

Marine JEGADEN
Maîtrise de Biochimie
Université de Rennes I
2001-2002

Centre IFREMER de Nantes
Direction des Ressources Vivantes
Laboratoire d'Ecologie Halieutique
Centre IFREMER de Brest
Direction Environnement et Littoral
Département Ecologie Côtière
Laboratoire Eutrophisation et Bioaccumulation

**Analyse et comparaison des niveaux de contamination en
Polychlorobiphényles et pesticides organochlorés dans les foies de
juvéniles de soles provenant de nourriceries du Golfe de
Gascogne, de la Baie de Seine et de la Somme**

Responsables scientifiques:
Olivier LE PAPE
Véronique LOIZEAU

The logo for Ifremer, featuring a stylized fish silhouette above a yellow horizontal bar with the word "Ifremer" in bold black text.

Ifremer

Remerciements:

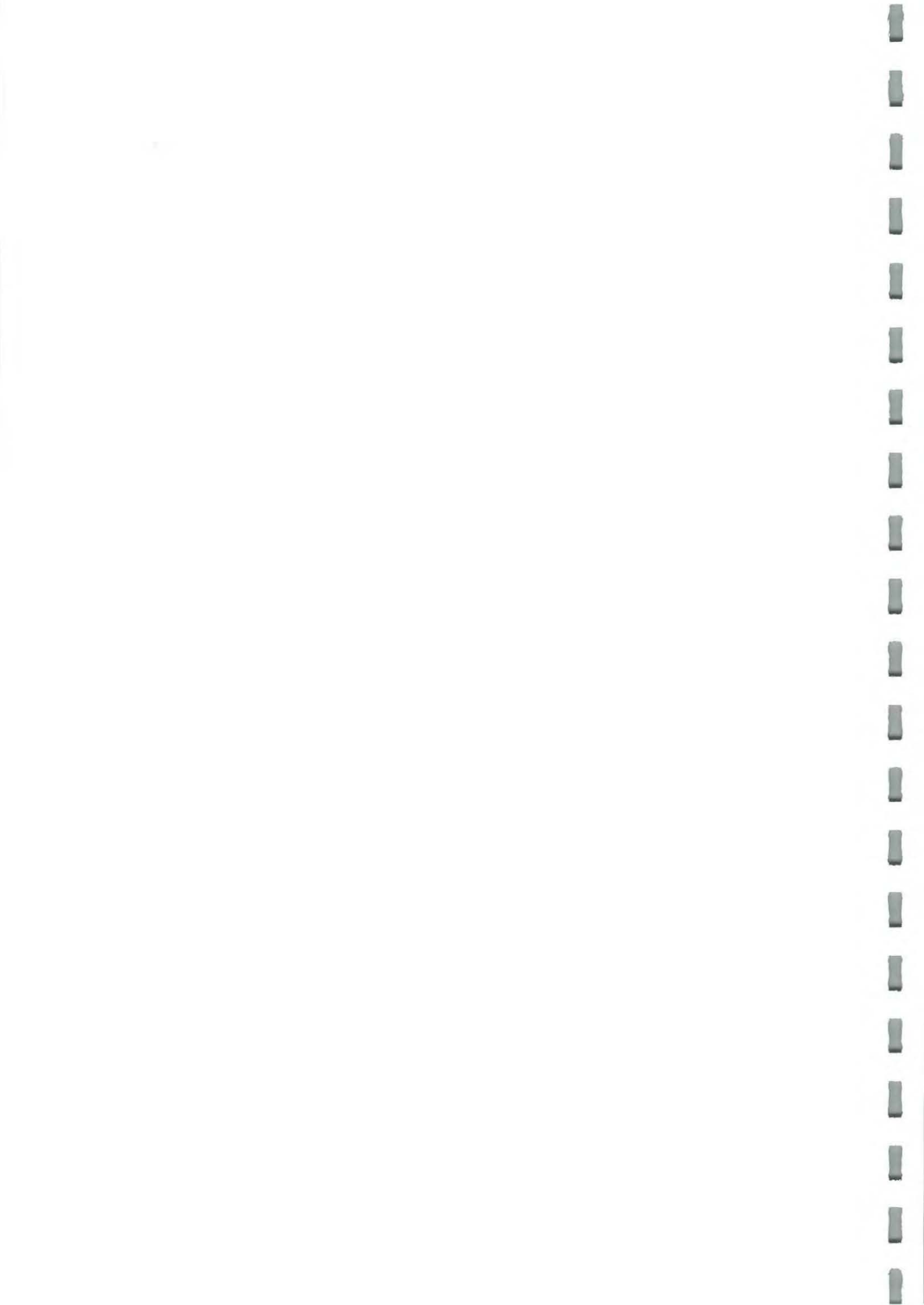
Je remercie en tout premier lieu Jacques BERTRAND, ainsi que Denis BERTRAND, sans qui je n'aurais pu effectuer ce stage.

Je remercie également Véronique LOIZEAU de m'avoir communiqué sa passion, et Olivier LE PAPE pour son aide dans la correction de ce rapport.

L'aide et les précisions techniques d'Anne-Marie LE GUELLEC m'ont été précieuses afin de mener à bien les manipulations au laboratoire et je la remercie pour sa patience et sa gentillesse.

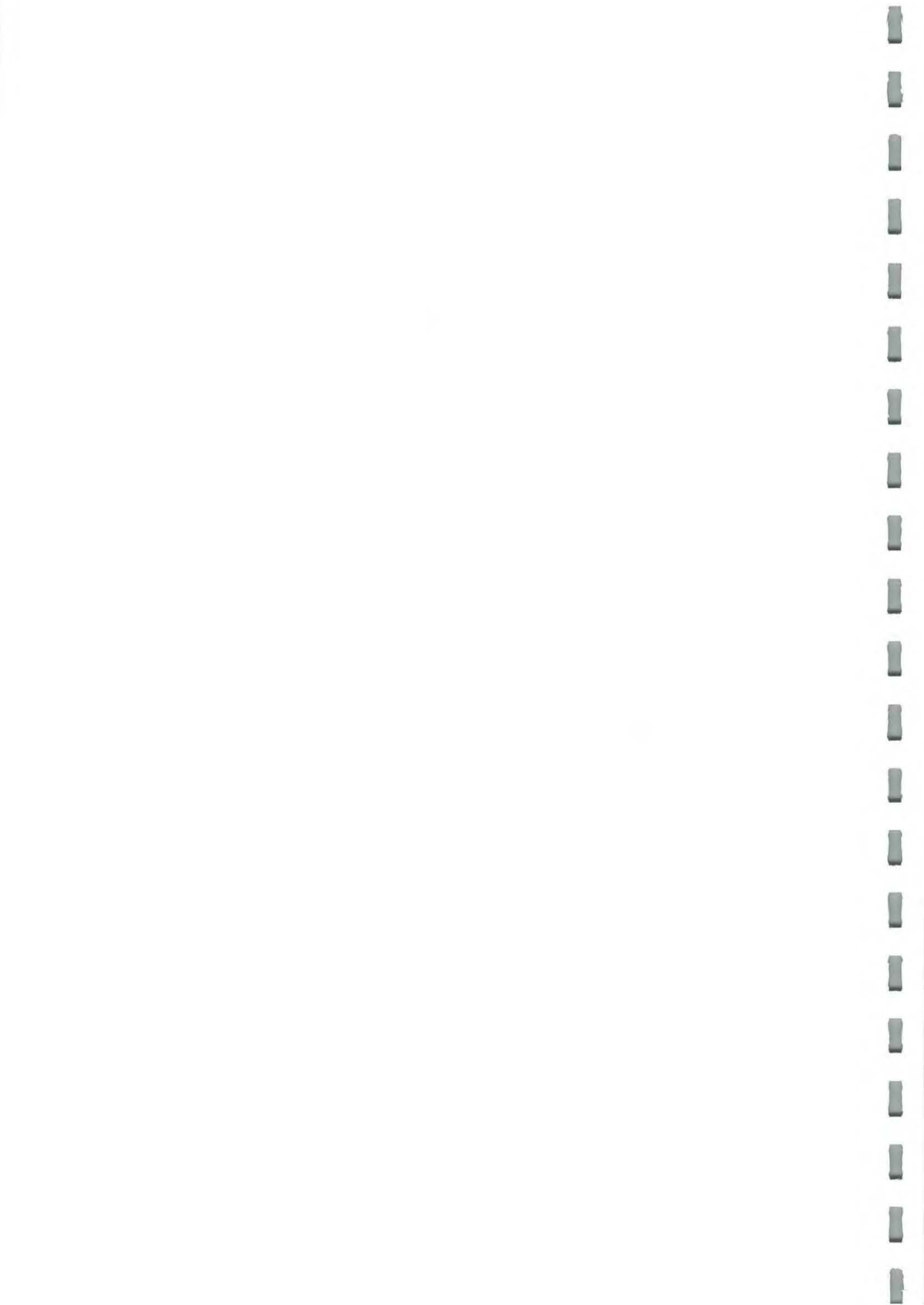
J'adresse également mes plus vifs remerciements à Alain ABARNOU pour sa bienveillance et la magnifique pose de la colonne.

Enfin un grand merci à l'équipage de la Thalassa et à tous ceux qui ont participé à la campagne "Gasprod", notamment Xavier PHILIPPON, Yves MONBET, Michèle GOURMELON, Michel LUNVEN, Françoise ANDRIEUX, Philippe CANN, Jean-Marie JOUANEAU, Marie-Madeleine DANIELOU, Marion RICHARD, François LE LOC'H, Jean-Dominique GAFFET, Pierre LE HIR, Hervé JESTIN, Mickaël, Gérard DUCHEMIN, sans oublier Norbert...



SOMMAIRE

Avant-propos	3
1. Introduction	5
2. Situation de l'étude	7
2.1. Choix de l'espèce cible	7
2.2. Situation géographique	7
2.3. Présentation des contaminants étudiés	7
2.3.1. Les Polychlorobiphényles (PCB)	7
2.3.2. Les pesticides organochlorés	9
3. Matériel et méthodes	11
3.1. Campagnes de prélèvements	11
3.2. Préparation des échantillons au laboratoire	11
3.3. Dosage des PCB et pesticides organochlorés	11
3.3.1. Extraction au Soxtec	13
3.3.2. Purification/séparation	13
3.3.3. Détermination et quantification des composés par chromatographie en phase gazeuse.	15
3.4. Analyse des chromatogrammes	17
3.5. Reproductibilité/Fiabilité de la méthode	17
3.6. Comparaison avec les données du Réseau National d'Observation (RNO)	19
4. Résultats	19
4.1. Caractéristiques du niveau de contamination des zones côtières étudiées	19
4.2. Comparaison des niveaux de contamination dans les juvéniles de soles des différents sites de Manche Est et du Golfe de Gascogne	21
4.3. Comparaison des niveaux de contamination en fonction de l'âge	23
4.4. Comparaison des niveaux de contamination mesurés pour la sole avec les données du RNO	23
5. Discussion	25
5.1. Contamination des différents sites étudiés	25
5.2. Mise en évidence de la bioaccumulation et de la métabolisation des contaminants organiques chez les juvéniles de soles des groupes 0, 1, 2	25
5.3. Nécessité de dosages de contaminants organiques dans les soles	27
6. Conclusion et perspectives	29
Lexique	31
Bibliographie	33
Annexes	35



Avant-propos

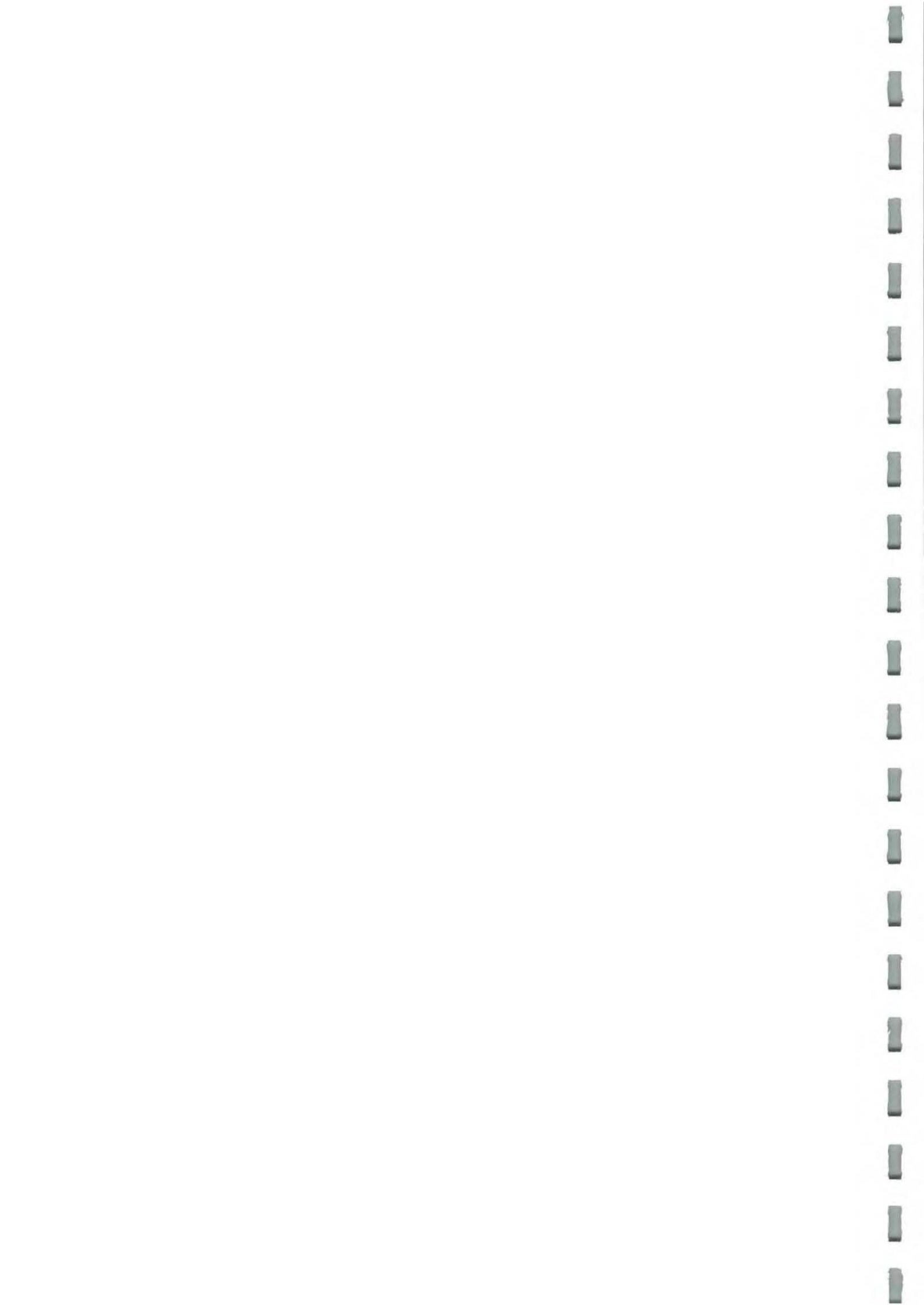
Ce stage s'est déroulé à l'IFREMER du 15 avril au 28 juin, au centre de Brest au sein de la Direction de l'Environnement et de l'Aménagement du Littoral (DEL), dans le laboratoire Eutrophisation et Bioaccumulation (EC/EB) du département d'Ecologie côtière, et au centre de Nantes au sein de la Direction des Ressources Vivantes (DRV), dans le laboratoire Ecologie Halieutique (ECOHAL) du département Ressources Halieutiques (RH).

Le laboratoire DEL/EC/EB développe actuellement un programme de recherche sur la bioaccumulation des contaminants. Celui-ci a pour but d'étudier les aspects biologiques, chimiques et environnementaux de ces processus, afin d'établir des modèles mathématiques de bioaccumulation dans les réseaux trophiques. Le travail effectué dans ce laboratoire a donc pour but de fournir les premières mesures pour développer un modèle de bioaccumulation des contaminants organiques chez la sole.

Le laboratoire DRV/RH/Ecohal s'intéresse, entre autres thématiques, aux habitats essentiels pour les ressources vivantes, tout particulièrement en milieu côtier où la pression anthropique est forte. Les dosages de contaminants réalisés sur les soles au cours de ce stage ont permis de comparer, en terme de contamination chimique, différentes zones côtières où se concentrent les juvéniles de soles.

La campagne de chalutage "Gasprod", à laquelle j'ai participé, s'est déroulée dans le Golfe de Gascogne du 25 avril au 4 mai 2002 à bord du N/O Thalassa de l'Ifremer. Les poissons utilisés pour les analyses lors de ce stage avaient été pêchés lors de campagnes antérieures, en septembre 2001 (Campagnes "Nurse 2001", "IGA Somme", "Seine-Aval 2"). Toutefois, cet embarquement m'a permis de connaître le mode de prélèvement des échantillons sur lesquels j'ai travaillé, les protocoles étant très similaires.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du Grand Défi "Golfe de Gascogne" de l'IFREMER.



1. Introduction

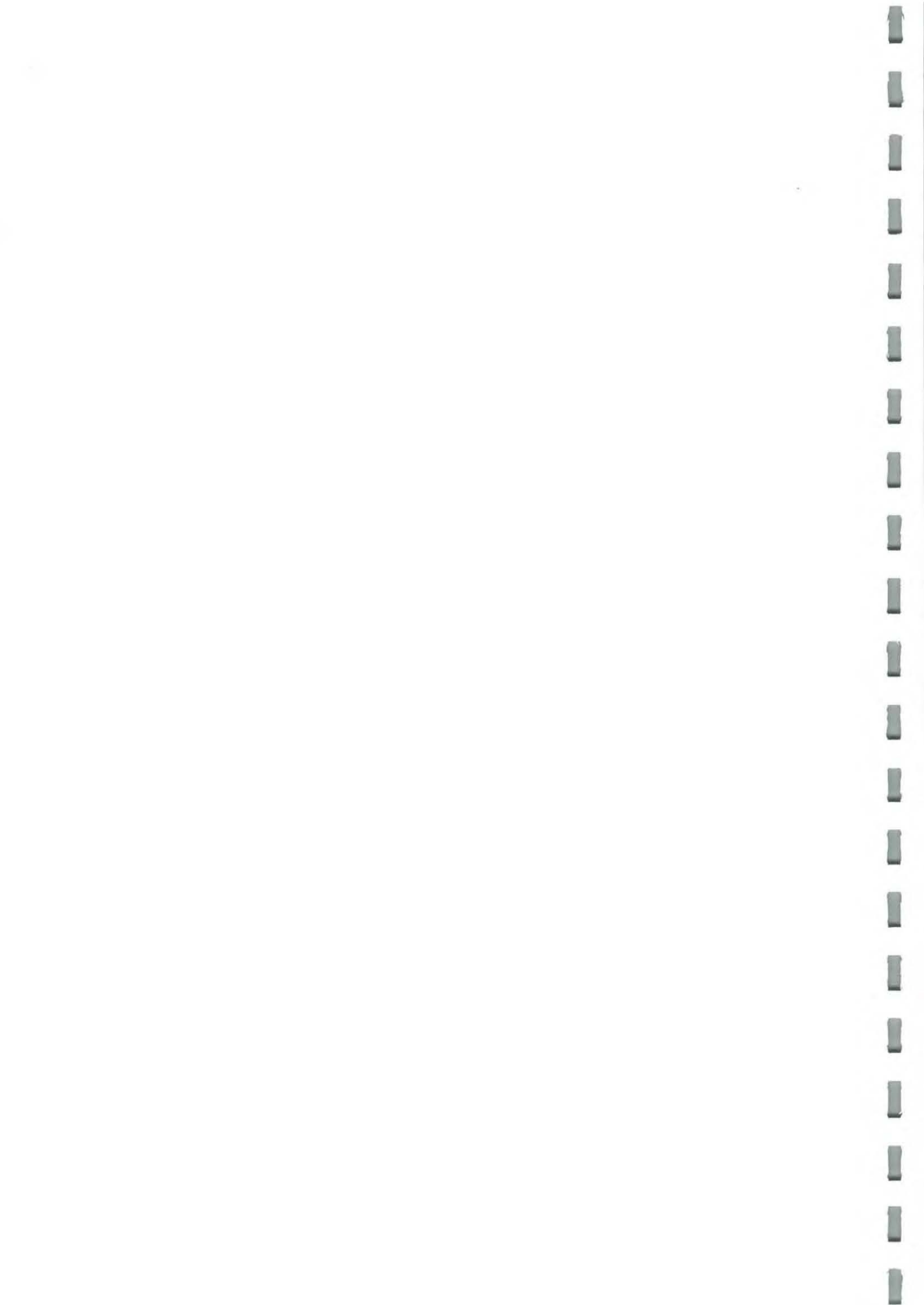
Le travail réalisé au cours de ce stage contribue à atteindre deux objectifs :

D'une part, contribuer à la compréhension du devenir des contaminants organiques de haut poids moléculaire dans les réseaux trophiques pour définir l'exposition des organismes à ces contaminants persistants, bioaccumulables, et toxiques. D'autre part, comparer la qualité de différentes zones côtières sensibles pour le renouvellement de plusieurs espèces de poissons.

Il s'agissait de déterminer le niveau de contamination en Polychlorobiphényles (PCB) et quelques pesticides organochlorés dans les foies de juvéniles de soles prélevées dans le Golfe de Gascogne dans le cadre du Programme National d'Ecologie Côtière, et dans les Baies de Seine et Somme dans le cadre du programme "Seine-Aval 2".

La première partie de ce rapport est consacrée à l'explication du choix des contaminants et du matériel biologique étudié, les foies de juvéniles de soles. La deuxième partie présente le protocole permettant l'extraction, la purification et la quantification par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) des contaminants étudiés.

Enfin, les résultats obtenus sont analysés, en comparant les niveaux de contamination des juvéniles de soles dans les différentes zones étudiées, et entre les différentes classes d'âge pour une zone précise. Dans un dernier volet, les résultats ont été exploités afin d'analyser l'homologie entre les mesures sur les juvéniles de soles, et les connaissances déjà disponibles à partir du Réseau National d'Observation, qui réalise un suivi régulier de la contamination des huîtres et des moules en milieu côtier.



2. Situation de l'étude

2.1. Choix de l'espèce cible

La sole commune (*Solea solea*, Linné, 1758) a été retenue comme espèce cible dans cette étude (figure 2). Ce choix s'est fait selon plusieurs critères : la sole est un poisson plat qui vit directement en contact avec le sédiment (exposition aux contaminants hydrophobes associés au sédiment superficiel), elle présente également une large répartition géographique sur le littoral français. De plus, les juvéniles de soles se concentrent dans des nourriceries côtières, c'est à dire dans des secteurs où la pression anthropique et les apports de contaminants, sont les plus importants.

Par ailleurs, la sole présente un intérêt commercial important, les statistiques des pêches maritimes faisant état d'une capture annuelle de 9000 à 9700 tonnes entre 1992 et 1994 pour l'ensemble des eaux françaises (Quéro, 1997). Enfin, de nombreuses études ont été réalisées sur cette espèce et son cycle de vie est maintenant bien connu (Koutsikopoulos, 1991).

2.2. Situation géographique

Les mesures de contaminants ont été réalisées sur des juvéniles de soles provenant de différents sites du littoral français en Manche Est et dans le Golfe de Gascogne (figure 1). Huit sites ont ainsi été échantillonnés, ils correspondent à des zones de nourriceries pour de nombreux poissons et notamment les soles. Certaines de ces zones sont à proximité immédiate des embouchures des grands fleuves qui sont les plus exposées aux apports de contaminants d'origine anthropique.

2.3. Présentation des contaminants étudiés

2.3.1. Les Polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB sont des contaminants organiques persistants, hydrophobes, (solubles dans les solvants organiques) bioaccumulables et toxiques. Le terme PCB désigne un groupe de substances chimiques appartenant aux hydrocarbures aromatiques halogénés de haut poids moléculaire. La molécule, de formule brute $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ est formée de deux noyaux phényles présentant des substitutions chlorées en nombre et en position variables (figure 3 et 4). Synthétisés pour la première fois en 1881, les PCB ont été produits industriellement aux Etats-Unis à partir de 1929. Les PCB sont produits par chloration du biphenyle (annexe 1).

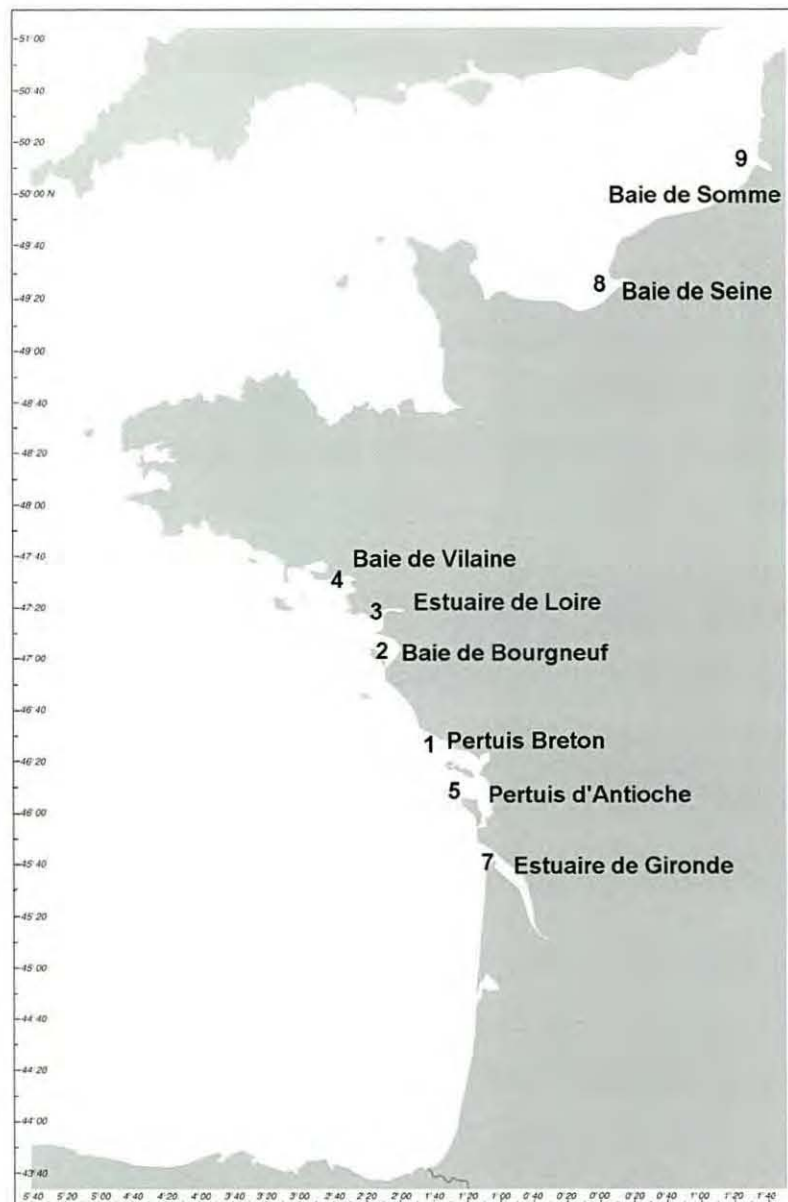


Figure 1 : Carte représentant les zones d'échantillonnages des soles sur le littoral français.



Figure 2 : Sole sur le sédiment

Il existe 209 congénères de PCB synthétisables en théorie (tableau 1). Le nombre et la position des atomes de chlore déterminent les propriétés physico-chimiques et la toxicité des différents congénères. En raison de leurs propriétés chimiques, stabilité thermique, résistance aux acides et aux bases, grande constante diélectrique, les PCB ont trouvé de nombreuses applications dans différents secteurs industriels tels que les industries chimiques et électriques entre 1929 et 1987 (transformateurs et condensateurs électriques, fluides caloporteurs, additifs aux peintures, dans les plastiques, etc...). Depuis 1987, la réglementation française interdit leur utilisation dans les nouveaux appareils, et ils ne sont plus fabriqués (Abarnou, 2000).

Suite à une exposition aux PCB, différentes manifestations toxiques peuvent se produire (fonction des doses d'exposition) : létalité, effets sur la reproduction, inhibition de la croissance, réduction des fonctions immunitaires, effets cancérogènes et embryotoxiques, dermatoses, atrophie du foie...(Thomé, 1984, cité par Loizeau, 1993, Burgeot, 1999)

2.3.2. Les pesticides organochlorés

- Le DDT (1,1,1-trichloro-2,2 bis(4-chlorophényl)éthane) est un insecticide puissant utilisé dans l'agriculture. Le DDT existe commercialement sous la forme de deux isomères : pp' DDT et op' DDT. Le plus important est le pp' DDT (figure 4) qui est dégradé dans les organismes vivants en pp' DDE (métabolite le plus abondant), et en pp' DDD, ces deux métabolites étant plus persistants que le DDT.

Le DDT est interdit depuis le début des années 70 dans de nombreux pays, et son utilisation est soumise à de sévères restrictions en Europe (Tronczynski, 1999). Malgré ces restrictions, le DDT et ses dérivés, en raison de leur stabilité chimique et de leur caractère semi-volatil, continuent à se retrouver dans l'environnement et les organismes vivants.

- Le lindane (figure 4) ou γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH) et un de ses dérivés, le α -HCH se trouvent également en quantité non négligeable dans l'environnement. Le lindane était utilisé dans l'agriculture comme insecticide et son usage est interdit en France depuis le 1^{er} juillet 1998 (Avis du Journal Officiel, 15 février 1997).

- Le HCB (HexaChloroBenzène, figure 4) est aussi utilisé comme insecticide dans l'agriculture, comme fongicide (traitement du bois), dans les productions d'aluminium et de colorants. Il fut interdit en 1958 mais est toujours formé comme sous-produit.

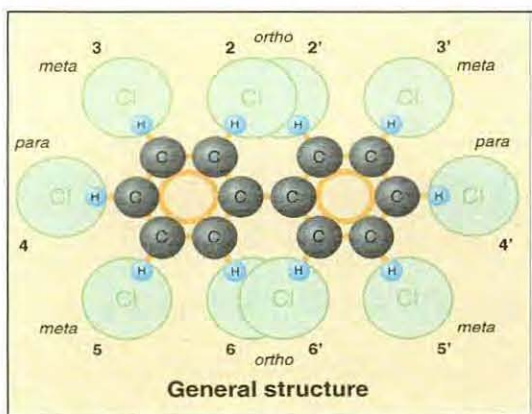


Figure 3 : Position des différents atomes de chlore au niveau du noyau biphenyle des PCB.

Substitutions sur le premier cycle	0																																																		
	2	1	4																																																
	3	2	6	11																																															
	4	3	8	13	15																																														
	23	5	16	20	22	40																																													
	24	7	17	25	28	42	47																																												
	25	9	18	26	31	44	49	52																																											
	26	10	19	27	32	46	51	53	54																																										
	34	12	33	35	37	56	66	70	71	77																																									
	35	14	34	36	39	58	68	72	73	79	80																																								
	234	21	41	55	60	82	85	87	89	105	108	128																																							
	235	23	43	57	63	83	90	92	94	107	111	130	133																																						
	236	24	45	59	64	84	91	95	96	110	113	132	135	136																																					
	245	29	48	67	74	97	99	101	102	118	120	138	146	149	153																																				
	246	30	50	69	75	98	100	103	104	119	121	140	148	150	154	155																																			
	245	38	76	78	81	122	123	124	125	126	127	157	162	164	167	168	169																																		
	2345	61	86	106	114	129	137	141	143	156	159	170	172	174	180	182	189	194																																	
	2346	62	88	109	115	131	139	144	145	158	161	171	175	176	183	184	191	196	197																																
	2356	65	93	112	117	134	147	151	152	163	165	177	178	179	187	188	193	201	200	202																															
	23456	116	142	160	166	173	181	185	186	190	192	195	198	199	203	204	205	206	207	208	209																														
		0	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456																														

Substitution sur le deuxième cycle (*)

Tableau 1 : Tableau des 209 congénères de PCB. Les différents congénères de PCB sont désignés selon la nomenclature systématique (Ballschmiter et Zell, 1980). Les positions de substitutions sur le premier cycle sont notées verticalement alors qu'horizontalement ce sont celles du second cycle, usuellement notées '. Ainsi le CB153 est le 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyle.

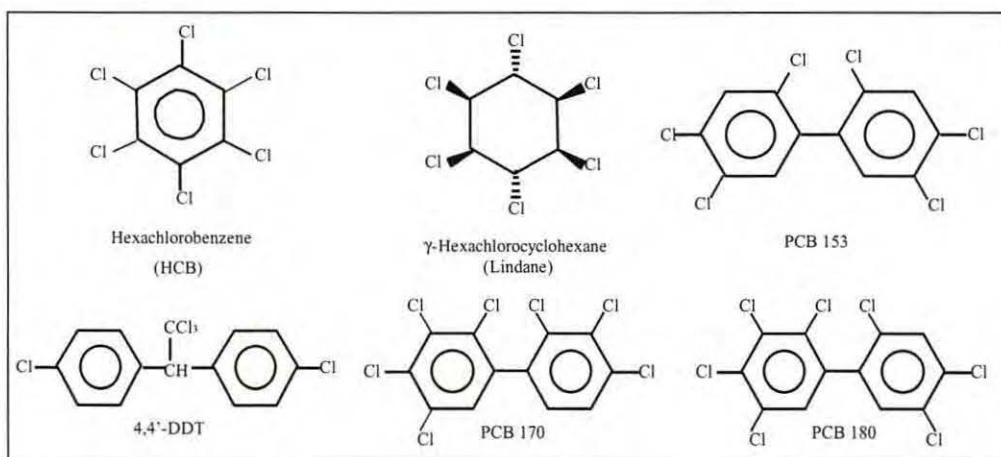


Figure 4 : Formules développées de quelques PCB et pesticides organochlorés.

3. Matériel et méthodes

Dans cette étude, le foie des juvéniles de soles a été retenu comme organe cible car il est riche en lipides dans lesquels se concentrent les molécules hydrophobes comme les PCB et les pesticides organochlorés.

3.1. Campagnes de prélèvements

La technique de pêche employée est un chalut à perche (la perche mesure 3 m, la maille utilisée est de 20mm) traîné sur le fond pendant 15 minutes (figure 5). Les soles sont prélevées, et leur âge est déterminé à partir de leurs mensurations. Les foies sont regroupés par pool de dix organes minimum pour chaque zone de prélèvements et chaque groupe d'âge. Les échantillons sont conservés dans des piluliers en verre, (préalablement grillés une nuit au four à 400°C et tarés), et sont congelés à -20 °C.

3.2. Préparation des échantillons au laboratoire

Au laboratoire, les foies sont décongelés pour être pesés, permettant d'obtenir le poids frais, les mesures ne pouvant être faites en mer à cause des mouvements du bateau. Après recongélation, les foies sont lyophilisés pendant 48 heures environ.

Les foies lyophilisés sont ensuite pesés afin de déterminer le poids sec et le pourcentage en eau, puis broyés avec mortier et pilon et conservés dans des piluliers grillés. Cette poudre de foie est alors utilisée pour le dosage des contaminants.

3.3. Dosage des PCB et pesticides organochlorés

Le protocole utilisé au cours de ce stage a été mis au point et validé par le laboratoire (Jaouen-Madoulet, 2000 ; Le Guellec, 2000). Pour le dosage de composés tels que les PCB et les pesticides organochlorés, toute la verrerie doit être extrêmement propre. Pour cela, elle est "grillée" au four à 400°C pour éliminer les traces organiques, puis emballée dans du papier aluminium. L'ensemble des solvants utilisés est de qualité Pestipur.

D'une manière générale, l'analyse des contaminants organiques dans les différentes matrices biologiques se fait selon un protocole incluant plusieurs étapes : l'extraction de l'échantillon, la purification de l'extrait par fractionnement et finalement la détermination instrumentale. L'analyse des PCB est le plus souvent réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur colonnes capillaires et détection par capture d'électrons (GC-ECD).



Figure 5 : Chalut à perche de 6 m utilisé sur le N/O Thalassa lors de la campagne GASPROD.

3.3.1. Extraction au Soxtec

Cette étape préalable a pour but d'extraire les composés hydrophobes (tels que les PCB) du reste de la matrice. Le mode d'extraction utilisé est la technique automatisée Soxtec (figure 6) qui est un dérivé de la méthode Soxhlet. Elle permet l'extraction simultanée de six échantillons lyophilisés (prise d'essai comprise entre 100 et 500 mg de poids sec) par un mélange de solvants apolaires à chaud dans des cartouches de cellulose avec recyclage du solvant. Le mélange de solvants utilisé comporte de l'hexane et de l'acétone dans les proportions 40:10.

L'extraction se fait à 120°C, en deux étapes :

- L'extraction pendant laquelle la cartouche en cellulose contenant le lyophilisat est plongée dans le mélange de solvants en ébullition, pendant deux heures.
- Une période de rinçage à reflux (une heure), durant laquelle les cartouches sont rincées par les vapeurs de solvants qui recondensent.

Pour chaque série d'extraction, une cartouche est réservée pour faire un témoin (blanc), sans extrait lyophilisé de foie mais juste de la laine de verre, afin de déceler d'éventuelles contaminations par les cartouches ou lors de l'extraction par les solvants. L'extrait organique ainsi obtenu est ensuite repris dans un ballon en rinçant à l'hexane pour tout récupérer, et évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu de quelques millilitres obtenu est alors transvasé dans un tube à essai (le ballon est rincé à l'hexane). Le solvant est de nouveau évaporé à sec sous jet d'azote puis repris par 500 µl d'hexane mesurés exactement à la seringue pour l'étape de purification suivante.

3.3.2. Purification/Séparation

La purification se fait par chromatographie d'adsorption sur colonne d'alumine-silice. Les macromolécules tels que les lipides et les pigments (composés qui interfèrent avec les contaminants recherchés lors de la chromatographie en phase gazeuse) sont retenus par l'alumine, et la silice permet de séparer les composés par classe selon leur polarité. Cette étape de fractionnement permet donc de résoudre les problèmes de coélution de certains composés, en particulier le DDT, plusieurs composés ayant des temps de rétention très proches ce qui donne des pics confondus non quantifiables après analyse au GC-ECD.

Avant toute utilisation, l'alumine et le gel de silice sont activés à 400°C pendant une nuit puis ensuite désactivés par 5 % d'eau milliQ. Les colonnes chromatographiques en verre utilisées



Figure 6 : Soxtec utilisé pour l'extraction des composés hydrophobes dans les lyophilisats de foies.

sont remplies avec 5 g de silice suivis de 5 g d'alumine puis lavés par 20 ml de pentane. A chaque fois, six échantillons sont purifiés et fractionnés simultanément.

L'extrait organique (500 µl) est ensuite déposé en tête de colonne et le fractionnement est réalisé selon le schéma d'élution suivant : la fraction 1 (F1) est éluée par 32 ml de pentane et la fraction 2 (F2) par 8 ml de pentane, puis 20 ml du mélange pentane/dichlorométhane dans les proportions 90:10, et enfin par 25 ml de ce mélange dans les proportions 80:20.

La fraction F1 contient tous les PCB, le HCB et le DDE, alors que la fraction F2 contient le α -HCH, le γ -HCH, le DDD et le DDT. Chacune de ces fractions est d'abord évaporée dans un ballon à l'évaporateur rotatif à une température de 45°C environ, puis rincé et repris avec du pentane dans un tube à essai et enfin évaporé à sec sous jet d'azote.

La fraction F1 est reprise avec 450 µl d'isooctane (Triméthyl-2,2,4 Pentane : C₈H₁₈) et 50 µl de TCN (TetraChloroNaphtalène : l'étalon interne) et mise en flacon, la fraction F2 est reprise avec 180 µl d'isooctane et 20 µl de TCN et mise en vial, pour passer au GC-ECD.

Pour vérifier que le fractionnement est correct, on fractionne 500 µl d'une solution de référence (solution standard des composés recherchés dont les concentrations sont connues), les fractions F1 et F2 sont récupérées (avec 500 µl d'isooctane et 50 µl de TCN) et mises en vials. Ces fractions sont analysées au GC-ECD ainsi que la solution de référence non fractionnée (on peut ainsi estimer le rendement de cette étape de séparation). D'après les résultats obtenus (figure 7), on note que le fractionnement se fait correctement puisque l'on obtient un taux de récupération compris entre 60 et 100% pour l'ensemble des composés (moyenne de 80%, écart-type de 11%).

3.3.3. Détermination et quantification des composés par chromatographie en phase gazeuse.

La dernière étape de ce protocole consiste en l'analyse instrumentale finale permettant à la fois la séparation des composés, leur identification ainsi que leur détermination quantitative. Les constituants d'un mélange injecté sont entraînés par une phase mobile (gaz vecteur) dans une colonne imprégnée d'une phase stationnaire (colonne CP-SIL 19). Chaque composé aura une vitesse de migration propre en fonction de son affinité avec la phase stationnaire. Ainsi, le temps de rétention permet l'identification des composés. Le détecteur fournit un signal pour chacun des composés dont la réponse est proportionnelle à la quantité de composé injecté (la figure 8 représente un chromatogramme d'une solution standard de PCB). Pour les composés organochlorés, on utilise un détecteur à capture d'électron (ECD).

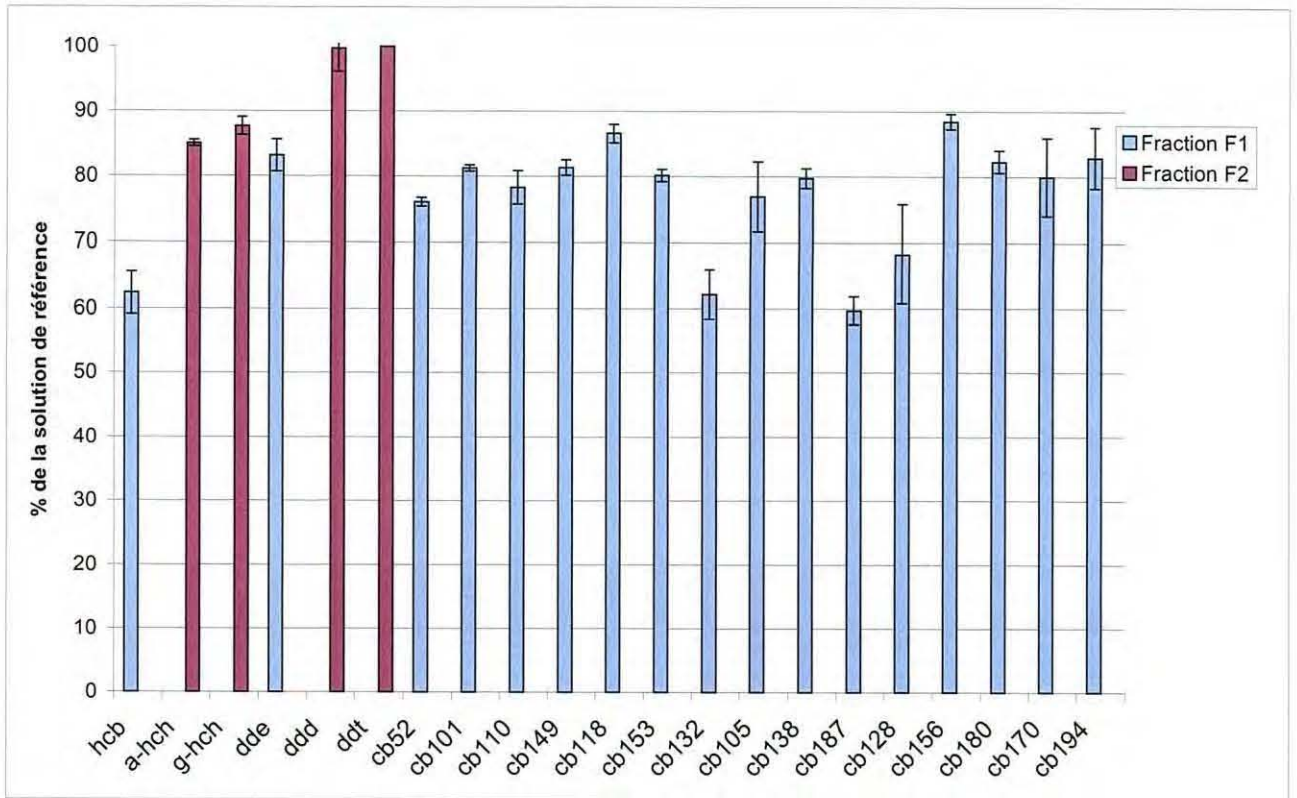


Figure 7 : Vérification du rendement de fractionnement des colonnes d'adsorption alumine-silice avec une solution de référence (standard).

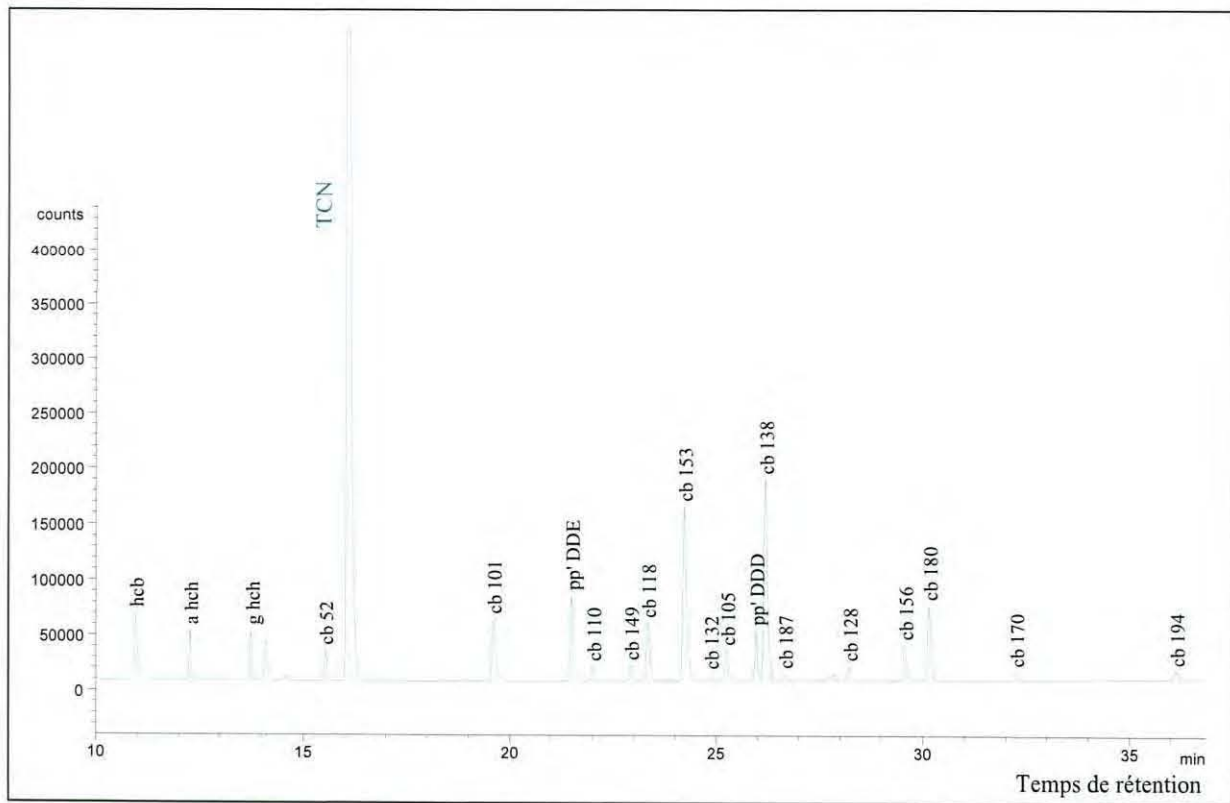


Figure 8 : Chromatogramme du standard 3 de la gamme d'étalonnage ($[cb153]=151,2 \text{ pg}/\mu\text{l}$, $[DDE]=40 \text{ pg}/\mu\text{l}$, $[gHCH]=20 \text{ pg}/\mu\text{l}$).

Le seuil de détection de celui-ci est de l'ordre de 0,1 pg injecté. Les caractéristiques et conditions opératoires du chromatographe sont présentées dans l'annexe 2.

3.4. Interprétation des chromatogrammes

L'analyse des chromatogrammes se fait grâce au logiciel Hpchem (Hewlet Packard). La quantification des PCB nécessite la réalisation d'une gamme d'étalonnage contenant l'ensemble des composés recherchés. L'utilisation d'une gamme étalon et non d'un seul étalon est justifiée par la grande diversité des concentrations dans les différents échantillons. Les droites de calibration sont donc obtenues en passant au GC-ECD quatre solutions à différentes concentrations connues (figure 9 et tableau 2).

Dans cette gamme et dans tous les échantillons sont ajoutés le TCN (étalon interne) à une concentration constante (à chaque solution est ajouté 10% du volume final d'une solution de TCN). Cet étalon interne permet de suivre les variations durant la chromatographie (étalement des pics, variation du temps de rétention, fuite de la colonne, erreur de manipulation, etc...) et il sert de référence pour la quantification des composés recherchés. La concentration d'un composé x est déterminée par l'équation suivante :

$$C_{CBx} = \frac{A_{CBx}}{A_{TCN}} \times \frac{A_{eTCN}}{A_{eCBx}} \times \frac{V_i}{P_i} \times C_{eCBx}$$

Avec	C_{CBx}	: concentration du congénère x (ng.g ⁻¹ PS) dans l'extrait
	A_{CBx}	: aire du pic du congénère x dans l'extrait
	A_{TCN}	: aire du pic de l'étalon interne de l'extrait
	V_i	: volume de l'extrait (ml)
	P_i	: poids de la prise d'essai (g de poids sec)
	C_{eCBx}	: concentration du congénère dans la gamme étalon (ng.ml ⁻¹)
	A_{eCBx}	: aire du pic du congénère x dans la gamme étalon
	A_{eTCN}	: aire du pic de l'étalon interne dans la gamme étalon

3.5. Reproductibilité/Fiabilité de la méthode

La reproductibilité de la méthode a été testée en dosant dans un extrait lyophilisé de matériel de laboratoire, les PCB et les pesticides organochlorés. Quatre réplicats ont été faits pour des prises d'essai d'environ 0,5 g. Les résultats obtenus après analyse des fractions F1 et F2 au GC-ECD (figure 10) montrent une très bonne reproductibilité de la méthode.

De plus, pour vérifier le rendement du fractionnement, et valider les manipulations on a fractionné un échantillon certifié d'huile de foie de morue ¹(prise d'essai d'environ 0,1 g dans

¹ certifié par le Bureau Communautaire des Références pour les composés dosés, échantillon certifié CRM 349.

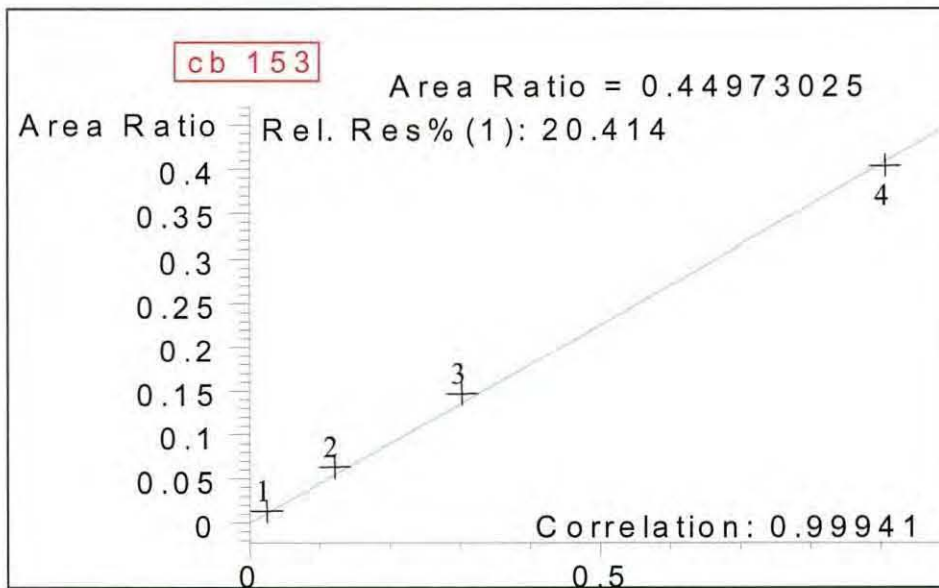


Figure 9 : Courbe d'étalonnage du CB153 sur colonne CP-SIL 19.

HCB	a-HCH	g-HCH	DDE	DDD	DDT	CB52	CB101	CB110	CB149	CB118
0.9996	0.99326	0.99508	0.99598	0.99605	0.99973	0.99985	0.99952	0.99956	0.99997	0.99998
CB153	CB132	CB105	CB138	CB187	CB128	CB156	CB180	CB170	CB194	
0.99941	0.99979	0.9987	0.99984	0.99972	0.99918	0.99887	0.99988	0.99976	0.99868	

Tableau 2 : Coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des différents composés.

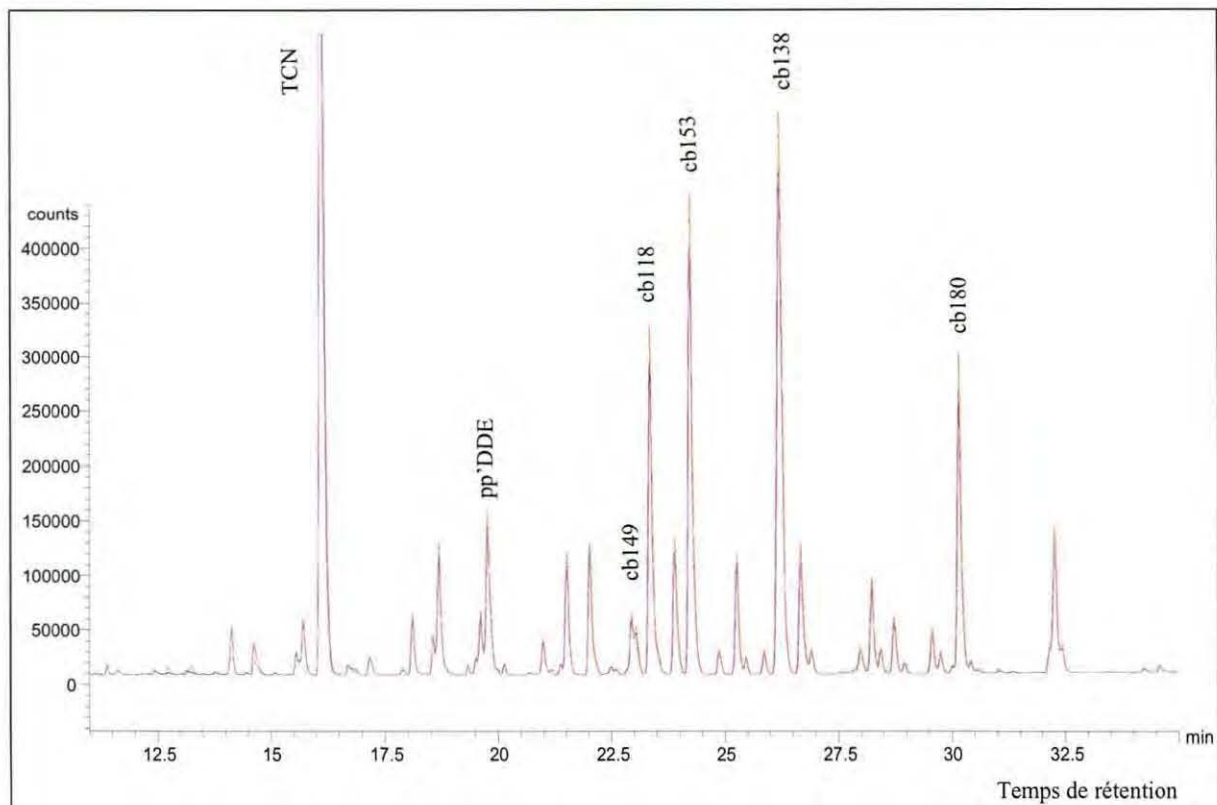


Figure 10 : Chromatogrammes des extraits de matériel biologique de laboratoire (4 réplicats, fractions F1).

500 µl d'hexane). En comparant les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales obtenues après passage sur les colonnes d'adsorption (figure 11), on note une bonne corrélation ce qui signifie que le rendement de la purification est satisfaisant au cours du temps.

Des blancs de manipulation ont également été réalisés au cours du temps afin de vérifier qu'il n'y a pas de contamination. Les "blancs" suivent toutes les étapes du protocole et sont traités comme des échantillons. La superposition des chromatogrammes des "blancs" avec celui du plus petit standard montre la qualité des manipulations. Un exemple est présenté sur la figure 12 (à l'exception de l'étalon interne (TCN), tous les pics doivent être inférieurs à ceux du standard).

3.6. Comparaison avec les données du Réseau National d'Observation

Les données du RNO sur la moule (*Mytilus edulis*) et l'huître (*Crassostrea gigas*) nous ont permis d'extraire, sur la période de 1996 à 2000, les valeurs de certains des contaminants organiques pour les huit zones étudiées. Pour ce type de contaminants organiques, il n'existe pas de variations inter-espèces significatives chez ces deux bivalves, ce qui permet d'utiliser indifféremment les mesures réalisées sur ces deux espèces. Nous avons calculé des médianes sur les valeurs disponibles en CB 153, en somme de DDT (DDE+DDD+DDT, Σ DDT) et en γ -HCH des cinq dernières années (annexe 4). Cette méthode de lissage des fluctuations saisonnières et interannuelles de la contamination, fluctuations importantes chez les mollusques, est celle couramment utilisée pour cette base de données (RNO, 2000). Nous avons comparé les niveaux de contamination des juvéniles de soles avec les résultats obtenus dans le cadre du RNO, pour chacune des zones échantillonnées.

4. Résultats

4.1. Caractéristiques générales du niveau de contamination des zones côtières étudiées

Parmi les 16 congénères de PCB mesurés, le CB 153 (2,2',4,4',5,5' hexachlorobiphényle) est toujours largement majoritaire dans tous les échantillons (quelque soit la provenance des individus ou l'âge des poissons, résultats présentés en annexe 3a).

En ce qui concerne les pesticides chlorés, c'est le DDE, parmi les DDD, DDE, DDT (Σ DDT) qui présente les plus forts niveaux de contamination.

Le lindane (γ -HCH) et l'hexachlorobenzène (HCB), présentent des niveaux relativement faibles au regard des autres composés. Ces faibles valeurs sont vraisemblablement dues à

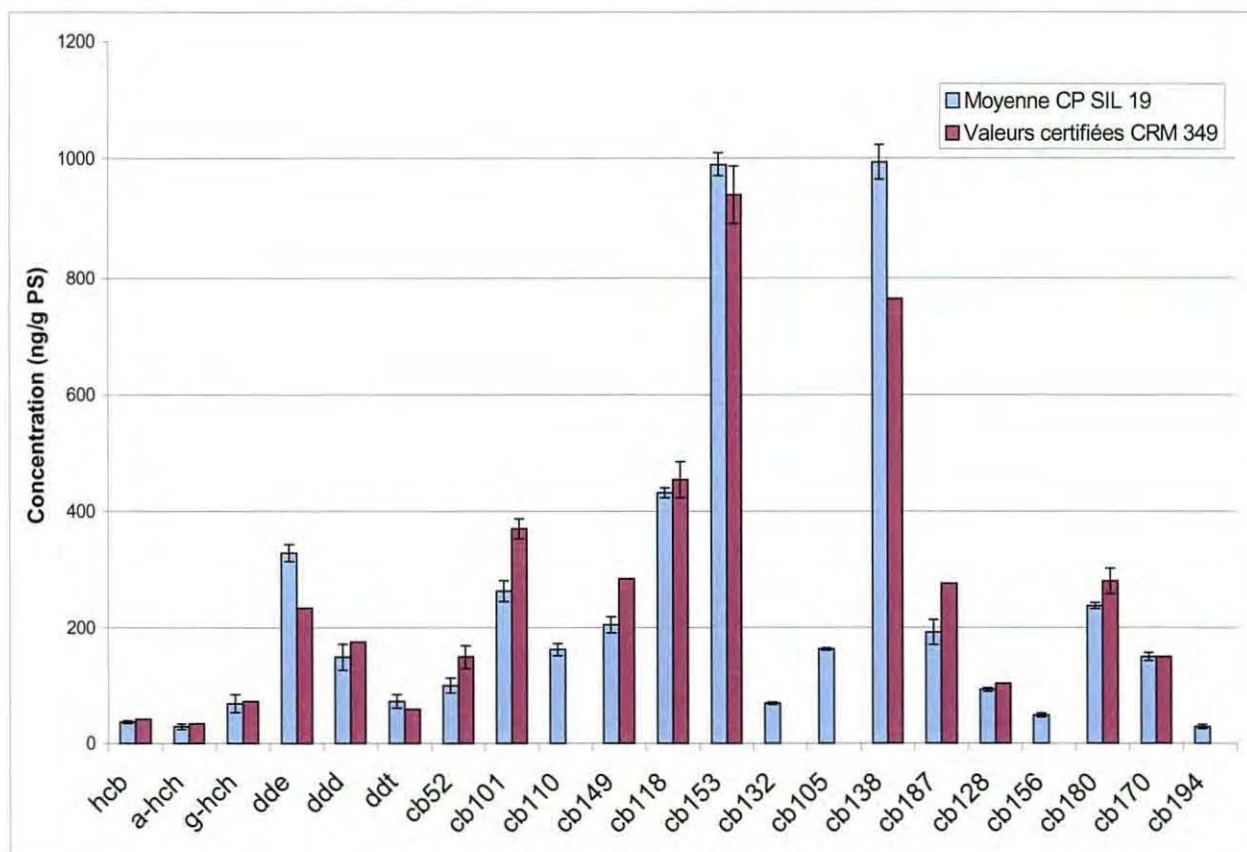


Figure 11 : Comparaison des mesures dans l'huile de foie de morue avec les valeurs certifiées (BCR-CRM 349)

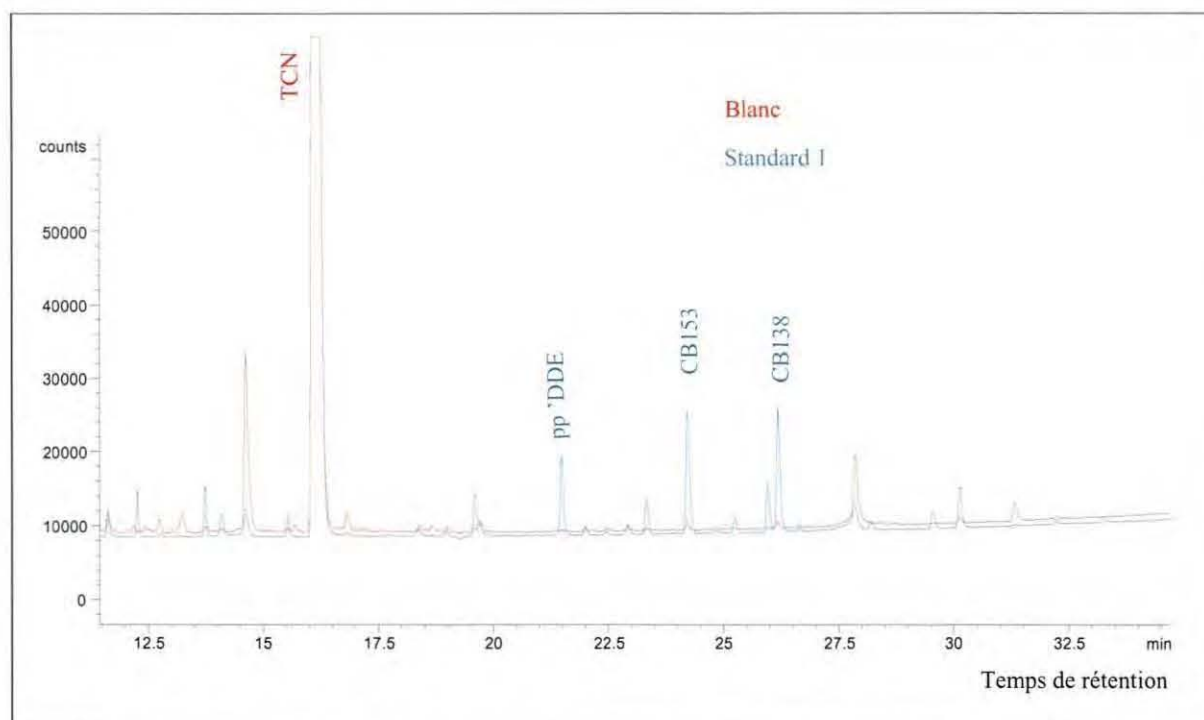


Figure 12 : Comparaison du chromatogramme d'un blanc avec le plus petit standard (standard 1 : [lindane]=4 pg/μl, [HCB]=4 pg/μl, [CB153]=12 pg/μl, [CB105]=1,8 pg/μl).

l'arrêt de l'utilisation de tels composés mais aussi au caractère plus soluble et moins persistant (plus métabolisable) de ces molécules (Tronczynski, 1999). Les niveaux de ces quatre contaminants sont illustrés sur les figures 13 et 14.

D'un point de vue qualitatif (empreinte de PCB normalisés au congénère le plus abondant, le CB153, figure 15 et annexe 3b), les profils de contamination observés sont pour ainsi dire constants sur les différentes zones. Pour toutes les zones étudiées, les congénères majoritaires (après le CB153) sont le CB138, puis le CB149, le CB118 et le CB180, qui varient quelque peu selon les différentes zones.

Par conséquent, au vu de la stabilité relative des concentrations entre contaminants de la même famille, la comparaison des sites se fera sur les niveaux de contamination en CB153, représentatif du niveau de contamination en PCB et en Σ DDT (DDE+DDD+DDT) ; les concentrations en γ -HCH (lindane) étant trop faibles, elles ne seront pas prise en compte dans cette comparaison.

4.2. Comparaison des niveaux de contamination dans les juvéniles de soles provenant des différents sites étudiés

Afin de comparer les différentes zones étudiées, nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux individus de la seule classe d'âge pour lesquels on avait des prélèvements sur l'ensemble des sites (individus nés l'année précédente, groupe d'âge 1, figures 13 et 14).

La zone la plus fortement contaminée en PCB et en Σ DDT est la Seine (zone 8) pour laquelle la contamination est environ dix fois supérieure à la moyenne des autres sites d'étude. La Somme présente des niveaux de contamination nettement plus faible que la Baie de Seine, et de l'ordre de ceux rencontrés dans le Golfe de Gascogne.

A l'échelle du Golfe de Gascogne, les grands estuaires (Gironde, zone 7 et Loire, zone 3) présentent les niveaux de contamination en CB153 et Σ DDT les plus importants. Les niveaux de Σ DDT suivent les variations géographiques du niveau de contamination en CB153.

Pour les autres zones côtières, la relation avec les apports fluviaux n'apparaît pas, les niveaux de contamination étant notamment plus élevés dans les Pertuis charentais (zones 1 et 5) qu'en Baie de Vilaine (zone 4) où les apports fluviaux sont pourtant supérieurs.

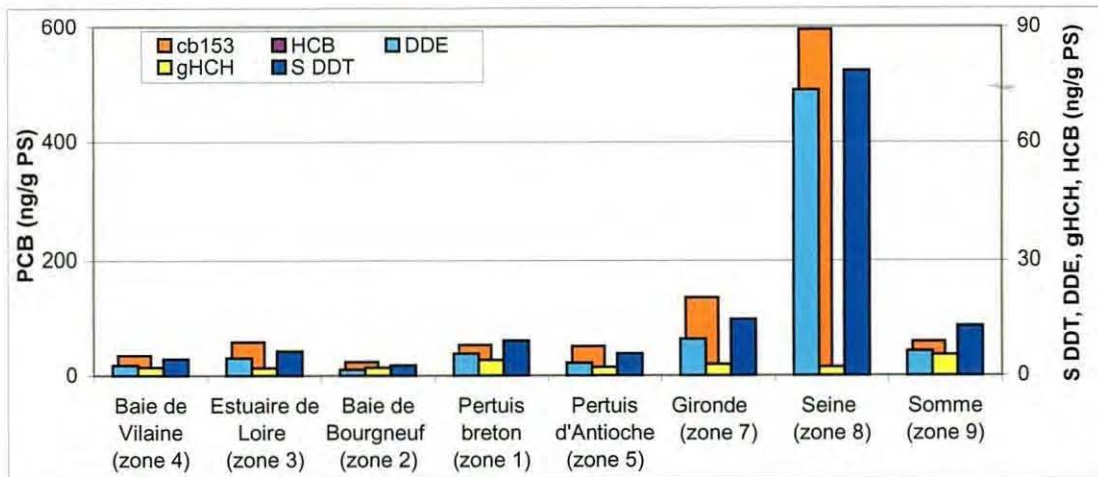


Figure 13 : Comparaison des niveaux de contamination dans le groupe 1 des soles du Golfe de Gascogne et de Manche Est.

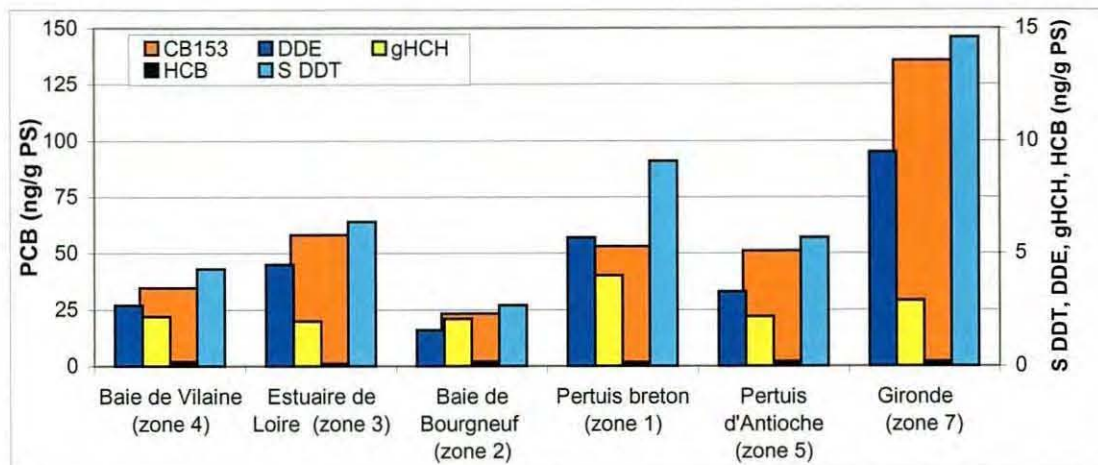


Figure 14 : Comparaison des niveaux de contamination dans le groupe 1 des soles du Golfe de Gascogne.

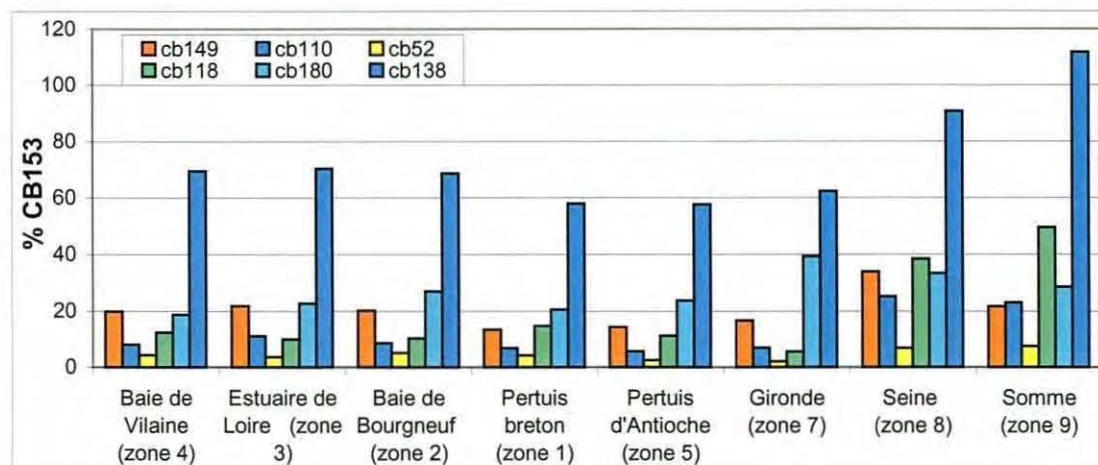


Figure 15 : Comparaison des niveaux de contamination dans le groupe 1 des soles du Golfe de Gascogne et de Manche Est (profils normalisés par rapport au congénère majoritaire, le CB153).

4.3. Comparaison des niveaux de contamination en fonction de l'âge des poissons

Nous ne disposons de données sur les groupes d'âge 0, 1, 2 que pour deux zones du Golfe de Gascogne, le Pertuis Breton (figures 16 et 17) et la Baie de Vilaine (figures 18 et 19). Pour ces deux zones, les niveaux de contamination en CB153 et en DDE augmentent en fonction de l'âge des juvéniles au moins à partir du groupe 1, signe de la bioaccumulation de ces composés.

Pour les pesticides DDD, DDE, DDT, on observe la diminution du niveau de DDT en fonction de l'âge et en parallèle l'augmentation de ces métabolites, DDE et DDD, dans des proportions équivalentes. Pour le γ -HCH (lindane), on observe la diminution de son niveau en fonction de l'âge.

Il existe cependant une différence entre ces deux zones. Dans le Pertuis Breton, la bioaccumulation est visible depuis le groupe 0 jusqu'au groupe 2. Au contraire, pour la zone Baie de Vilaine, la bioaccumulation ne se manifeste qu'à partir du groupe d'âge 1, les niveaux de contamination en CB153 et en DDE étant plus élevés pour le groupe 0 que pour les groupes 1 ou 2. On trouve ensuite un phénomène de bioaccumulation entre les groupes 1 et 2 pour le CB153, le DDE et le DDD mais dans des proportions plus faibles que dans le Pertuis Breton.

4.4. Comparaison des niveaux de contamination mesurés pour la sole avec les données du RNO

Les données du RNO sur les huîtres et les moules ont permis de calculer des médianes sur les niveaux de contamination en CB153, Σ DDT, et γ -HCH (lindane) sur une période de cinq ans, de 1996 à 2000 (données les plus récentes) sur les huit zones étudiées.

Les figures 20 et 21 représentent les niveaux de contamination pour le CB153 et la Σ DDT, sur les huit sites et dans les deux types d'échantillons (foies de soles, bivalves). Pour les soles, comme pour les mollusques, c'est l'estuaire de Seine qui présente les plus forts niveaux tandis que les niveaux les plus faibles sont trouvés en Baie de Bourgneuf. Par contre, pour le lindane (figure 22), les maxima et minima de contamination ne sont pas les mêmes entre les foies de soles et les mollusques.

Au niveau du Golfe de Gascogne, c'est à dire sur une gamme de variation plus faible de la contamination, cette relation est bien conservée pour le Σ DDT mais pas pour les PCB.

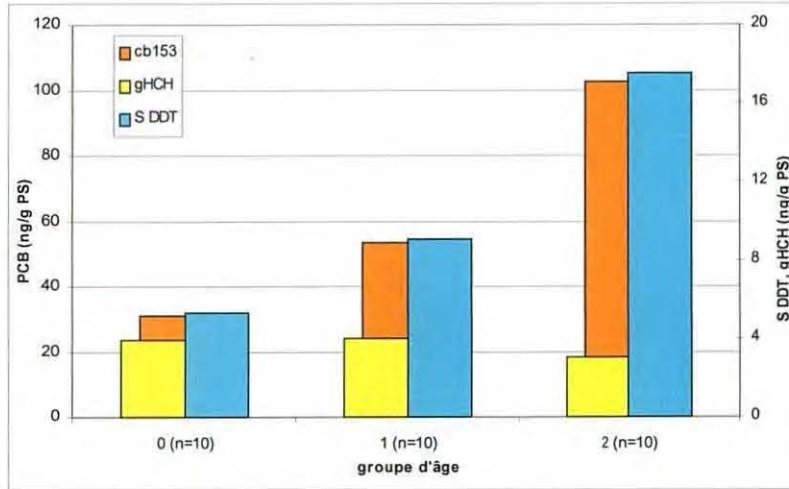


Figure 16 : Comparaison des niveaux de contamination dans les foies de juvéniles de soles des groupes d'âge 0, 1 et 2 pour la zone Pertuis Breton.

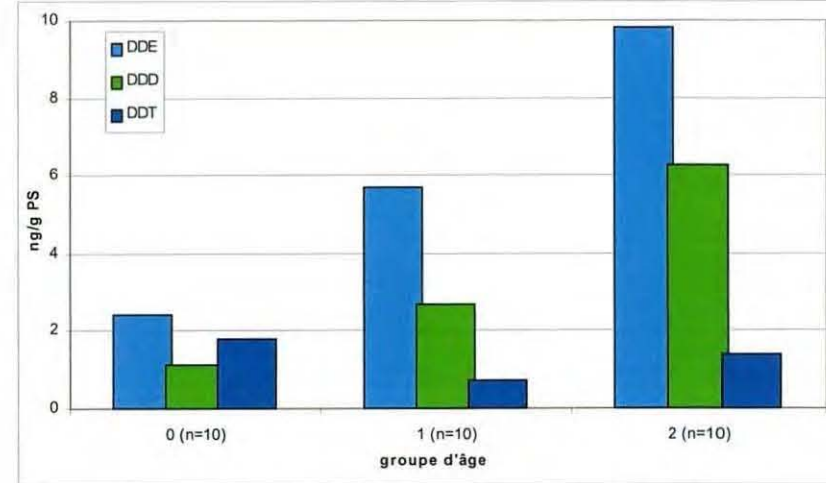


Figure 17 : Comparaison des niveaux de contamination en DDT et ses métabolites dans les foies de juvéniles de soles des groupes d'âge 0, 1 et 2 pour la zone Pertuis Breton.

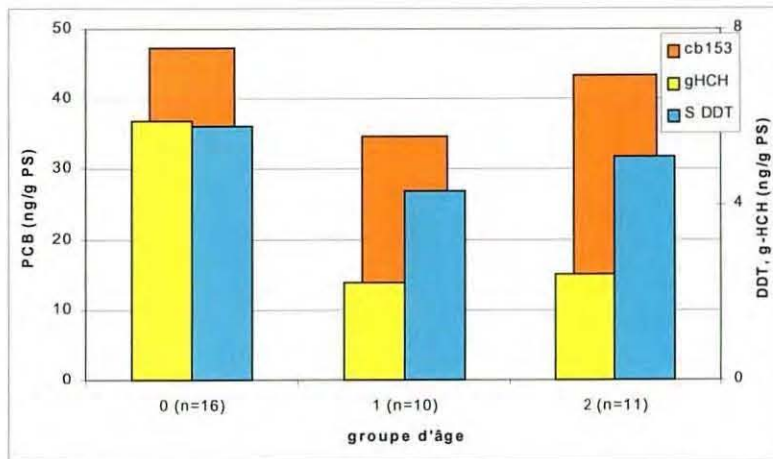


Figure 18 : Comparaison des niveaux de contamination dans les foies de juvéniles de soles des groupes d'âge 0, 1 et 2 pour la zone Baie de Vilaine.

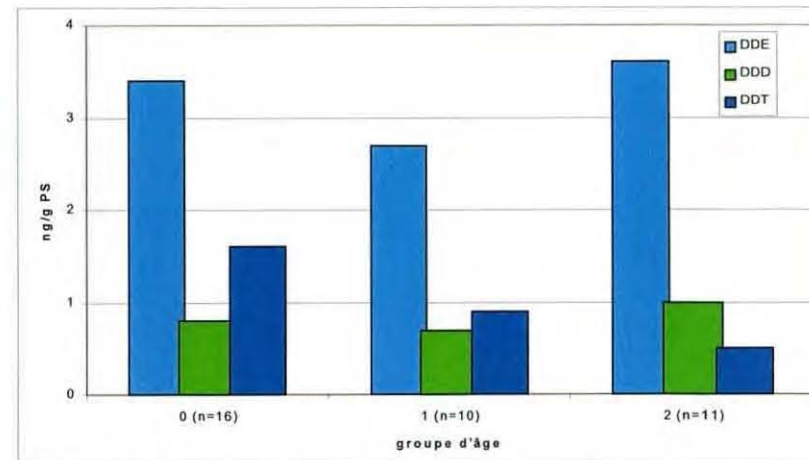


Figure 19 : Comparaison des niveaux de contamination dans les foies de juvéniles de soles des groupes d'âge 0, 1 et 2 pour la zone Baie de Vilaine.

D'un point de vue statistique, d'après les résultats des régressions linéaires sur les zones du Golfe de Gascogne (figure 23), on ne peut pas utiliser les données du RNO comme estimation du niveau de contamination des juvéniles de soles pour tous les contaminants. Pour le CB153, et le lindane, il n'existe pas de corrélation significative entre les deux sources de données. C'est par contre le cas pour la Σ DDT ($\rho^2=98\%$).

5. Discussion

5.1. Contamination des différents sites étudiés

L'estimation de la contamination en PCB des différentes zones étudiées est possible grâce au dosage du congénère majoritaire, le CB153. Ce congénère est particulièrement persistant et fait partie d'un des constituants qui était très abondant dans les mélanges techniques (Abarnou, 1990). Sa très grande liposolubilité et sa persistance explique la tendance à s'accumuler dans les tissus lipidiques, donc dans les foies des juvéniles de soles.

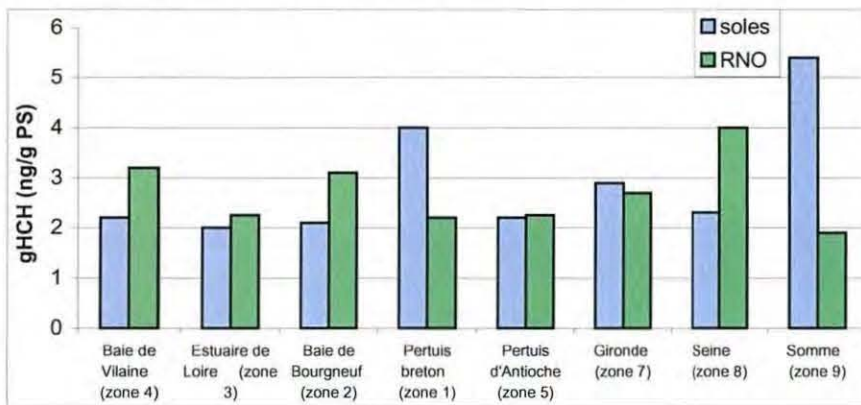
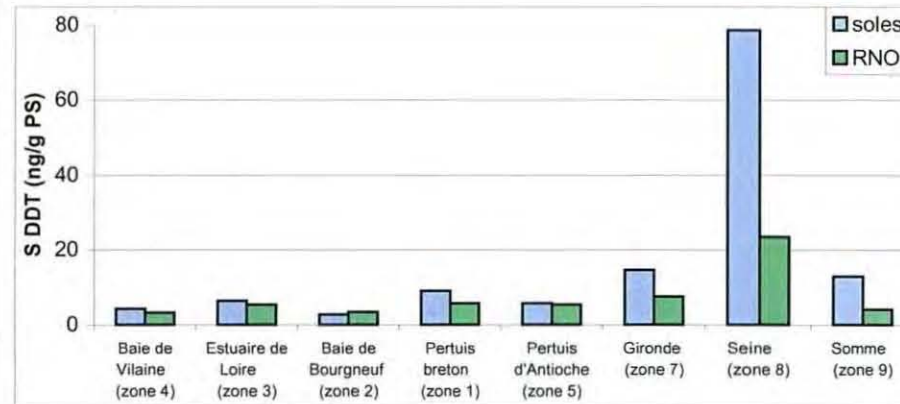
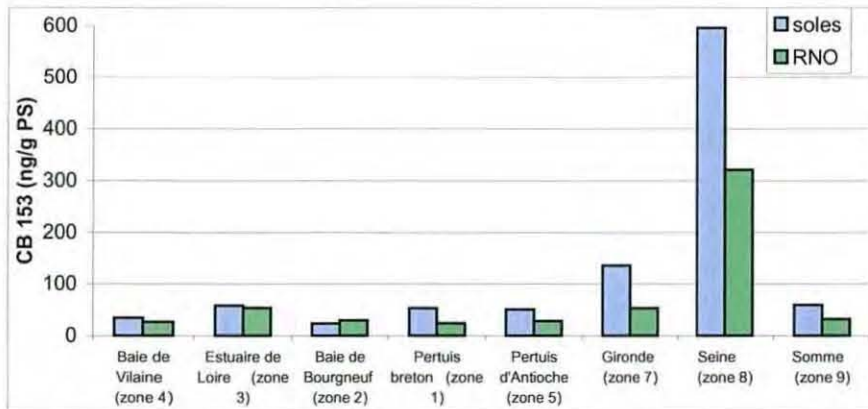
La très forte contamination des zones estuariennes, Seine, Gironde, et Loire s'explique par l'importance des activités anthropiques sur les bassins versants concernés. Ce constat est en accord avec ce que l'on connaît des sources d'apport de ces contaminants en milieu marin côtier. En effet, la majorité des contaminants organiques est en général véhiculée par les fleuves et "piégée" au niveau des estuaires. L'estuaire de Seine avait déjà été identifié comme un secteur où la contamination organique est forte ; cette contamination est essentiellement due à l'activité industrielle (chimique) située en amont (programme Seine-Aval ; PNEC Baie de Seine).

Les niveaux de contamination en Σ DDT suivent les variations de la contamination en PCB. Il n'est donc pas possible de discerner, à partir de ces résultats, de gradients différents entre les contaminations d'origines agricoles et industrielles.

En ce qui concerne la Σ DDT, c'est le DDE qui est majoritaire sur l'ensemble des zones étudiées. Ce composé provient de la dégradation du DDT par les organismes vivants, il est plus persistant que le DDT ou le DDD (Tronczynski, 1999) et se retrouve donc en quantité plus importante dans les juvéniles de soles.

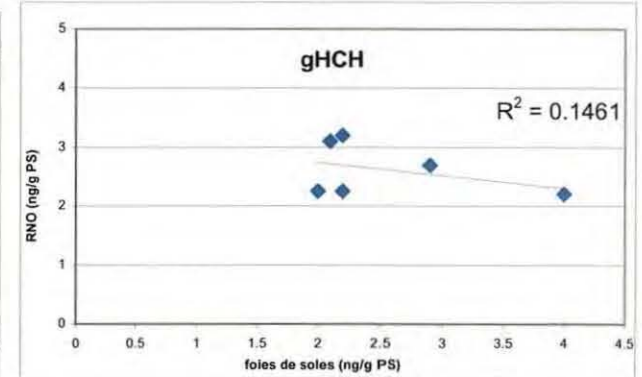
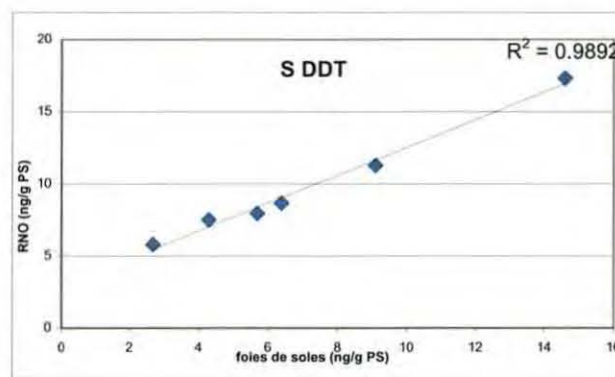
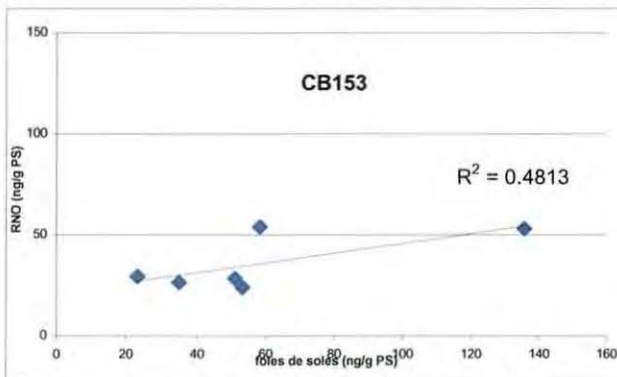
5.2. Mise en évidence de la bioaccumulation et de la métabolisation des contaminants organiques chez les juvéniles de soles des groupes 0, 1, 2

Pour le Pertuis Breton, secteur côtier non estuarien, le processus de bioaccumulation se traduit par une augmentation des contaminants les plus persistants, CB153 et DDE, avec l'âge



Figures 20, 21, 22 : Comparaison des niveaux de contamination en CB153, S DDT et g-HCH dans les foies de soles du groupe 1 et dans les échantillons RNO

Figure 23 : Comparaison des concentrations de contaminants entre les mollusques (RNO) et les soles



des poissons. Cette bioaccumulation regroupe deux termes, la bioconcentration ou accumulation des substances à partir de l'eau et la biomagnification dans laquelle la nourriture est la source de contamination.

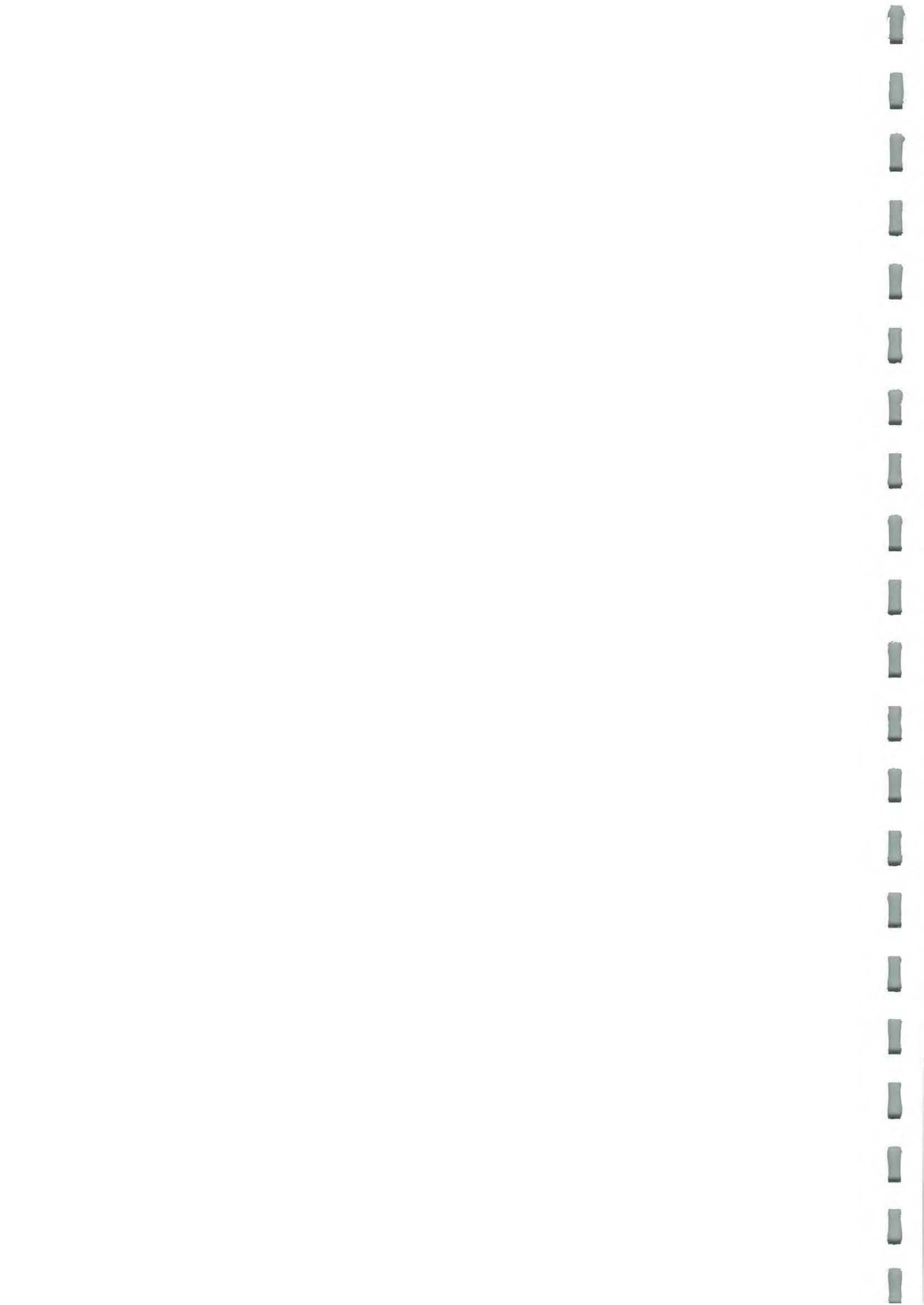
En ce qui concerne le DDE, qui est bioaccumulé, il existe une autre source d'augmentation de la concentration pour ce composé, la métabolisation du DDT.

L'absence de tendance pour le γ -HCH (lindane) renforce les hypothèses énoncées à partir des mesures, très faibles, de contamination : la métabolisation de ce produit est très importante.

Pour la Baie de Vilaine, le processus de bioaccumulation n'apparaît qu'entre les individus du groupe 1 et 2, les juvéniles de groupe 0 étant plus contaminés que ceux du groupe 1. La Baie de Vilaine est un estuaire et donc les apports de contaminants peuvent présenter des variations inter-annuelles plus importantes, suivant les précipitations, par exemple. De plus, les juvéniles de groupe 0 se concentrent sur des zones plus proches de l'embouchure de la Vilaine (Koutsikopoulos, 1991), donc plus contaminées, puis s'éloignent avec l'âge, vers des zones où la contamination est plus faible. Les juvéniles de groupe 0 pêchés en septembre 2001 sont nés en mars 2001, après une période de fortes précipitations, ils se sont donc sans doute développés dans des conditions de contamination plus forte que les juvéniles de l'année précédente, pêchés à l'âge 1 en 2001. Cette explication est renforcée par le fait que pour les juvéniles de groupe 1 et 2, on retrouve un processus de bioaccumulation du CB153 et du DDE et un processus de métabolisation du DDT en fonction de l'âge.

5.3. Nécessité de dosages de contaminants organiques dans les soles

Les données du RNO permettent de comparer les niveaux de contamination sur différents sites du littoral mais il semble qu'elles ne soient pas un bon indicateur du niveau de contamination chez les soles. Pour le CB153 et le γ -HCH (lindane) en particulier, les données du RNO ne sont pas représentatives du niveau de contamination des soles. Ces résultats montrent que la contamination des organismes vivant dans un même habitat mais situés à différents niveaux du réseau trophique, est différente. En effet, elle peut dépendre de différents paramètres qu'ils soient environnementaux (exemple : débit des fleuves), et biologiques (position trophique, métabolisme...). Pour les pesticides DDD, DDE et DDT (Σ DDT), les données du RNO sont par contre représentatives du niveau de contamination chez les juvéniles de soles. Ces résultats ne sont toutefois que préliminaires et devront être confirmés par d'autres mesures.



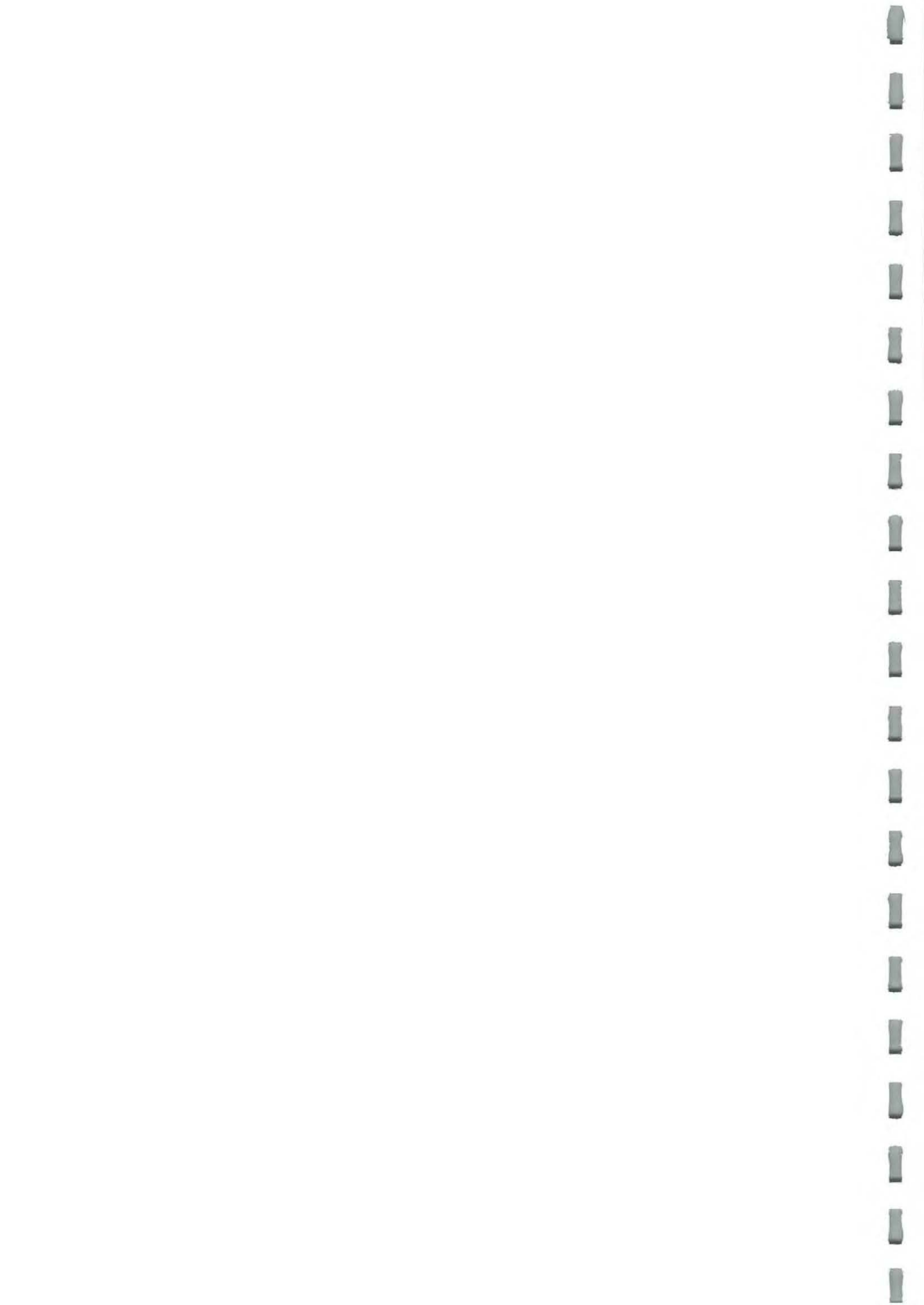
6. Conclusion et perspectives

Ces résultats révèlent l'importance d'effectuer des dosages de contaminants organiques chez les poissons, les processus de bioaccumulation et métabolisation étant vraisemblablement différents, ils limitent les possibilités d'extrapolation à partir de mesures sur d'autres animaux sentinelles. Ces études permettront d'estimer les différents niveaux de contamination des sites de nurseries des juvéniles de soles tout en améliorant la compréhension des processus de bioaccumulation et de biotransformation des contaminants.

Les perspectives de cette étude concernent à la fois l'aspect quantitatif et l'aspect bioaccumulation. De nouveaux prélèvements de juvéniles de soles auront lieu en septembre 2002, sur les mêmes zones et pour les mêmes classes d'âge afin de suivre les niveaux de contamination d'une année sur l'autre.

Des mesures vont par ailleurs être effectuées sur des espèces benthiques susceptibles d'être consommées par les soles afin de déterminer les facteurs de bioaccumulation d'un échelon trophique à un autre.

Enfin, ces analyses porteront aussi sur des soles adultes, et permettront de comparer les niveaux de contamination sur une gamme plus étendue de groupe d'âge.



LEXIQUE

Bioaccumulation : Désigne la capacité des organismes à concentrer et à stocker les substances chimiques à des concentrations bien supérieures à celles où elles sont présentes dans le milieu qui les environne.

Elle se traduit par une augmentation de la concentration dans les tissus lorsqu'on s'élève dans le réseau trophique.

L'accumulation de contaminants organiques par les organismes marins résulte de processus concomitants et concurrents. D'une part, leur absorption à partir de l'eau (bioconcentration) et d'autre part, leur distribution dans divers organes, leur métabolisation et leur élimination (Abarnou, 2000).

Contaminant : substance présente dans le milieu marin en concentration supérieure à la normale (substance naturelle) ou en concentration détectable (substance de synthèse ; Abarnou, 2000).

DDT : 1,1,1-trichloro-2,2 bis(4-chlorophényl)éthane

DDE : 1,1-dichloro-2,2 bis(p-chlorophényl)éthylène

DDD : bis(p-chlorophényl)-2,2-dichloro-1,1-éthane

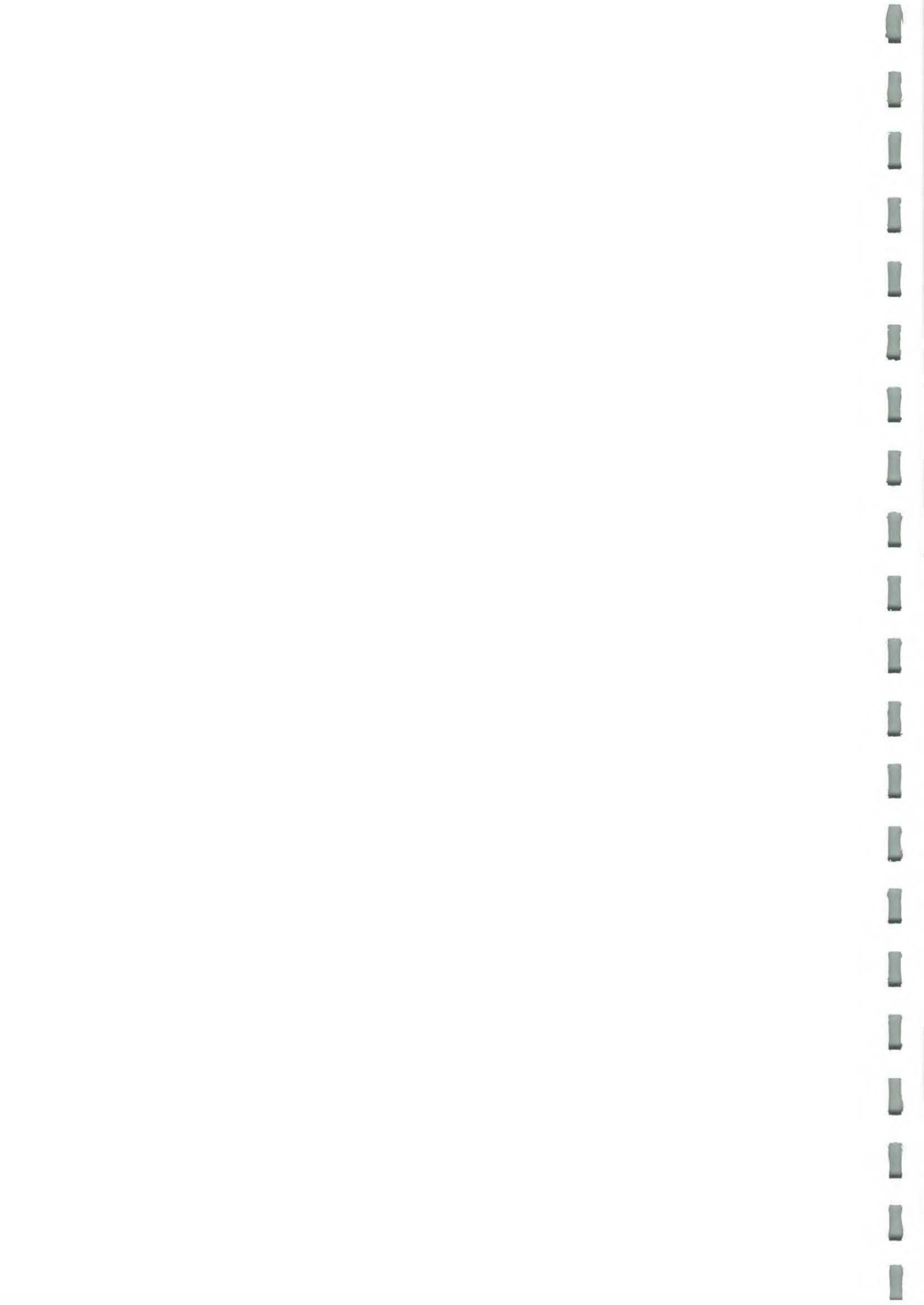
HCH : HexaChlorocycloHexane

PCB : Polychlorobiphényles

PNEC : Programme National d'Ecologie Côtière

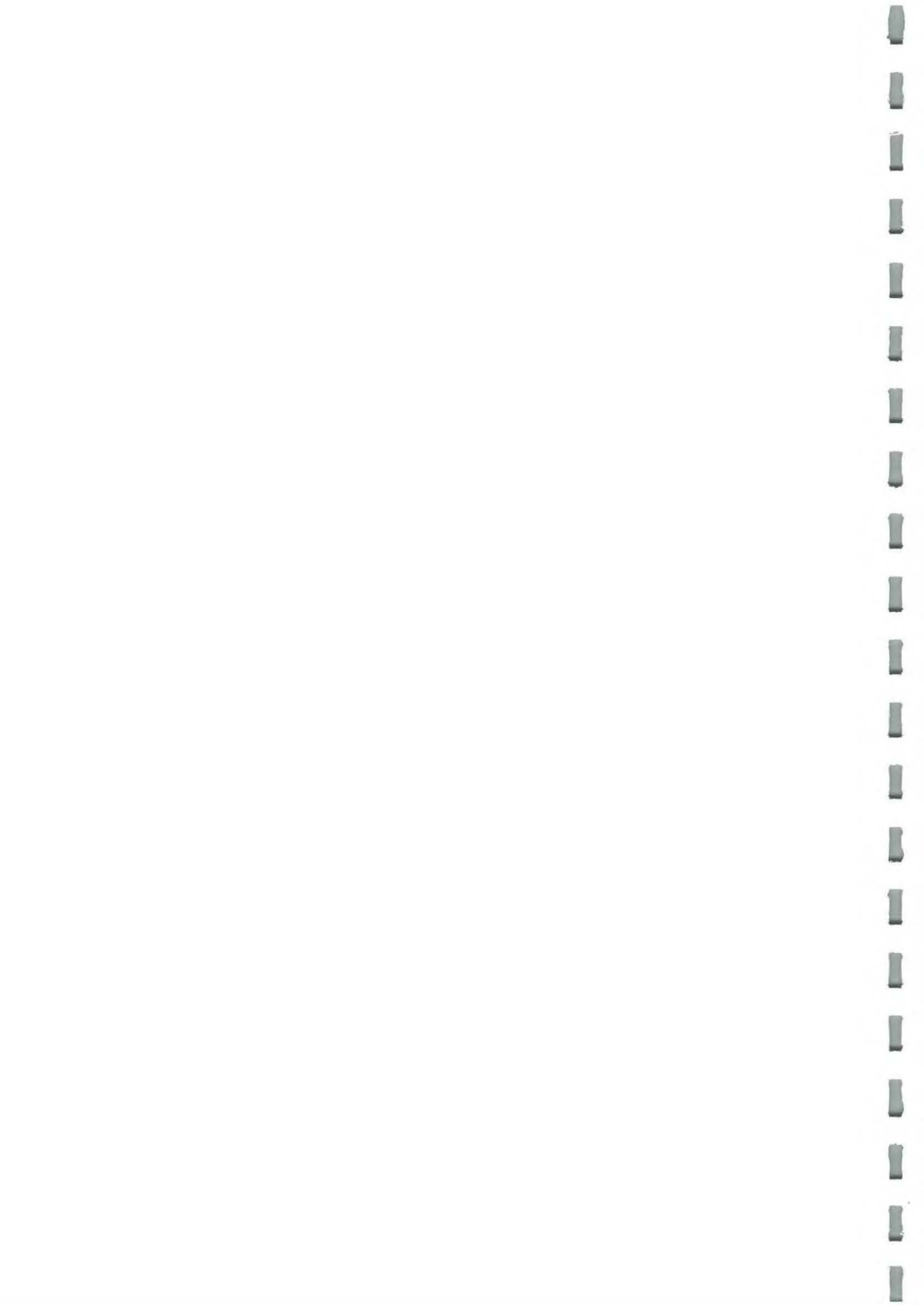
Polluant : substance ou énergie introduite par l'homme, directement ou indirectement, dans le milieu marin (estuaires compris), provoquant des effets nuisibles tels que dommages aux ressources biologiques, risques pour la santé humaine, entraves aux activités maritimes, notamment la pêche, altération de la qualité de l'eau de mer et réduction des agréments. (GESAMP : Group of Experts for the Scientific Aspect of Marine Pollution ; Abarnou, 2000).

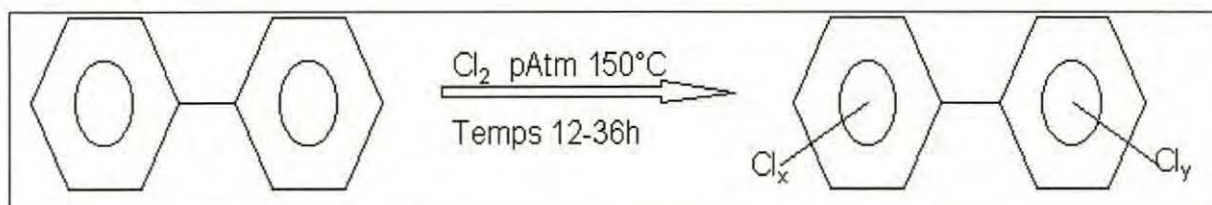
RNO : Réseau National d'Observation.



BIBLIOGRAPHIE

- Abarnou A., 2000. Les contaminants organiques, quels risques pour le monde vivant. Programme scientifique Seine-Aval, brochure 13, Ifremer.
- Abarnou A., 1990. Les polychlorobiphényles (PCB) en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie. *R. S. T. de l'IFREMER* n°18, 162 p.
- Ballschmiter K H and Zell M., 1980. Analysis of PCB by glass capillary column gaz chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302, 20-31.
- Burgeot T., 1999. Des organismes sous stress. Programme scientifique Seine-Aval, brochure 14, Ifremer.
- Cloître F., 2000. Détermination de PCB et pesticides organochlorés dans des poissons du Golfe de Gascogne. Rapport de DUT Génie de l'Environnement.
- Jaouen-Madoulet A., 2000. Distribution et effets biologiques des PCB et des HAP dans les organismes de l'estuaire de Seine. Thèse de doctorat de l'Université du Havre.
- 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. *Journal of chromatography* n°886.
- Koutsikopoulos C., 1991. Recrutement de la sole (*Solea solea*, L.) du Golfe de Gascogne : Influence de l'hydrologie et de l'hydrodynamisme. Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale.
- Le Guellec A.-M., 2000. Mise au point méthodologique pour le dosage du pp'-DDT. Rapport technique IFREMER.
- Loizeau V., 1993. Modélisation de la bioaccumulation des PCB dans un réseau trophique simple en Baie de Seine. Thèse de doctorat de l'Université de Marseille.
- Quéro J.-C., 1997. Les poissons de mer des pêches françaises. Les encyclopédies du Naturaliste, Delachaux et Niestlé, p. 266-267.
- RNO 2000-Surveillance du milieu marin, Ifremer.
- Tronczynski J., 1999. Les contaminants organiques qui laissent des traces, source, transport et devenir. Programme scientifique Seine-Aval, brochure 12, Ifremer.





Annexe 1 : Chloration du squelette biphényle ($0 < x, y \leq 5$, $1 < x + y \leq 10$)

HP 5890

Colonne : colonne capillaire Chrompack CP-SIL 19 CB en silice fondue de 50 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et 0.2 μm d'épaisseur de film

Gaz vecteur : Hydrogène à 1,21 bar

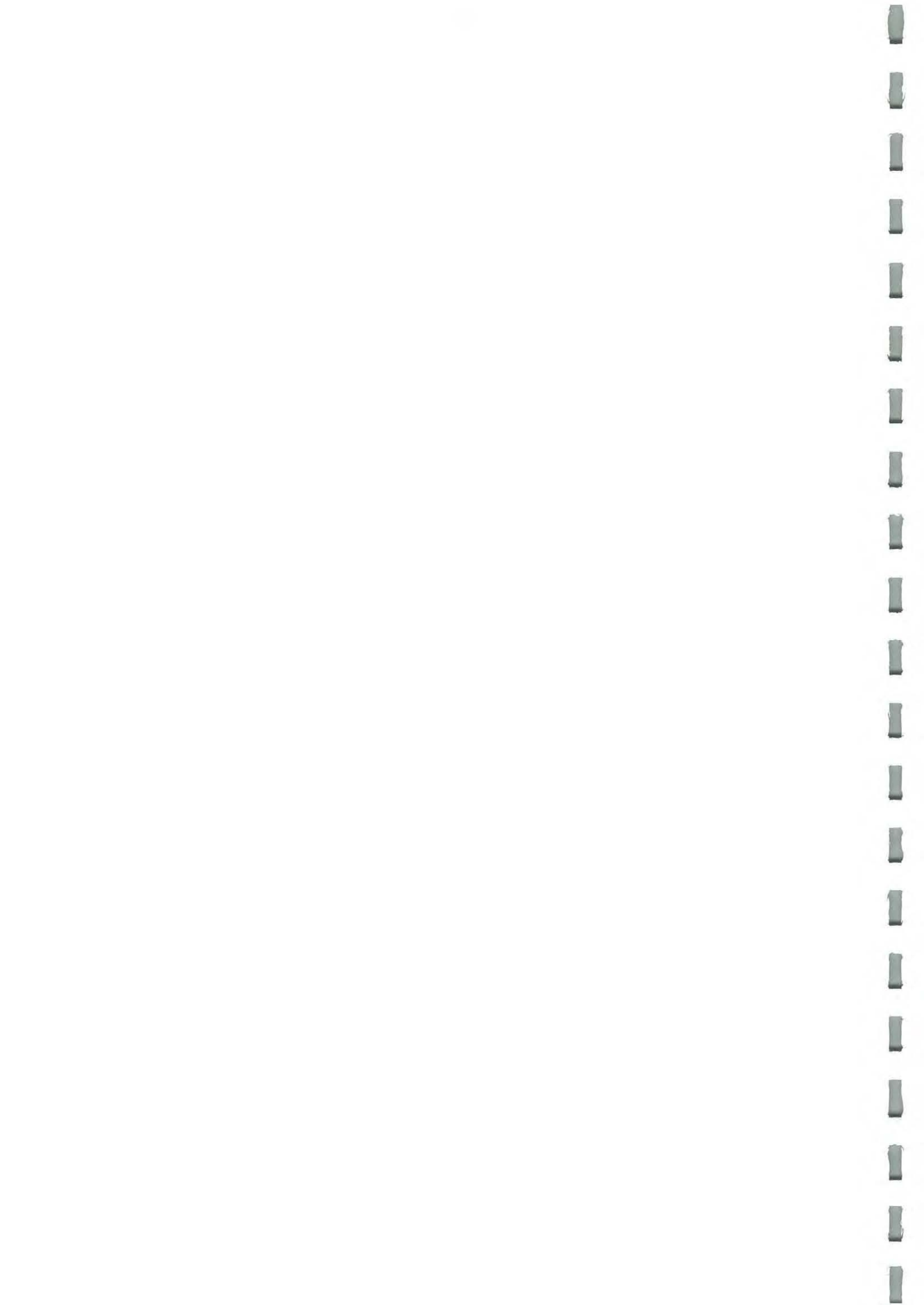
Injecteur : " on column " à 78°C

Programmation de la température :

- 2 min à 75°C
- 30°C.min⁻¹ jusqu'à 180°C
- 2,5°C.min⁻¹ jusqu'à 280°C
- 30°C.min⁻¹ jusqu'à 300°C

Détecteur : à capture d'électron, source Ni⁶³ à 330°C

Annexe 2 : Caractéristiques et conditions opératoires du chromatographe.

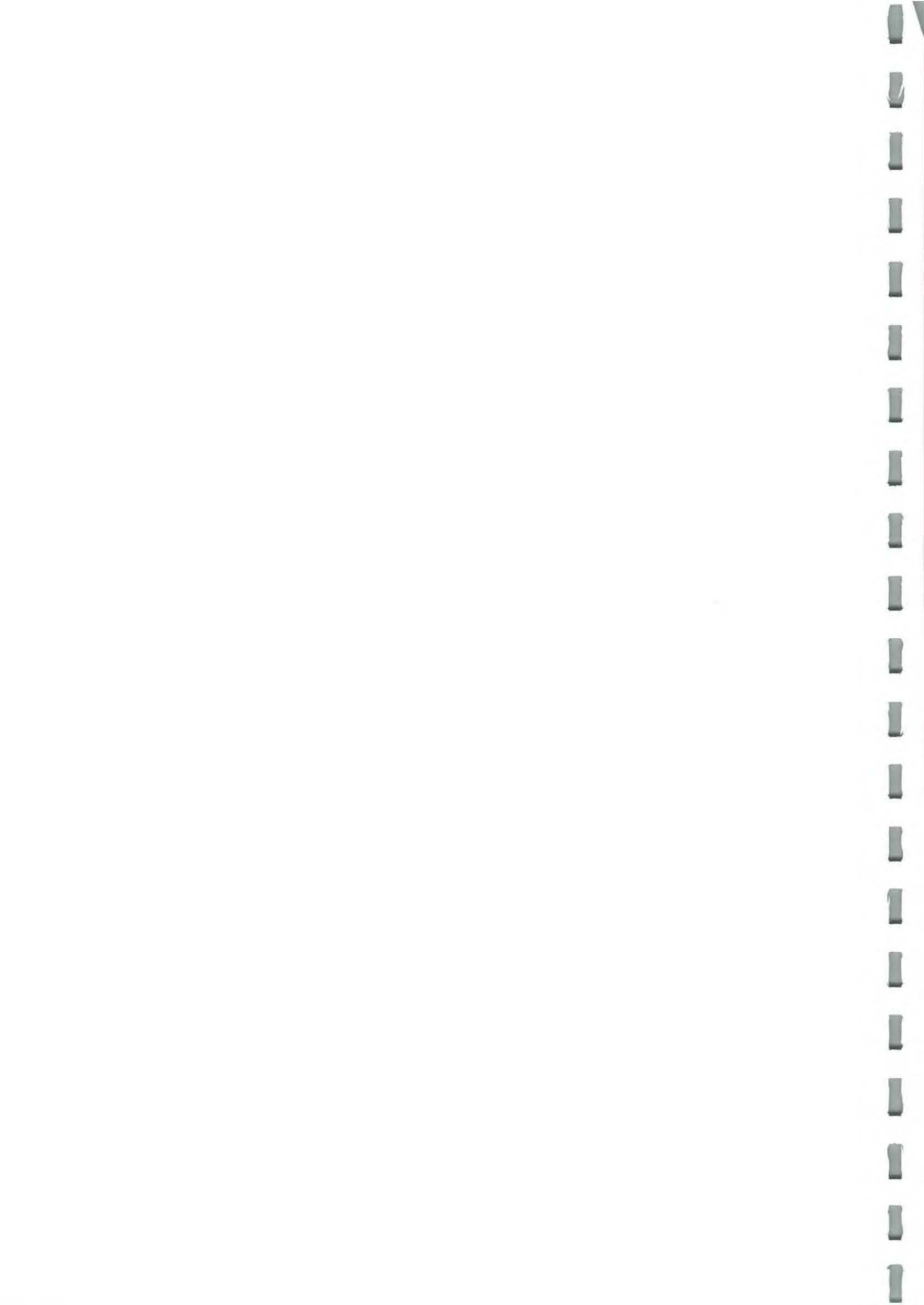


Zones	Zones	Groupe	Taille (ect)	% eau	PmF	HCb	aHCH	gHCH	DDE	DDD	DDT	S DDT	cb52	cb101	cb110	cb149	cb118	CB153	cb132	cb105	cb138	cb187	cb128	cb156	cb180	cb170	cb194
Somme	9	1 (n=5)	196,2 (3)	72.7	0.198	0.15	0.9	5.4	6.4	2.4	4.1	12.9	4.4	13.1	13.6	12.8	29.3	59.1	4.8	10	66.1	15.2	6.8	2.3	16.9	13.8	4.3
Seine	8	1 (n=3)	176 (5)	78.9	0.101	0.2	0.12	2.3	73.5	1	4.1	78.6	40.5	168	149.7	201.5	228.9	595.1	61.8	90.9	540	106.6	40.7	13.3	198.3	107.6	22.1
Baie de Vilaine	4	0 (n=16)	119,1 (9,9)	79.1	0.016	0.3	0.5	5.9	3.4	0.8	1.6	5.8	1.9	9	5	9.7	6.5	47.4	2.7	3.3	30.1	9.1	2.5	0.7	9.9	5.5	1.3
Baie de Vilaine	4	1 (n=10)	201,7 (12,3)	78.7	0.085	0.2	0.2	2.2	2.7	0.7	0.9	4.3	1.5	6.2	2.8	6.9	4.3	34.7	2.5	2.6	24.1	8.6	1.9	0.4	6.5	4.7	1.2
Baie de Vilaine	4	2 (n=11)	249.3	77.0	0.209	0.13	0.3	2.4	3.6	1	0.5	5.1	1.8	6.4	3.5	8.9	5.2	43.4	2.7	3.5	33.3	12.3	2.7	0.7	10.3	7.1	2.6
Estuaire de Loire	3	1 (n=10)	191 (9,9)	78.5	0.084	0.12	0.2	2	4.5	0.8	1.1	6.4	2.1	9.8	6.5	12.7	5.8	58.2	3.7	4.8	40.9	11.9	3	0.8	13.2	6.9	1.8
Baie de Bourgneuf	2	1 (n=10)	188 (12,5)	78.4	0.070	0.2	0.2	2.1	1.6	0.4	0.7	2.7	1.2	3.7	2	4.7	2.4	23.3	1.7	2.1	16	4.8	1.8	0.5	6.3	3.6	0.9
Pertuis breton	1	0 (n=10)	98,1 (4,6)	83.2	0.012	0.12	0.5	3.9	2.4	1.1	1.8	5.3	1.7	8.2	3.4	6.5	4.9	30.8	2.3	2.5	19.9	7.6	2.6	0.3	4.9	4.6	0.9
Pertuis breton	1	1 (n=10)	201,2 (12,9)	76.9	0.086	0.17	0.4	4	5.7	2.7	0.7	9.1	2.2	8.9	3.6	7.1	7.8	53.1	1.9	2.8	30.8	10.9	2.4	0.4	10.9	6.9	2.1
Pertuis breton	1	2 (n=10)	241 (18,2)	74.0	0.137	0.3	0.5	3	9.8	6.3	1.4	17.5	3.2	12	4.4	15.3	17.3	102.2	2.9	6	65.2	25.5	4.5	1.1	26.4	14.1	4.6
Pertuis d'Antioche	5	1 (n=10)	197.5	77.9	0.098	0.2	0.3	2.2	3.3	1.5	0.9	5.7	1.3	6.3	2.9	7.3	5.7	51	2	2.3	29.4	11.4	2.4	0.4	12.1	8.1	2.6
Gironde	7	1 (n=10)	178,2 (16,6)	76.8	0.066	0.2	0.3	2.9	9.5	3.7	1.4	14.6	2.7	12.4	9.4	22.6	7.6	135.6	5.6	7.3	84.5	37.4	6.9	0.6	53.4	22.5	6

Annexe 3a : Concentrations en PCB et pesticides organochlorés sur l'ensemble des foies de soles collectés sur les zones côtières de Manche Est et du Golfe de Gascogne (en ng/g de poids sec ; PmF=Poids moyen d'un foie de sole, en g ; Taille, en mm ; ect=écart-type, en mm)

Zones	Zones	Groupe	cb52	cb101	cb110	cb149	cb118	CB153	cb132	cb105	cb138	cb187	cb128	cb156	cb180	cb170	cb194
Somme	9	1 (n=5)	7.4	22.2	23.0	21.7	49.6	100	8.1	16.9	111.8	25.7	11.5	3.9	28.6	23.4	7.3
Seine	8	1 (n=3)	6.8	28.2	25.2	33.9	38.5	100	10.4	15.3	90.7	17.9	6.8	2.2	33.3	18.1	3.7
Baie de Vilaine	4	0 (n=16)	4.0	19.0	10.5	20.5	13.7	100	5.7	7.0	63.5	19.2	5.3	1.5	20.9	11.6	2.7
Baie de Vilaine	4	1 (n=10)	4.3	17.9	8.1	19.9	12.4	100	7.2	7.5	69.5	24.8	5.5	1.2	18.7	13.5	3.5
Baie de Vilaine	4	2 (n=11)	4.1	14.7	8.1	20.5	12.0	100	6.2	8.1	76.7	28.3	6.2	1.6	23.7	16.4	6.0
Estuaire de Loire	3	1 (n=10)	3.6	16.8	11.2	21.8	10.0	100	6.4	8.2	70.3	20.4	5.2	1.4	22.7	11.9	3.1
Baie de Bourgneuf	2	1 (n=10)	5.2	15.9	8.6	20.2	10.3	100	7.3	9.0	68.7	20.6	7.7	2.1	27.0	15.5	3.9
Pertuis breton	1	0 (n=10)	5.5	26.6	11.0	21.1	15.9	100	7.5	8.1	64.6	24.7	8.4	1.0	15.9	14.9	2.9
Pertuis breton	1	1 (n=10)	4.1	16.8	6.8	13.4	14.7	100	3.6	5.3	58.0	20.5	4.5	0.8	20.5	13.0	4.0
Pertuis breton	1	2 (n=10)	3.1	11.7	4.3	15.0	16.9	100	2.8	5.9	63.8	25.0	4.4	1.1	25.8	13.8	4.5
Pertuis d'Antioche	5	1 (n=10)	2.5	12.4	5.7	14.3	11.2	100	3.9	4.5	57.6	22.4	4.7	0.8	23.7	15.9	5.1
Gironde	7	1 (n=10)	2.0	9.1	6.9	16.7	5.6	100	4.1	5.4	62.3	27.6	5.1	0.4	39.4	16.6	4.4

Annexe 3b : Concentrations en PCB (concentrations normalisées par rapport au congénère majoritaire, le CB 153) sur l'ensemble des foies de soles collectés sur les zones côtières de Manche Est et du Golfe de Gascogne (en ng/g de poids sec)



Zones	aHCH	gHCH	DDE	DDD	DDT	S DDT	cb52	cb101	cb118	CB153	cb105	cb138	cb180
Somme	0.4	1.9	2.45	1.35	0.3	4.1	2.5	9	8.7	31.8	2	25.4	2.4
Seine	0.2	4	15.4	5.9	2.15	23.45	30.1	136.3	113.5	321	14.3	242	23.2
Baie de Vilaine	0.3	3.2	2.45	0.7	0.1	3.25	1.35	5	3.7	26.4	1	19.1	1.2
Estuaire de Loire	0.25	2.25	3.3	1.65	0.4	5.35	1.7	8.4	4.1	53.9	1.7	34.75	3.35
Baie de Bourgneuf	0.4	3.1	2.45	0.9	0.1	3.45	1.3	4.9	2.7	29.4	1.35	15	2.4
Pertuis Breton	0.3	2.2	2.5	2.9	0.35	5.75	1.65	4.1	3.3	24	0.8	11.5	1.7
Pertuis d'Antioche	0.3	2.25	2.7	2.3	0.4	5.4	1.2	4.5	3.15	28.45	0.75	11.05	1.4
Gironde	1.15	2.7	3.35	3.6	0.6	7.55	3.05	6.9	2.7	53	1.6	22.4	6.8

Annexe 4 : Données RNO sur les mollusques (valeurs médianes calculées, sur cinq années, de 1996 à 2000), en ng/g de poids sec.

