permettrait de « tracer » l'origine de ces substances. Toutefois, hormis le cas de forte contamination (proximité de sources), c'est rarement possible dans la mesure où ces contaminants d'origine diffuse sont présents au niveau de traces, et sont partiellement dégradés dans l'environnement et biotransformés.

Il s'avère que les empreintes de PCDD et PCDF (congénères substitués aux positions -2378) diffèrent peu entre crustacés, mollusques et poissons. Par contre l'importance relative des différents congénères de PCDD et PCDF change totalement sur la base de selon le mode d'expression de la contamination. Sur la base des concentrations (fig. VI-4 A et B), les composés les plus présents sont, dans l'ordre, OCDD, 2378-TCDF, 23478-PeCDF, 2378-TCDD, 12378-PeCDD. Par contre, selon leur importance les contributions individuelles des différents congénères au TEQ (fig. VI-4 C) sont dans l'ordre 2378-TCDF, 23478-PCDF, 12378-PCDD et 2378-TCDD ; l'OCDD ($TEF_{OMS2006} = 0,0003$) ne contribue pas ou très peu à la quantité toxique globale.

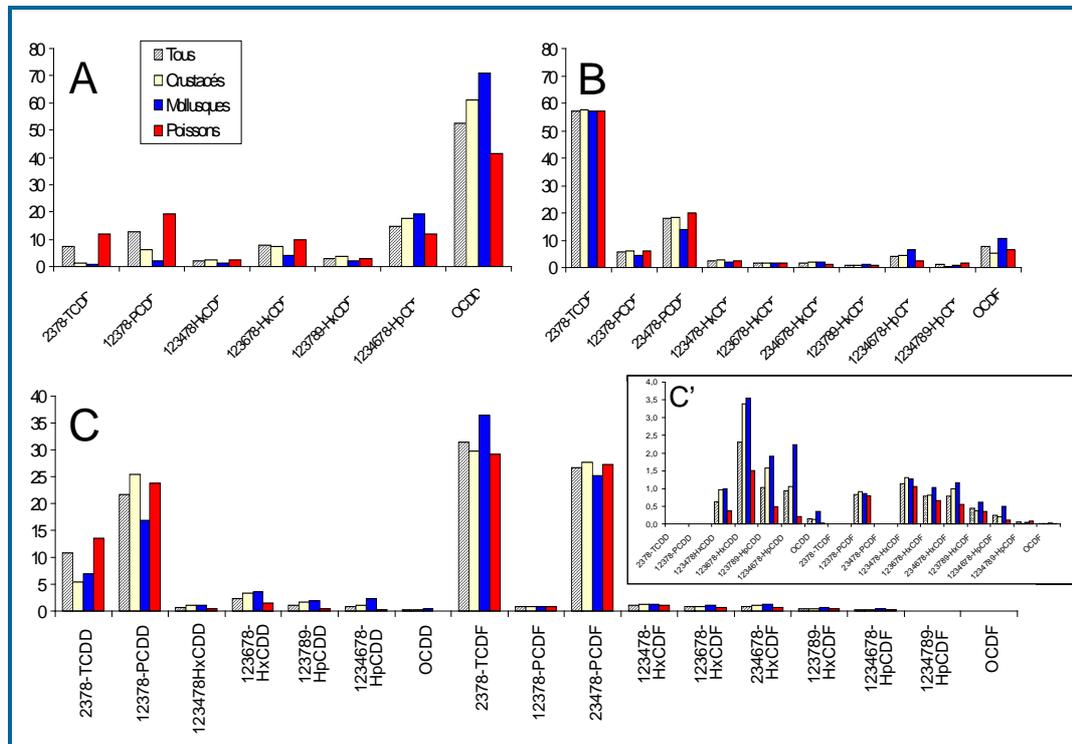


Figure VI-4 : Empreintes des PCDD et PCDF dans les matrices marines. Il s'agit de concentrations mesurées dans la chair de crustacés (19 spécimens), mollusques (88), des poissons (163). Concentrations des congénères toxiques de PCDD relatives normalisées par rapport à la somme des PCDD mesurées (Fig.; VI-4 – A) ou des composés individuels toxiques de PCDF à la somme des PCDF mesurées. (Fig.VI-4 – B). Contributions de ces composés au TEQdioxine (PCDD et PCDF)(Fig VI-4 –C) avec (en C') un agrandissement pour les composés qui contribuent pour moins de 4% au TEQ.

Estimation des quantités toxiques équivalentes à partir de la mesure des PCB indicateurs

La TEQ, grandeur opérationnelle déterminée dans les plans de contrôle, définit la sécurité sanitaire des produits alimentaires vis à vis de la contamination par les dioxines¹⁹. Les constats précédents montrent que d'une part les PCB-DL contribuent de façon très importante à la TEQ totale (de 3 à 5 fois plus que les PCDD et PCDF) et que d'autre part la composition des PCB indicateurs, des PCB-DL et à un degré moindre des PCDD/F dans les organismes restent constantes et très semblables. Dès lors, il devient possible d'estimer les TEQ à partir des teneurs des constituants majoritairement présents et donc plus accessibles par la mesure.

Les figures VI-5 montrent les corrélations entre les TEQ et le CB 153 mesurés dans la chair de moules et de poisson sur la base de la compilation des données acquises dans les différentes études.

¹⁹ Règlement (UE) N°1259/2011 de la Commission du 2/12/2011 modifiant le règlement (CE) N° 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en dioxines, en PCB de type dioxine et en PCB autres que ceux du type dioxine des denrées alimentaires JOUE, L320/18 3.12.2011.

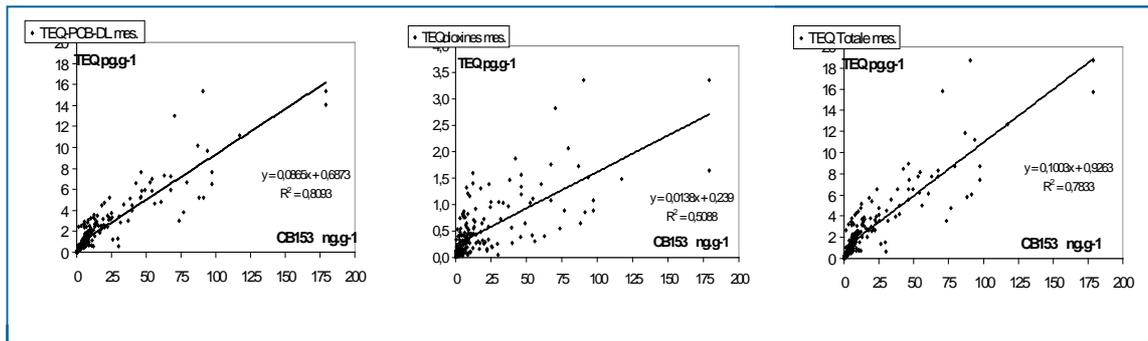


Figure VI-5 : Corrélations entre les TEQ mesurées et les concentrations mesurées du CB153.

Comme prévu, et du fait que tous les PCB varient ensemble, la variation du TEQ est corrélée à celle du CB153. La corrélation entre TEQ dioxines et CB153 est moins forte, du fait que la présence de PCDD et de PCDF s'explique par le fait que généralement la contamination par les PCB témoigne aussi d'une contamination chimique globale par les composés d'origine anthropique plus marquée dans les zones côtières et estuariennes, et aussi par la formation de PCDF lors de la synthèse produisant les mélanges techniques de PCB. La corrélation entre le TEQ totale et le CB153 s'explique par la contribution des PCB à la TEQ totale bien supérieure à celle des PCDD/F, et cette caractéristique est généralement plus marquée dans les prélèvements d'origine côtière et estuarienne généralement plus contaminés.

A partir des équations des régressions entre CB153 et TEQ il est possible de calculer des valeurs de TEQ, et ensuite, de les comparer aux valeurs mesurées par la méthode de référence (Figure VI-6).

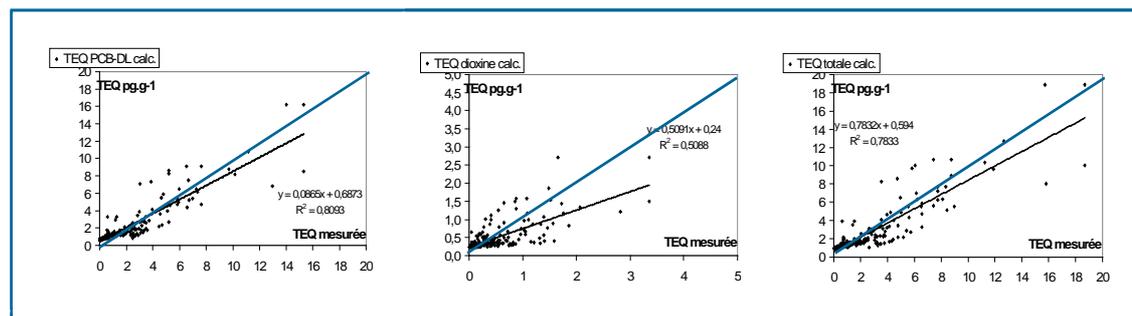


Figure VI-6 : Comparaison des TEQ calculées (régressions (TEQ f CB153) aux TEQ déterminées à partir des concentrations (en bleu ; la première bissectrice correspondant à TEQ calculée = TEQ mesurée).

Il n'existe pas de réglementations pour le calcul des concentrations maximales pour les TEQ PCB-DL. Ces valeurs toxiques de référence n'ont été établies que pour le TEQ dioxines (3,5 pg.g⁻¹ p.h.) et pour le TEQ totale (6,5 pg.g⁻¹ p.h.). Sans préjuger des niveaux de contamination en dioxines, (TEQ dioxines relativement faibles, le plus souvent moins de 0,5 pg.g⁻¹ p.h.), il paraît possible de fixer par différence le TEQ PCB-DL maximale à 3 pg.g⁻¹ p.h.. Cette valeur maximale correspondrait à une concentration en CB153 à ne pas dépasser d'environ 25 ng.g⁻¹. et au delà de laquelle la non conformité des prélèvements avec la réglementation devrait être confirmée par la méthode d'analyse chimique de référence.

Valorisation

Abarnou A., Babut M., Duchemin J. (2008)- PCB and DL-PCB correlations in marine organisms : a possible approach to the estimations of the TEQ ? *Organohalogen Compounds, Vol 70 (2008) p 1020-1023*

Babut M., Miège C., Villeneuve B., Abarnou A., Duchemin J., Marchand P., Narbonne J.-F. (2009). Correlations between dioxin-like and indicator PCBs: Potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. *Environmental Pollution*, 157(12), 3451-3456. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/6979/>

VI. 3 - Perspectives

En premier approche, il apparaît que les empreintes de PCB, PCB-DL ou PCDD/F présentent une grande similarité dans des prélèvements du même type (sédiments ou tissus biologiques). L'observation d'une composition différente dans des échantillons de même matrice doit être considérée comme une première alerte sur la qualité de la mesure. Si ces différences de composition restent toujours observées après la validation des résultats analytiques, l'examen détaillé des différences peut apporter des informations sur les usages passés de produits chimiques persistants (exemple des sédiments profonds de la darse du Port de Rouen, P ;117) ou sur les sources de contamination (par exemple la prépondérance des PCDF sur les PCDD dans les échantillons de mollusques de l'estuaire de Seine). Par contre, dans le cas des dioxines, présents à des niveaux très faibles l'utilisation des empreintes de contaminants est d'un intérêt limité (sources diffuses).

Le caractère constant des de l'empreinte des PCB et des dioxines dans les produits de la mer et les corrélations qui s'en déduisent peuvent constituer une alternative acceptable, (moindre coûts et délai de réponse raccourci) à la méthode de référence, pour obtenir une première estimation semi-quantitative de la quantité toxique équivalente en dioxine (TEQ) grandeur utilisée pour déterminer la sécurité sanitaires des produits consommés vis à vis de la contamination en PCB et dioxines. Cette détermination fait appel à la technique de référence par mesure des PCB-DL et des PCDD/F par chromatographie à haute résolution couplé à la spectrométrie de masse à haute résolution HRGC-HRMS et dilution isotopique, technique relativement coûteuse. Dans le cas des produits de la mer, et en particulier les espèces du large, selon les résultats de plan de contrôle les niveaux sont dans la grande majorité des cas très souvent bien en dessous des valeurs réglementaires. L'approche proposée sur la base de relation TEQ f CB153, doit être qualifiée (domaine d'application, incertitudes) sur des prélèvements d'espèce et d'origine plus diversifiées.

Une autre possibilité, qui sort de notre domaine de compétence concerne des recherches à mener en toxicologie. Ces travaux viseraient à définir une valeur toxique de référence se rapportant à une grandeur analytiquement plus accessible et représentative de composé appartenant aux groupes de substances incriminées.

Enfin, l'étude des empreintes de contaminants et la comparaison des empreintes entre matrices, comme par exemple mollusques et poissons ou mollusques et crustacés permet de différencier ces composés selon leur caractère métabolisable (voir annexe du chapitre IV). Les efforts dans cette direction n'ont pas été complètement à la hauteur des attentes mais cette approche permettrait de jauger les contaminants entre ceux qui sont bioaccumulés comme les composés très persistants (composés modèle CB153) ou au contraire métabolisés comme le BaP. Une première étape dans cette direction pourrait être de reprendre les données disponibles sur les contaminants dans les organismes incluant obligatoirement le CB153, le rang trophique de ceux-ci et d'identifier dans cette base de données reconstituée les sous ensemble de données pour lesquelles cet indice de métabolisation apparaît cohérent et déterminer les conditions limites de sa validité (espèces, zones, conditions environnementales,..).

Bilan général et perspectives

Les différentes réalisations auxquelles j'ai contribué avaient trait à diverses thématiques : l'étude de la chloration de l'eau de mer et les rejets chlorés en mer, la surveillance des contaminants, l'étude des mécanismes conduisant à la distribution de contaminants persistants dans les organismes et dans les réseaux trophiques. Tous ces travaux avaient pour objets communs l'étude de la présence et du devenir de contaminants chimiques en milieu marin, et cela, le plus souvent, dans un contexte de pollution chimique chronique et diffuse.

Le tableau VII-1 donne des ordres de grandeur des concentrations de quelques composés représentatifs des contaminants étudiés.

Tableau 1 : Composés majoritaires et ordres de grandeur de leurs concentrations

Concentrations dans l'eau	
Ions majoritaires	Chloration à 1 mg/L ; 14 μ Moles oxydant (HOCl-OCl ⁻ ; HOBr-OBr ⁻)
Cl⁻	19000 mg/L ou 546 mAtg/L Oxydant résiduel libre
Br⁻	67,3 mg/L ou 0,85 mAtg/L Oxydant résiduel combiné
	brome libre : 10 μM/L monochloramine, 2 μM/L
	Bromoforme CHBr₃ 25 μg/L ou 0,1 μM/L
Contaminants organiques persistants et bioaccumulables	
PCB dans l'eau CB153 : 100-2000 pg/L	PCB dans les tissus biologiques CB153 : 1-100 μg/kg p.h.
	0,25 – 5 pM/L
	2,5 – 300nM/Kg p.h.
	2378 -TCDD ; 10-80 pg/kg p.h.
	0,02 – 0,2 pM/Kg p.h.

Ces ordres de grandeurs varient entre la dizaine de micromoles par litre pour le chlore libre (chap I chloration) et la picomole par litre dans le cas des PCB et moins pour de très

nombreux contaminants organiques. La diversité des substances présentes dans l'environnement marin est une autre caractéristique de la contamination chimique marine.

Au delà de la mesure des contaminants, un des points les plus marquants de cette activité me paraît être l'opposition entre d'une part la réactivité du chlore et des sous produits de la chloration dans l'environnement marin régi par des mécanismes réactionnels relativement complexes et d'autre part le devenir de contaminants persistants dans les réseaux trophiques gouverné, lui, par la biologie.

L'étude de la chloration et des rejets chlorés tient une place marginale dans l'ensemble de cette activité : il s'agit d'une étude d'impact d'ampleur relativement réduite sur un type de pollution chimique localisée et bien identifiée, en relation avec des installations industrielles ou des rejets urbains. Le chlore, agent oxydant très réactif donne lieu à toute une série de réactions dans l'eau de mer ou dans les eaux usées; oxydation des bromures présents naturellement dans l'eau de mer, formation d'oxydants combinés avec l'ammonium, réactions d'oxydation de composés organiques, formation de dérivés organohalogénés (chlorés ou bromés) très divers. Toutes ces réactions contribuent à consommer très rapidement les oxydants résiduels qui sont aussi des agents désinfectants. Leurs effets biocides s'exercent à la base des réseaux trophiques (plancton) et ils ne présentent pas de risques environnementaux ou sanitaires à long terme. Globalement les sous produits organo-halogénés sont plus stables, mais pour la plupart ce sont des composés polaires et/ou volatils peu susceptibles d'être accumulés. Le bromoforme, formé à des concentrations de l'ordre de 20 µg/L est un des sous-produits prépondérants de la chloration de l'eau de mer. Les techniques analytiques disponibles actuellement permettent l'identification d'une multitude de substances des plus diverses à des concentrations de plus en plus faibles. L'étude et la prévention de la formation de sous-produits indésirés lors de la chloration et plus généralement, au cours de traitements désinfectants à base d'oxydant est indispensable dans le cas des eaux de boisson et des eaux de baignades (piscines d'eau douce ou d'eau de mer) en réponse à de légitimes préoccupations d'ordre sanitaire. Les nuisances en milieu marin de tels traitements ne présentent pas une acuité qui justifierait la poursuite des travaux sur l'évaluation des risques chimiques associés à la chloration de l'eau de mer et des rejets chlorés en mer.

Les contaminants organiques persistants, par définition ne sont pas réactifs. Dans les milieux aquatiques, du fait de leur caractère hydrophobe, ils ont la capacité à entrer dans les cycles biologiques en s'adsorbant et aux particules solides et aux cellules phytoplanctoniques en suspension et à s'accumuler dans les organismes, et de proche en proche dans l'ensemble des réseaux trophiques. Ce sont les facteurs environnementaux, écologiques (relations trophiques) et les facteurs biologiques comme la respiration, l'alimentation, la croissance, la reproduction, la métabolisation qui déterminent leur devenir et leur distribution dans les organismes. De plus, la comparaison de la distribution de différents familles de contaminants dans les organismes apporte un éclairage particulièrement intéressant sur les processus de biotransformation ; c'est tout particulièrement le cas des HAP dont les teneurs dans les tissus biologiques diminuent quand on s'élève dans les réseaux trophiques à la différence des PCB, exemples types de contaminants bioaccumulés. A propos de polluants persistants il peut être utile de rappeler que les mécanismes de toxicité d'une substance reposent sur des réactions chimiques/biochimiques propres à chaque entité chimique. En ce sens, à des niveaux de concentrations environnementales, les contaminants persistants ne manifestent pas de d'effets toxiques à court terme. Les effets se manifestent sur le long terme pour les organismes de rang trophique plus élevé, d'autant plus que, du fait de la bioaccumulation, les niveaux d'exposition à ces de substances augmentent en s'élevant dans la chaîne trophique et parce que ces espèces plus évoluées possèdent la capacité à biotransformer de telles substances, avec éventuellement avec la formation de métabolites intermédiaires toxiques et à les éliminer.

Les études sur la chloration et sur la distribution de contaminants dans les organismes ont bien mis en évidence les différences de comportement entre celui du chlore exemple de composés très réactifs et celui des PCB modèles de contaminants persistants. Indépendamment de ce constat ces travaux ont été jalonnés par l'acquisition de nouvelles données sur les niveaux de présence de contaminants peu étudiés, notamment sur les dioxines (PCCD et PCDF), sur les PBDE, sur les phtalates ou les contaminants polyfluorés

(PFC). Il est très vraisemblable que l'ensemble de contaminants potentiellement bioaccumulables et donc partiellement métabolisés présentent des comportements dans les réseaux trophiques qui puissent se situer entre ces deux exemples extrêmes, les PCB bioaccumulés et les HAP biotransformés.

Un autre point majeur de cette activité est l'étude des contaminants dans le compartiment biologique. En ce sens, le travail entrepris dans le « groupe bioaccumulation » sur les facteurs chimiques environnementaux et biologiques agissant sur le transport trophique des contaminants s'est avéré très enrichissant. La modélisation a débouché sur la prédiction des concentrations dans les prédateurs cibles à partir de concentrations mesurées ou calculées dans l'environnement abiotique. Cette démarche entreprise, notamment dans le cadre du projet Gemco aurait du, me semble-t-il, être poursuivie, notamment pour en cerner les limites et les domaines d'application. Une forte demande existe pour ces outils prédictifs du devenir de contaminants chimiques, demande liée à l'évaluation des risques chimiques et à la détermination de critères d'évaluation environnementale (NQE ; norme de qualité environnementale). Un autre intérêt de cette démarche de modélisation, démarche qui reste toujours d'actualité au sein de l'unité BE et son rôle structurant et fédérateur d'ensembles de partenaires aux parcours disciplinaires différents et complémentaires.

Perspectives

Un nouveau contexte

Si le bilan de près de quarante années d'activité sur les contaminants chimiques peut apporter quelques suggestions d'orientations des travaux à venir en ce domaine, force est de constater que les conditions actuelles sont bien différentes de celles des années 70, marquées par un engouement encore récent à l'époque pour l'analyse des contaminants traces et par une prise de conscience naissante de la question environnementale. Ce nouveau contexte, de nature à infléchir les futures études dans le domaine de la chimie des contaminants me paraît être caractérisé par quelques grands traits comme :

- les changements opérés durant ces années par l'industrie chimique allant dans le sens d'une activité plus respectueuse de l'environnement,
- la prise de conscience de plus en plus pressante de la préoccupation environnementale par tous les acteurs de la société se traduisant par un besoin information sur la contamination chimique basée sur des acquis scientifiques validés et partagés par tous,
- la disponibilité d'outils et de savoir faire analytique toujours plus performants qui permettent la détermination de substances les plus diverses à des concentrations infimes. Cette évolution a néanmoins ses contraintes.

Le développement de la chimie industrielle en évolution

Pendant longtemps l'industrie chimique n'a pas été réputée être très exigeante sur ses pratiques en matière de rejets d'eaux résiduaires dans les milieux aquatiques et d'émissions d'effluents gazeux dans l'atmosphère. Depuis 1974, la crise de l'énergie et la prise de conscience de la raréfaction des matières premières ont conduit progressivement à une modernisation des diverses branches de la chimie industrielle et à l'optimisation des procédés industriels. La démarche récente préconisée par la « green chemistry » vise la production de substances et de biens à haute valeur ajoutée, plus ciblés et plus efficaces, obtenus selon des procédés économes en énergie et en matières premières, et cela, avec une maîtrise de l'ensemble du cycle de vie (transport, réduction des déchets, recyclage et destruction finale).

La réglementation progressivement mise en place est un autre facteur de progrès environnementaux. La Directive Reach en est un bon exemple : elle impose aux industriels de démontrer avant la mise sur le marché de nouvelles substances que celles ci présentent un risque limité et maîtrisé pour l'environnement et la santé.

Cette situation nouvelle conduit à une demande accrue d'études et d'expertise sur les substances chimiques dans l'environnement. Il s'agit pour le monde scientifique et plus

spécialement pour la recherche publique dans le domaine des sciences appliquées de se positionner par rapport à cette demande et d'accompagner les partenaires industriels à cette réflexion sur le risque chimique pour l'environnement.

La prise de conscience environnementale et la pression réglementaire accrue

Si la prise de conscience de la contamination de l'environnement n'est pas récente, elle s'est accrue par l'accès généralisé à l'information, ce dont il faut se réjouir, et aussi par l'activité d'association militante. Cette information peut être incomplète ou partielle et ainsi sujette à débats et controverses. Les scientifiques sont conduits à participer à l'expertise, et cela plus fréquemment dans des domaines comme l'environnement et la santé pour lesquels l'attente du public est importante. Ils apportent aux groupes d'évaluation, leurs connaissances et leurs questionnements pour bâtir des avis scientifiquement fondés dans la confrontation et la concertation, selon une démarche transparente. Ils doivent aussi, si nécessaire, se montrer capables de traduire en question de recherche les manques de connaissance ou les incertitudes apparues lors de leurs échanges. Cette contribution de tout chercheur à l'expertise doit être encouragée.

Cette prise de conscience des questions environnementales s'est traduit par la mise en place de plans d'action, la promulgation de règlements, la ratification de conventions internationales visant la préservation de l'environnement. Les directives comme la DCE (Directive Cadre sur l'Eau) ou son prolongement marin la DCSMM (Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin) en sont des exemples. Ensuite, des plans de suivi ou de contrôle peuvent être mis en place pour évaluer l'efficacité de ces mesures de gestion. En ce qui concerne le milieu marin littoral, réceptacle des apports de contaminants d'origines continentales l'évolution de son état est révélateur des efforts de prévention des pollutions réalisés en amont. Les scientifiques marins sont appelés à participer à la définition de programmes de surveillance qui ne soient pas la simple reconduction de suivis mis en œuvre dans les eaux continentales mais qui prennent en compte les spécificités marines et les difficultés d'intervention dans ce milieu. Il peut s'agir des compartiments à suivre, de la sélection des contaminants à analyser, des limites de quantification, des fréquences et des périodes de prélèvements.

Le rôle essentiel de l'analyse des contaminants à l'état de traces

C'est devenu un lieu commun d'énoncer que la perception que l'on a de la contamination chimique de l'environnement marin est, pour une très large part, redevable aux progrès des techniques de mesure. Les équipements complexes et coûteux ainsi que l'expertise technique permettent l'analyse des traces de substances les plus diverses à des concentrations toujours plus faibles. Au delà des performances analytiques en termes de sensibilité, de spécificité et de précision des mesures cette évolution technique a été marquée par l'automatisation et l'informatisation des appareils d'analyse, ainsi que celles des systèmes d'acquisition et de traitement des résultats de mesures. Un autre élément décisif, peut être moins connu, qui a tout autant conforté la connaissance des contaminants est l'effort consacré à l'assurance de la qualité des mesures et au contrôle de cette qualité (utilisation de matériaux de référence aux teneurs certifiées). L'observation de bonnes pratiques de laboratoire est une constante des travaux analytiques qui doit être renforcée à bon escient. En effet, une application trop technocratique de la démarche qualité pourrait conduire à un abaissement des savoir faire et constituer un obstacle à la curiosité et à la perspicacité des analystes.

Plus positivement, les outils et les savoir faire existent et permettent d'acquérir de nouvelles données sur la présence jusqu'ici insoupçonnée de substances dans l'environnement. Il reste essentiel, et cela ne dépend plus uniquement des analystes, de se préoccuper de la signification environnementale de ces nouvelles mesures. Les connaissances, celles des chimistes, des toxicologues et des écotoxicologues, sur le devenir et les effets de tels composés ou de leurs analogues structuraux sont indispensables pour définir des critères d'évaluation environnementale et/ou sanitaire. Il est fait grand cas de contaminants nouvellement identifiés dits « contaminants émergents » laissant peser que ces substances viennent d'apparaître. Le terme anglais, « contaminants of emerging concern » rappelle à juste titre qu'il s'agit de contaminants dont la présence fait l'objet d'intérêt et de

préoccupation croissantes, qu'il faut continuer à mesurer et suivre dans l'environnement, à en étudier le devenir et les effets.

Ce bref tableau du contexte actuel des études sur les contaminants dans l'environnement marin, partait de l'évolution de la demande du monde de l'industrie, puis de celui du public et des décideurs pour se poursuivre par les réponses apportées par les analystes et les écotoxicologues. Cette évocation montre le caractère réducteur, voire même simpliste de la démarche linéaire adoptée pour l'ensemble de cette présentation, à savoir mesure-surveillance-devenir et effets. Les études sur les contaminants chimiques dans l'environnement marin semblent davantage procéder d'une démarche interactive par question-réponse entre ses diverses composantes : la mesure met en évidence la présence de substances potentiellement dangereuses, pour lesquelles des connaissances sur les effets sont disponibles ou à acquérir, ces substances doivent être éventuellement réglementées et suivies dans le cadre de programmes de surveillance qui permettent d'approfondir les connaissances sur leurs niveaux d'exposition.

Quelques possibles orientations

Dans l'élan de ce bilan d'activité et compte tenu du contexte actuel, quelques orientations peuvent être suggérées pour de futures études sur la contamination chimique marine.

Il apparaît souhaitable de recentrer, ou d'accélérer le recentrage en cours, des études sur la contamination chimique dans le contexte de l'environnement marin incluant les ressources biologiques. Bien souvent jusqu'ici, l'approche analytique avait pris le pas sur les autres disciplines ; la disponibilité d'outils analytiques performants et l'expérience acquise avaient donné une orientation décisive aux travaux sur l'identification de composés à l'état de traces et l'étude de leur distribution. Cette approche reste très utile mais pourrait appartenir au passé pour les équipes de recherche. En effet l'arsenal des outils et l'expertise qu'il faut développer et ensuite maintenir au plus haut niveau de performances pour mener à bien ces recherches sur les contaminants à l'état de traces sont en passe de devenir inaccessibles à bien des équipes de recherche. C'est peut être le moment pour donner à ces études sur les contaminants une orientation plus environnementaliste et marine c'est à dire davantage axée sur l'étude du devenir de ces substances chimiques dans l'environnement et les conséquences possibles de cette présence de composés d'origine anthropique sur le fonctionnement des écosystèmes marins.

Cette hypothèse de travail futur peut, selon une approche de chimiste se décliner à plusieurs niveaux :

- Sélectionner des composés type à étudier en priorité. Ce choix se fonde sur divers critères comme la capacité analytique en propre ou en partenariat et sur l'intérêt scientifique que présentent leur détermination et leur étude. On peut par exemple penser à des études comparées entre composés hydrophobes type PCB et composés amphiphiles type PFC moins connus et au comportement différent, ou encore à l'identification de composés parents et de leur métabolites en relation avec les mécanismes de biotransformation et de toxicité ;
- Étudier la distribution et le devenir de ces composés en relation avec les processus biologiques et environnementaux. L'effort accordé aux PCB et PAH dans les réseaux trophiques pourrait être élargi à d'autres substances aux caractéristiques différentes et à d'autres contextes. Peut-on par exemple envisager de spatialiser et avec quelle emprise locale, un modèle de transport et de distribution de contaminants ? Est-il possible de réunir dans un modèle de global de devenir des contaminants les composantes production primaire, fonctionnement trophique et modèle de bioaccumulation ? Comment, les blooms phytoplanctoniques ou l'eutrophisation interviennent sur la distribution des contaminants et leur biodisponibilité pour les organismes supérieurs ? Voilà quelques questions éloignées de la chimie et de la mesure des contaminants qui sont au cœur des préoccupations en écologie côtière et pour lesquels une approche pluridisciplinaire est indispensable, incluant la chimie des contaminants, celle des cycles des éléments naturels, l'écologie et l'hydrodynamique côtière, si on en reste au domaine marin littoral côtier le plus exposé aux apports terrigènes et aux pressions d'origine anthropique.

Dans le domaine de la surveillance, la réflexion est en cours notamment dans le cadre de la mise en place de la DCSMM. Un des intérêts de la surveillance reste le suivi des tendances

de contaminants, le plus souvent à la baisse s'agissant de substances héritées des activités agricoles, industrielles et urbaines passées. L'identification de substances, plus ou moins exotiques, plus polaires et réactives (insecticides,) n'est pas justifiée dans les eaux littorales à la différence des eaux de surface continentales. Le développement d'outils appropriés (échantillonneurs passifs) et leur mise en œuvre dans un nombre très limité de stations de référence pourrait contribuer à la détermination et au suivi de contaminants d'intérêt émergent.

Cet effort d'acquisition de connaissance sur la distribution des substances chimiques dans l'environnement et sur les facteurs agissant sur cette distribution doit être encouragé. En effet ce sont ces mécanismes qui déterminent l'exposition aux contaminants d'origine environnementale composante utile à la démarche d'évaluation du risque chimique et plus particulièrement à l'élaboration de critères d'évaluation environnementale. La deuxième composante de l'évaluation des risques chimiques est celle qui concerne l'évaluation du danger. Cette thématique domaine est celui de la toxicologie et l'écotoxicologie et s'écarte du cadre prédéfini pour ce bilan mais reste bien évidemment une des composantes essentielles de l'analyse du risque.