

Programme scientifique Seine-Aval

13 • Les contaminants organiques

Quels risques pour le monde vivant ?

Coordinateur
Alain Abarnou

13 - Les contaminants organiques :
quels risques pour le monde vivant ?



13

Programme scientifique
Seine-Aval



Ifremer



566
RES



Présentation du programme Seine-Aval

Seine-Aval est un programme d'études et de recherches interdisciplinaires à caractère appliqué sur l'estuaire de la Seine qui a débuté en 1995. La zone d'étude couvre les 160 km de Poses (en amont de Rouen) à la baie de Seine.

Il réunit plus d'une centaine de chercheurs dans des disciplines aussi diverses que la physique, la géologie, la chimie, l'écologie, l'écotoxicologie, appartenant à plus d'une vingtaine de laboratoires répartis sur l'ensemble du territoire national et en Belgique.

Le programme Seine-Aval est piloté par un comité exécutif constitué par un directeur, M. Louis-Alexandre Romaña, et trois membres, MM. Daniel Cossa, Ghislain de Marsily et Robert Meyer.

Les objectifs principaux fixés au programme Seine-Aval sont de fournir les connaissances nécessaires à la compréhension du fonctionnement de l'écosystème estuarien et de développer des outils d'aide à la décision pour les acteurs régionaux et nationaux :

- dans l'optique d'une restauration de la qualité des eaux de la Seine et de la préservation des milieux naturels de la vallée,
- dans le souci de concilier les différents usages identifiés.

Pour structurer la démarche opérationnelle, quatre axes de recherche ont été développés :

► **Hydrodynamique et transport sédimentaire** : sont concernés le régime des eaux, l'érosion et la sédimentation. Ces processus ont une incidence directe sur la formation du bouchon

vaseux, phénomène majeur pour le fonctionnement du système estuarien. Cet axe permet aussi de comprendre le transport et le devenir des contaminants qu'ils soient chimiques ou biologiques ;

► **Microbiologie et oxygénation** : ont été étudiés les organismes microscopiques jouant un rôle essentiel dans le maintien de la qualité de l'eau, notamment le taux d'oxygène dissous qui connaît de graves déficits en période estivale. Sont concernés aussi les germes d'intérêt sanitaire ;

► **Dynamique des contaminants** : on cherche la détermination des niveaux de concentrations des contaminants chimiques et à mieux connaître les processus régissant le comportement de certaines espèces chimiques dans l'estuaire ainsi qu'à développer et intégrer la modélisation biogéochimique aux modèles hydro-sédimentaires ;

► **Édifices biologiques** : le constat de l'état biologique de l'estuaire, l'étude des relations trophiques entre les organismes vivants, la bioaccumulation le long de certaines chaînes alimentaires font partie de ce thème. Cela a impliqué de connaître l'état des populations, d'évaluer leur niveau de contamination et d'apprécier les effets de cette contamination sur les organismes (poissons, mollusques bivalves, etc.).

En outre, un important travail de modélisation mathématique a permis d'intégrer les données obtenues dans ces différents domaines. La traduction, sous une forme synthétique et simplifiée, des mécanismes étudiés permet de produire, dans la mesure du possible, des outils descriptifs et prédictifs du fonctionnement de cet écosystème continuellement en cours de réaménagements.



Partenaires du programme Seine-Aval

Le programme scientifique Seine-Aval est inscrit au contrat de plan État-Région de Haute-Normandie et au contrat de plan interrégional du Bassin parisien.

Les travaux et recherches réalisés dans ce cadre sont financés par les partenaires suivants :

- la Région Haute-Normandie (maître d'ouvrage) et les autres Régions du Bassin parisien (Ile-de-France, Basse-Normandie, Pays de la Loire, Centre, Picardie, Champagne-Ardenne, Bourgogne) ;
- le ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement ;
- les industriels de Haute-Normandie ;
- l'agence de l'Eau Seine-Normandie.



ASICEN



Moyens nautiques

Les moyens nautiques sont fournis par les partenaires suivants :

- l'Ifremer ;
- l'Insu/CNRS ;
- la cellule antipollution de la Seine.

Ifremer





DATE: 7/11/2000
02-04-13 | 8133

pollution eau

DREAL NORMANDIE
SMCAP/BARDO
N° d'inventaire : 7355

Les contaminants organiques : quels risques pour le monde vivant ?

Coordinateur : Alain Abarnou

Auteurs : Alain Abarnou⁽¹⁾, Thierry Burgeot⁽²⁾,
Marc Chevreuil⁽³⁾, François Leboulenger⁽⁴⁾,
Véronique Loizeau⁽¹⁾, Agnès Madoulet-Jaouen^(1, 4),
Christophe Minier⁽⁴⁾

Contributions : Martine Blanchard⁽³⁾,
Jean-Claude Dauvin⁽⁵⁾, Régis Hocdé⁽⁶⁾,
Anne-Marie Le Guellec⁽¹⁾, Louis-Alexandre Romaña⁽⁷⁾,
Marie-Jeanne Teil⁽³⁾

(1) Ifremer Brest, Del/ec

(2) Ifremer Nantes, Del/pc

(3) EPHE, Paris, laboratoire d'hydrobiologie et d'environnement

(4) Université du Havre, laboratoire d'écotoxicologie.

(5) Station marine de Wimereux, CNRS, Uprès-A 8013, Elico

(6) Université de Rouen, Programme scientifique Seine-Aval

(7) Ifremer Toulon, Del/pc

Sommaire

Introduction	3	Chapitre V - Le modèle de bioaccumulation des PCB dans le réseau trophique du bar	
Chapitre I - Quelles sont les substances chimiques présentes dans les organismes ?		Le modèle à l'équilibre	19
Contaminants ou polluants organiques ?	4	Le modèle dynamique	21
PCB et HAP : des composés organiques persistants caractéristiques des activités humaines	5	Bioaccumulation et biotransformation	21
Chapitre II - Moules et poissons plats : espèces sentinelles de la qualité des eaux littorales		Chapitre VI - Les effets biologiques des contaminants	
Un estuaire parmi les plus contaminés d'Europe	8	Une cascade d'effets	24
L'influence de la Seine sur la contamination de la Manche orientale	10	Des molécules préoccupantes : les dioxines et les composés apparentés	26
Une situation en voie d'amélioration	10	Un outil de prévention des risques chimiques : la notion de toxicité équivalente	27
Chapitre III - Les contaminants organiques dans les organismes de l'estuaire de la Seine		La toxicité équivalente dioxine	27
La contamination des ressources biologiques dans l'estuaire de la Seine	12	La toxicité équivalente benzo(a)pyrène	28
Les dreissènes : des indicateurs de la contamination de l'estuaire	13	Vers une surveillance intégrée : l'utilisation des biomarqueurs	29
Les PCB dans les poissons de l'estuaire	14	Le suivi des contaminants et des biomarqueurs dans les dreissènes	29
Les PCB et HAP dans les réseaux trophiques du bar et du flet	15	La mesure des biomarqueurs chez le flet	30
Chapitre IV - Les aspects chimiques et biologiques agissant sur la bioaccumulation		Conclusions et perspectives	32
Les caractéristiques chimiques des substances bioaccumulables	17	Références bibliographiques	34
Exemples de processus biologiques agissant sur la bioaccumulation	17	Glossaire	35
L'alimentation et la métabolisation	17		
La croissance et la reproduction	18		

Introduction

L'estuaire de la Seine est exposé à des apports de contaminants* de nature et d'origine très diverses qui résultent de l'urbanisation (16 millions d'habitants dont 12 pour l'agglomération parisienne) et de l'activité industrielle (près de 40 % des activités économiques françaises se sont développées sur le bassin versant de la Seine). Depuis maintenant près d'une vingtaine d'années, les programmes de surveillance de la qualité de l'eau dans l'estuaire comme le suivi de la qualité des eaux de la Seine en aval de Poses conduit par la cellule antipollution de la Seine de Rouen et le RNO* mené par l'Ifremer signalent la présence à des niveaux élevés de contaminants organiques en estuaire et en baie de Seine. Ce sont bien souvent ces mesures de teneurs très élevées dans les organismes qui ont fait prendre conscience de la dégradation de la qualité de l'eau en estuaire. Parmi la multitude de substances incriminées, les polychlorobiphényles, ou PCB, représentent un groupe de composés systématiquement détectés et particulièrement préoccupants.

Ce constat de la dégradation de la qualité du milieu, de sa contamination par des substances potentiellement toxiques et, plus particulièrement, l'observation systématique de niveaux de présence élevés en PCB sont quelques-unes des préoccupations à l'origine du programme scientifique Seine-Aval (voir fascicule « Seine-Aval : un estuaire et ses problèmes »). Pendant près de quatre ans, des scientifiques de disciplines complémentaires ont identifié certaines de ces substances et les ont suivies dans leur progression vers la mer pour comprendre leur distribution, leur transport et leurs transformations dans l'estuaire (voir fascicules « La contamination métallique » et « Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir »). Ensuite, ils ont précisé leur cheminement dans les réseaux trophiques (voir fascicule « Patrimoine biologique et chaînes alimentaires »), ils ont bâti des modèles pour décrire, comprendre et, d'une certaine manière, être en mesure de prédire leur comportement (voir fascicule « Les modèles : outils de connaissance et de gestion »). Enfin, ils se sont interrogés sur les effets biologiques de ces substances (voir fascicule « Des organismes sous stress »).

Chimie, environnement et santé : une cohabitation fragile

Par la diversité de ses activités, par le confort et le bien-être qu'elle procure, par l'importance des emplois générés, l'industrie chimique a pris une place essentielle dans l'économie des sociétés modernes. Sans cesse de nouvelles molécules sont produites en vue d'applications dans les domaines les plus divers. Cependant, peu d'activités aussi indispensables que la chimie paraissent autant suspectes de nuisances. Notre souhait légitime de préserver notre cadre de vie, celui de pouvoir disposer d'une alimentation abondante et saine, s'opposent à un développement industriel non maîtrisé. Des épisodes tragiques d'un passé récent nous ont fait prendre en compte les dangers de la chimie. Rappelons, par exemple, le nuage imprégné de dioxine* au-dessus de Seveso en juillet 1976, la marée noire de l'*Amoco-Cadiz* en mars 1978, la tragédie de Bhopal en Inde en décembre 1984 où près de 4 000 personnes sont mortes et où bien davantage encore sont devenues définitivement aveugles, victimes de l'exposition à des intermédiaires de synthèse lors de l'explosion d'un réacteur dans une usine de production de pesticides.

Mais, ces risques technologiques aux conséquences désastreuses ne sont pas seuls en cause. Plus sournoisement, la contamination chronique de toute notre planète par les résidus chimiques représente une autre menace. À la différence des pollutions accidentelles, cette contamination chronique se manifeste par une exposition permanente à des substances à l'état de traces infimes, difficilement détectées, dont la présence dans le milieu reste parfois insoupçonnée et dont les effets ne sont pas suffisamment connus. C'est ce défi, celui de l'évaluation et de la gestion des risques chimiques dans l'environnement, que doivent surmonter ensemble les



Figure 1 - Conflit d'espace : vaseière, oiseaux et bacs de stockage dans l'estuaire de la Seine.

scientifiques, mais aussi les socio-économistes, les aménageurs et les législateurs.

La gestion de l'estuaire de la Seine illustre par des questions concrètes la difficulté que représente la gestion durable d'un écosystème fragile : des zones humides qu'il peut y avoir lieu de reconquérir, des activités portuaires en développement, le maintien d'une compétitivité industrielle, des zones récréatives à préserver, des zones de nurseries de poissons d'importance primordiale, la préservation des ressources et des consommateurs vis-à-vis des pollutions... Il s'agit de répondre à ces préoccupations tout en sachant qu'en estuaire la situation se complique parce qu'il faut aussi prendre en compte les apports du fleuve en amont et préserver l'intégrité du milieu marin en aval.

* expliqué dans le glossaire

Dans ce fascicule consacré aux contaminants dans les organismes, il sera très souvent question des PCB qui forment un groupe de polluants organiques particulièrement étudiés dans ce programme scientifique et qui, à différents égards, apparaissent comme une famille de contaminants types. Toutefois, d'autres substances organiques très diverses ont été mesurées pendant ces investigations, permettant ainsi de préciser leurs différences de comportement et d'enrichir notre connaissance des processus de transport et de transformation dans l'estuaire. Par ailleurs, dès lors qu'on aborde l'étude des effets biologiques des contaminants dans un écosystème estuarien comme celui de la Seine, il devient très difficile, voire impossible, d'attribuer certains de ces effets à une classe particulière de substances. Dans ce fascicule, nous avons pris le parti d'insister sur les polychlorobiphényles (PCB), d'une part, et sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), d'autre part. L'étude de ces deux familles de composés suffisamment différents permet, semble-t-il, d'appréhender de manière assez complète la problématique des contaminants organiques dans les organismes.

Ainsi, dans ce fascicule, seront abordés successivement l'état de la contamination des organismes, le devenir de ces contaminants dans les chaînes alimentaires et, enfin, leurs effets sur les organismes en évoquant les risques associés à la présence de telles substances.

Chapitre I

Quelles sont les substances chimiques présentes dans les organismes ?

Contaminants ou polluants organiques ?

À propos des substances chimiques dans le milieu naturel, les termes de contaminants et de polluants* sont fréquemment et indifféremment utilisés. Pourtant, les définitions proposées par la communauté scientifique (GESAMP) clarifient l'usage de ces mots.

Ces définitions renvoient immédiatement à une question simple et, comme bien souvent, à des réponses qui le sont beaucoup moins. À partir de quand un contaminant devient-il un polluant ? En suivant l'axiome de Paracelse (1493-1541) selon lequel « c'est la dose qui fait le poison », il incombe aux chimistes de mesurer ces substances et de préciser leur distribution dans l'environnement tant physique que biologique ; c'est tout le volet « exposition ». Les écotoxicologues devront quant à eux détailler les effets de ces composés aux différents niveaux d'organisation du monde vivant. C'est, très brièvement posé, l'ensemble des questions soulevées par les substances chimiques dans les organismes : de quels composés chimiques s'agit-il ? Quelles sont leurs teneurs dans les tissus ? Quelles sont leurs caractéristiques chimiques expliquant leur présence dans les organismes ? Quel y est leur devenir ? Sont-ils biotransformés, éliminés ou au contraire accumulés ? Comment se déroulent les transferts dans les organismes et entre les différentes espèces d'une même chaîne alimentaire ? Quels dangers ces substances présentent-elles pour les organismes ? Peut-on prévoir cette contamination, la limiter en vue des utilisations habituelles et durables du milieu naturel ?

Contaminants et polluants du milieu marin

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

Polluant : substance ou énergie introduites 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 d'utilisation de l'eau de mer et réduction des agréments.

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

PCB et HAP : des composés organiques persistants caractéristiques des activités humaines

Les techniques analytiques, de plus en plus sensibles et spécifiques, permettent actuellement de traquer les molécules les plus diverses à des concentrations toujours plus basses

(voir fascicule « Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir »).

Parmi toutes les substances chimiques identifiées à l'état de traces dans divers compartiments de l'écosystème estuarien, les PCB et les HAP possèdent plusieurs caractéristiques qui justifient leur étude dans les organismes.

Les PCB et les HAP : deux familles de polluants prioritaires

Les polychlorobiphényles (PCB) n'existent pas naturellement. Ce sont des produits obtenus industriellement par chloration du biphényle. Cette réaction de synthèse conduit à des mélanges techniques de PCB possédant une grande stabilité chimique, une bonne résistance au feu, une capacité diélectrique élevée. Cet ensemble de caractéristiques explique leurs nombreuses applications, notamment comme huiles dans les transformateurs électriques. Pour limiter leur dissémination dans l'environnement, l'utilisation des mélanges techniques de PCB a fait l'objet de réglementations très restrictives à partir des années soixante-dix dans la plupart des pays industrialisés, allant jusqu'à l'arrêt total de leur fabrication, en 1987, pour ce qui concerne la France. Malgré tout, ces produits sont encore présents dans les anciens équipements électriques, condensateurs et transformateurs, encore en usage.

Il existe en théorie 209 chlorobiphényles ou congénères* qui se différencient par le nombre et la position des atomes de chlore sur la molécule de biphényle allant du CB1 (2-monochlorobiphényle) au CB209 (décachlorobiphényle). Les congénères de PCB sont communément désignés par CB suivi d'un numéro correspondant à leur structure selon la nomenclature proposée par Ballschmiter & Zell (1980). Le nombre et la position relative des atomes de chlore dans la molécule déterminent les propriétés fondamentales de ces composés et leur activité biologique.

Par exemple, la solubilité de ces composés dans l'eau est très faible et diminue avec le nombre d'atomes de chlore dans la molécule de 40 µg/l (0,18 µmol/l) pour le CB52 (2,2',5,5'-tétrachlorobiphényle), elle n'est plus que de 2,8 µg/l (0,008 µmol/l) pour le CB153 (2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle). Or, un composé peu soluble dans l'eau est soluble dans les lipides, on dit qu'il est hydrophobe*. Cette caractéristique est essentielle quand on s'intéresse aux contaminants organiques dans les organismes. Plus un composé est liposoluble, plus il aura tendance à s'accumuler dans les tissus biologiques les plus riches en graisse. Le caractère hydrophobe d'une molécule se définit par une grandeur physique, le coefficient de partage octanol-eau* (Kow).

La persistance d'un composé dans l'environnement désigne sa résistance aux processus de dégradation physique, chimique ou métabolique. Dans le cas des PCB, elle s'explique aussi par la position des atomes de chlore sur la molécule. L'absence de paires d'atomes de carbone voisins non substitués rend ces composés plus persistants ; c'est le cas des molécules chlorées en positions 2,4,5 -2,3,4 -2,3,4,5 comme, par exemple, le CB153 (2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle) qui est le composé le plus persistant. Un composé persistant, même présent en faible concentration, aura des effets à long terme et pourra se révéler plus dangereux qu'une substance dégradable.

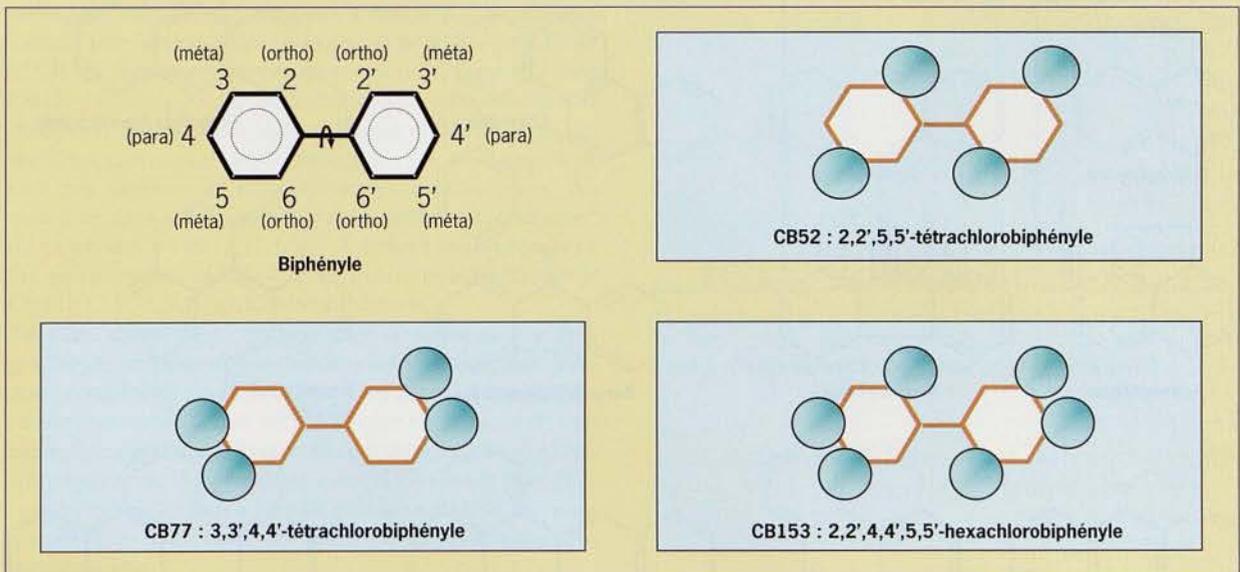


Figure 2 - Structures chimiques du biphényle et de quelques PCB.

Concernant les effets de ces substances, les PCB sans atome de chlore en position ortho (congénères non orthosubstitués) et qui de plus sont substitués par des atomes de chlore en position 3,4 sur chacun des cycles ont une configuration coplanaire* qui se rapproche de celle de la dioxine (2,3,7,8-TCDD); ce sont les congénères les plus toxiques.

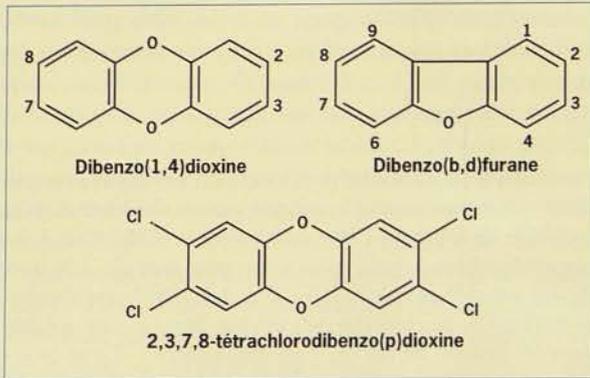


Figure 3 - Structures des dioxines et des furanes chlorés.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) possèdent des structures à plusieurs cycles benzéniques qui peuvent être substitués. Il est évidemment impossible de dénombrer les différents composés de cette famille compte tenu des multiples substitutions. Les HAP sont présents en faibles quantités dans les bruts pétroliers; ce sont les hydrocarbures pyrogéniques*, d'origine naturelle, qui se caractérisent par

une forte proportion d'hydrocarbures aromatiques ramifiés (possédant des groupements alkyles comme substituants). Les processus mettant en œuvre la combustion de matériel organique (industrie chimique, sidérurgie, incendies, moteurs à combustion, incinérateurs de déchets urbains) produisent des hydrocarbures aromatiques polycycliques, ce sont les hydrocarbures pyrogéniques*. Ces hydrocarbures, dont l'origine est liée aux activités humaines, sont ceux qui prédominent dans l'environnement; ce sont principalement les composés parents, c'est-à-dire non ramifiés.

Différents hydrocarbures aromatiques possédant de deux à six cycles ont été mesurés dans l'environnement, mais les HAP ne sont pas suivis aussi systématiquement que les PCB dans les programmes de surveillance.

Émis par voie atmosphérique par des sources les plus diverses, les HAP ont dans l'environnement un comportement comparable à celui des PCB. Ils possèdent une grande affinité pour les particules solides et, de ce fait, sont très présents dans les sédiments côtiers. Leur persistance dans l'environnement est *a priori* plus limitée dans la mesure où ils sont sensibles à la lumière (dégradation photochimique).

Dans les organismes, les HAP, bien qu'hydrophobes, sont généralement peu accumulés parce qu'ils peuvent être métabolisés, tout au moins par les Vertébrés. La préoccupation née de la présence de HAP dans l'environnement est liée à leurs propriétés cancérigènes; c'est le cas tout particulièrement du benzo(a)pyrène, du benzo(a)anthracène, du benzo(b)fluoranthène, de l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène et du benzo(g,h,i)pérylène.

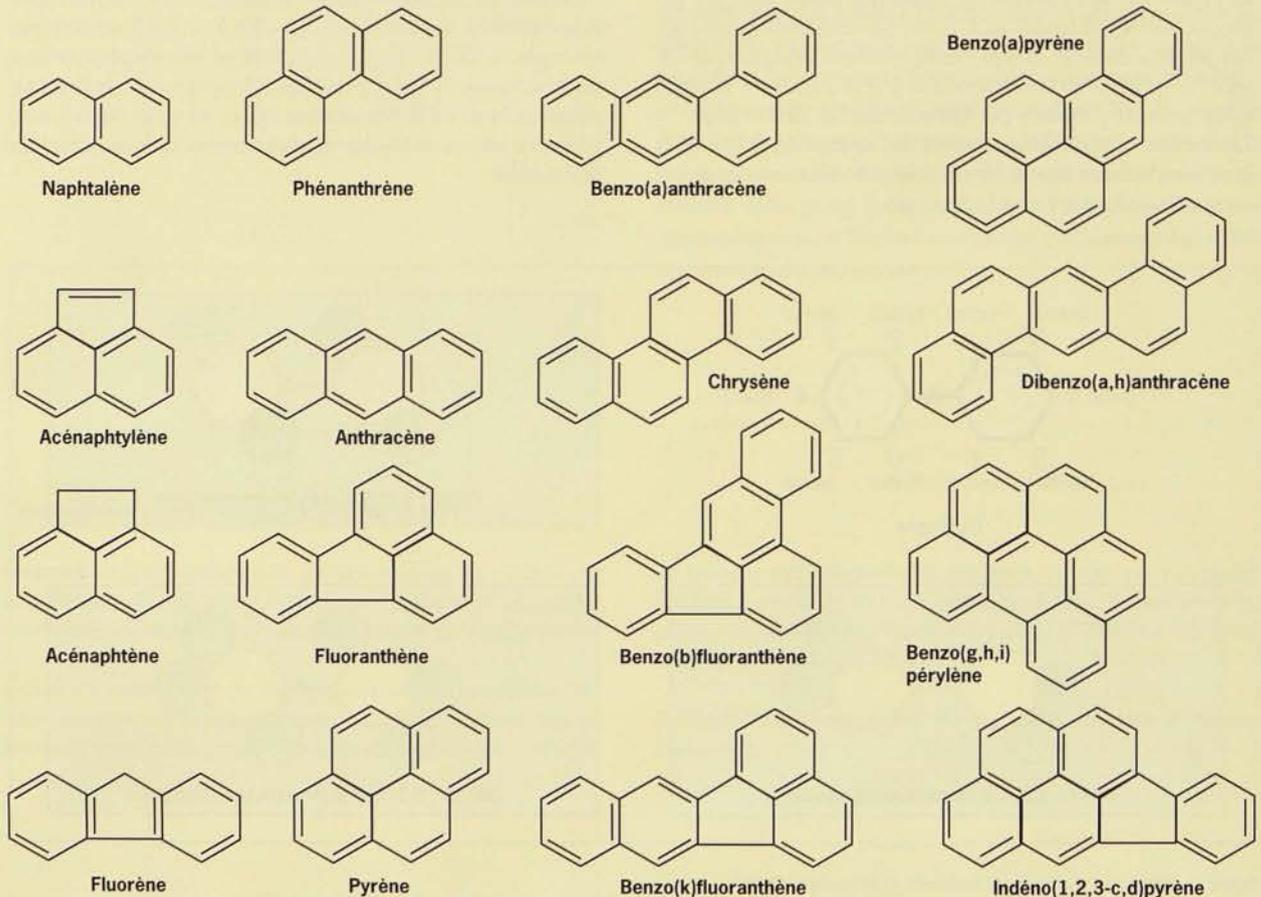


Figure 4 - Structures chimiques des 16 HAP mesurés dans les organismes.

La contamination généralisée de l'environnement par les PCB et les HAP s'explique par leur production et leurs usages. Ce sont les propriétés physicochimiques fondamentales et les caractéristiques structurales de ces molécules qui déterminent leur transport, leur transformation et donc finalement leur distribution. La présence de ces contaminants chimiques se justifie essentiellement par leur caractère hydrophobe, c'est-à-dire leur aptitude à s'accumuler dans les graisses, et par leur persistance, à savoir leur résistance aux processus de dégradations physiques, chimiques et métaboliques. L'examen détaillé des proportions relatives des différents composés présents dans un échantillon, ou l'étude des empreintes des contaminants, éclaire sur son origine et met en évidence les processus agissant sur le devenir de ces substances.

Compte tenu des faibles niveaux des teneurs rencontrées dans les tissus, de l'ordre du milliardième de gramme par gramme de tissus, et de ce besoin de sélectivité permettant

la caractérisation des empreintes de contaminants dans des matrices complexes, on accordera une grande importance à la sensibilité et à la spécificité des mesures.

En dernier lieu, et c'est ce qui est le plus préoccupant, les PCB et les HAP sont des composés toxiques. Le caractère cancérigène de certains HAP, notamment celui du benzo(a)pyrène, est bien connu. Les effets à long terme de ces composés dépendent notamment de leur capacité à induire les enzymes* spécifiques permettant leur biotransformation. De nouveau, ce sont leurs caractéristiques structurales, c'est-à-dire la position relative des cycles aromatiques dans le cas des HAP ou celle des atomes de chlore dans le cas des PCB, qui déterminent leurs propriétés toxiques. Pour ces composés, des analogies de structure avec la dioxine (2,3,7,8-TCDD) expliquent les effets à long terme de quelques-uns des congénères dits coplanaires apparentés aux dioxines (dioxine-like PCBs).

L'empreinte des contaminants

Le résultat final de l'analyse des contaminants organiques est un signal, le chromatogramme, qui est caractéristique de l'empreinte des contaminants dans le matériel étudié. Les exemples présentés concernent les chromatogrammes des PCB dans un extrait de moule et dans de l'huile de foie de morue. À chaque pic correspond un composé, que l'on identifie en se référant à des substances étalons analysées dans les mêmes conditions. La taille du pic est proportionnelle à la quantité de ce composé, c'est l'analyse quantitative.

Généralement, l'empreinte des PCB dans le matériel biologique est caractérisée par la prédominance du CB153 (2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle) qui est le composé le plus persistant. Cette empreinte dépend essentiellement des « entrées » des contaminants dans l'organisme par l'eau et la nourriture et de leur éventuelle métabolisation. L'examen plus détaillé de ces deux exemples d'empreintes montre une inversion des proportions relatives des CB118 et CB149 dans la moule par rapport à celles mesurées dans l'huile de foie de morue. La contamination observée dans la moule est directement influencée par celles de l'eau, du matériel particulaire et du plancton ; les mollusques ne sont pas capables de métaboliser ces contaminants. Au contraire, dans le foie de la morue, espèce nectobenthique* du large, le CB149 (2,2',3,4',5',6-hexachlorobiphényle) a été partiellement métabolisé, et plus intensément que le CB118 (2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle).

Dans une même espèce prélevée dans un même secteur géographique, on observe une distribution identique des différents congénères de PCB et une empreinte similaire. Ces empreintes varient selon les organismes en fonction de leur exposition aux contaminants et de leur capacité à les éliminer. L'interprétation des empreintes des HAP s'avère plus délicate en raison de leur moindre persistance dans les organismes et de la diversité des sources d'hydrocarbures dans l'environnement.

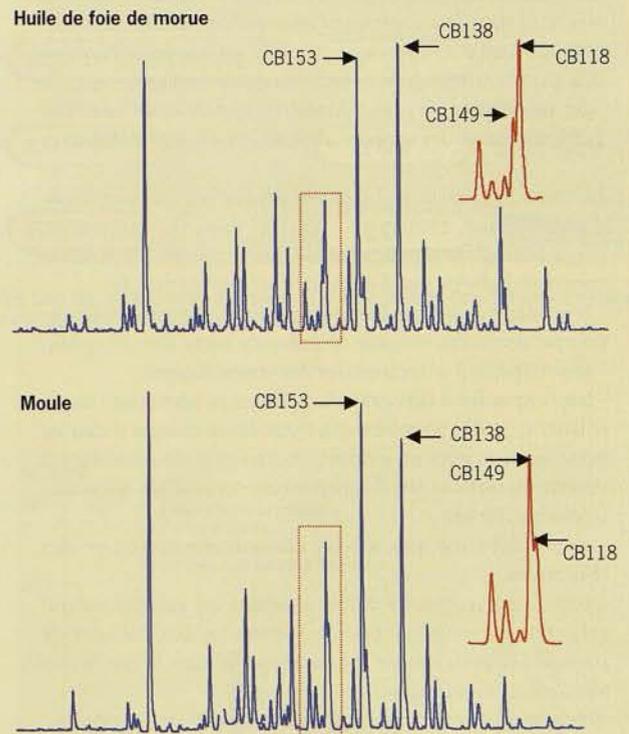


Figure 5 - Chromatogrammes de PCB dans les tissus biologiques.

Chapitre II

Moules et poissons plats : espèces sentinelles de la qualité des eaux littorales

Ce sont les mesures dans les moules et les huîtres réalisées dans le cadre du RNO qui ont mis en évidence les niveaux élevés de la contamination en PCB au voisinage et à proximité de l'estuaire de la Seine. Ces observations se confirment par des mesures dans d'autres espèces, notamment le flet (*Platichthys flesus*).

Espèces indicatrices

La notion d'espèce indicatrice est un concept déjà ancien dans le domaine du suivi de la qualité des eaux. Il est basé sur le postulat que les teneurs en contaminants, mesurées dans les tissus des organismes, reflètent les concentrations dans le milieu. Ainsi, par des mesures réalisées dans les tissus d'une même espèce prélevée périodiquement en différents endroits, il devient possible de suivre l'évolution spatio-temporelle de la contamination : le principe est à la base de nombreux programmes de surveillance continue ayant recours à des espèces indicatrices ou sentinelles.

Le choix d'espèces indicatrices repose sur plusieurs critères (Phillips, 1980) :

- leur **abondance** et leur **taille** qui facilitent les prélèvements et l'obtention d'échantillons représentatifs ;
- leur **large distribution géographique** permettant des comparaisons des niveaux de présence entre sites éloignés ;
- leur **capacité à accumuler** les contaminants ;
- leur **capacité à intégrer** dans le temps les variations du milieu que des mesures dans des échantillons d'eau ne pourraient mettre en évidence qu'au prix de nombreuses déterminations et sur des prélèvements réalisés selon une fréquence élevée ;
- leur **tolérance aux stress** environnementaux et aux contaminants ;
- leur **faible capacité à métaboliser** les contaminants ; cela tout au moins quand on s'intéresse aux niveaux de présence (il peut en être tout autrement dans le cas de suivis d'effets biologiques).

Très peu d'organismes satisfont l'ensemble de ces critères. Espèces sédentaires, les bivalves filtreurs comme les huîtres et les moules marines sont des espèces indicatrices très utilisées dans le cadre des études de surveillance des polluants du milieu marin comme, par exemple, le programme « mussel watch » aux États-Unis et le RNO en France, mis en place sur l'ensemble du littoral à partir de 1979.

Un estuaire parmi les plus contaminés d'Europe

Les moules et le flet (*Platichthys flesus*) sont des espèces fréquemment utilisées pour évaluer la contamination du milieu littoral.

Les mesures réalisées dans le cadre de programmes de surveillance donnent un aperçu de la contamination par les PCB (fig. 6). En se limitant au CB153, composé majoritaire, les concentrations les plus élevées, supérieures à 100 ng/g de poids sec, sont mesurées dans les moules provenant de zones voisines des grands estuaires. Dans des zones qui ne sont pas influencées par des apports fluviaux, comme le littoral ouest norvégien ou la côte nord de la Bretagne, les concentrations sont généralement inférieures à 10 ng/g (PS), valeur que l'on peut considérer comme représentative du niveau de base de la contamination du milieu marin littoral non exposé à des apports directs. À proximité immédiate de l'estuaire de la Seine, les niveaux atteignent 500 ng/g, plaçant cet estuaire comme l'un des plus contaminés en Europe, davantage que l'Escaut, le Rhin ou l'Elbe (environ 100-200 ng/g).

Le flet, poisson benthique* très représenté sur l'ensemble des côtes atlantiques, de la Norvège au Maroc, est une des espèces retenues par les instances internationales chargées de la coordination des programmes sur la pollution marine. Dans ce cas, là encore, les teneurs les plus élevées sont mesurées dans les spécimens provenant de zones proches des grands estuaires, comme ceux de l'Elbe et de la Seine. Notons, dans le cas de contamination élevée, le large domaine de variation des teneurs mesurées dans la chair des flets : entre 80 et 1 150 ng/g (CB153) pour ceux de l'estuaire de la Seine, et entre 170 et 1 300 ng/g dans le cas de l'estuaire de l'Elbe. Cette variabilité des niveaux de contamination observée chez le flet pourrait s'expliquer par la distribution de ces poissons dans la zone côtière. En effet, les flets, espèce euryhaline*, fréquentent parfois les zones les plus en amont de l'estuaire, se trouvant alors exposés aux contaminants, et regagnent les zones littorales marines lors de la reproduction. Ce constat annonce la difficulté d'interpréter des mesures de contaminants dans les organismes sans informations sur leurs caractéristiques biologiques et sur les conditions du milieu.

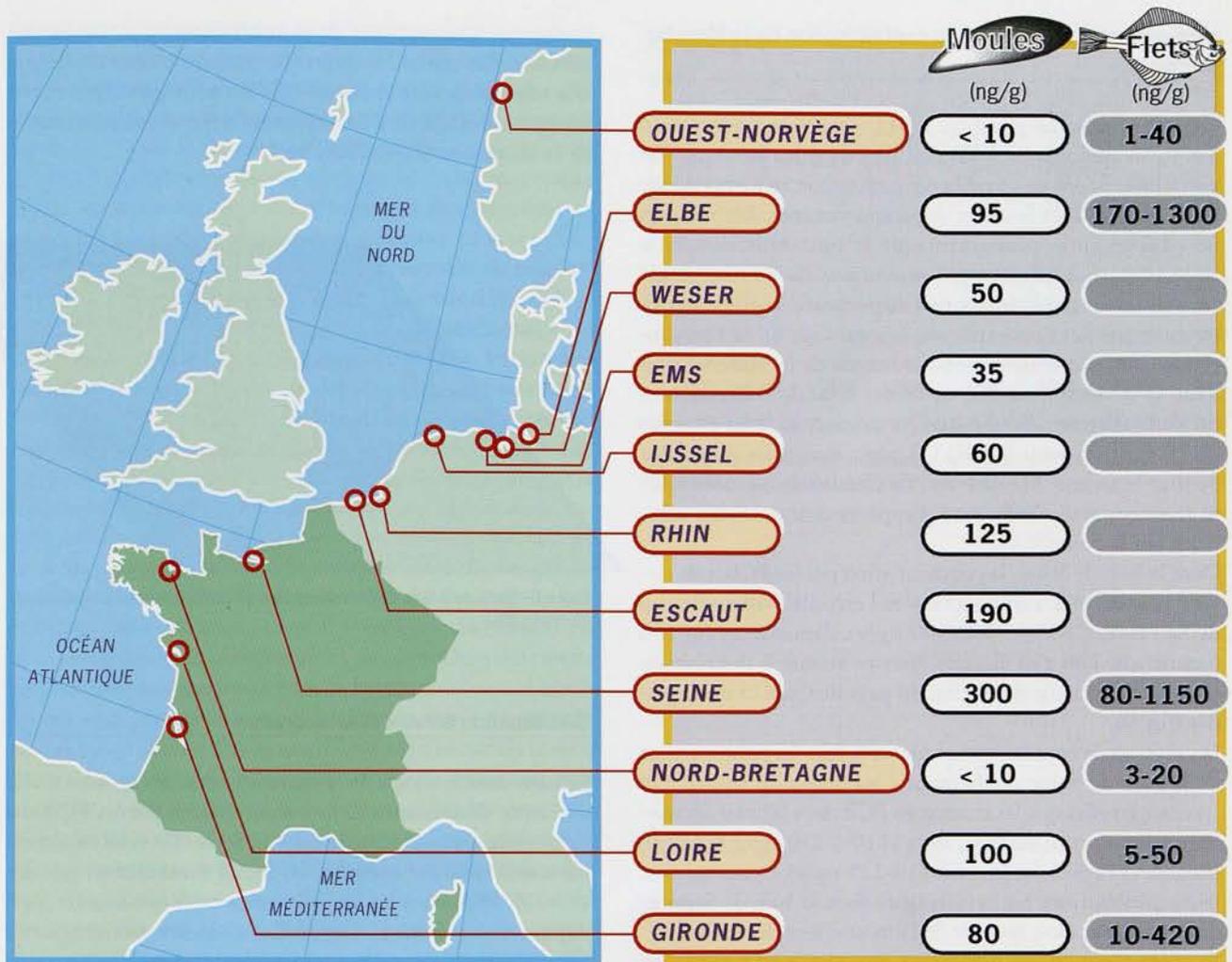


Figure 6 - Contamination du littoral européen par les PCB d'après les mesures effectuées dans des prélèvements de moules ou dans la chair de flets. Il s'agit de niveaux moyens exprimés en nanogramme, par gramme de poids sec (Bergman, 1993; Cossa et al., 1990; NIVA, 1999; données RNO).

Les hydrocarbures aromatiques n'ont pas fait l'objet de mesures aussi systématiques que les PCB. Les mesures de HAP, par composés individuels, sont plus récentes et plus rares. L'évaluation de la contamination du littoral est proposée sur la base des concentrations de quatre hydrocarbures possédant de trois à quatre cycles aromatiques. Les niveaux de contamination relevés dans les moules de l'estuaire de la Seine sont comparables à ceux observés dans les moules provenant d'autres estuaires soumis à des apports d'origines urbaine et industrielle (fig. 7).

On constate également, dans les moules, des distributions des HAP qui diffèrent d'un endroit à l'autre, se traduisant, par exemple, par l'importance du pyrène dans les moules de l'estuaire de la Seine ou celle du phénanthrène dans les estuaires industrialisés et urbanisés d'Europe du Nord. Les empreintes des HAP varient selon la diversité des sources de contamination.

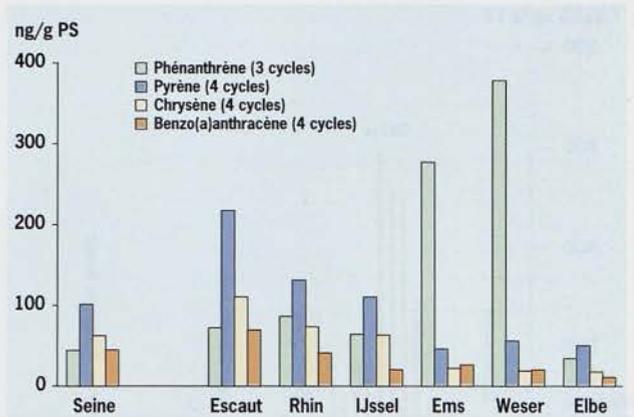


Figure 7 - Teneurs en HAP (ng/g PS) dans les moules prélevées à proximité d'estuaires européens (données RNO; Bergman, 1993).

L'influence de la Seine sur la contamination de la Manche orientale

Depuis la mise en place du RNO « matière vivante » en 1979, les mesures de PCB réalisées dans les bivalves font particulièrement ressortir la contamination très importante de l'estuaire de la Seine et des zones voisines. Les mesures les plus récentes confirment que la contamination de la zone côtière à proximité immédiate de l'estuaire est constamment **près de dix fois supérieure** à celle mesurée en moyenne sur l'ensemble du littoral (fig. 8). Si l'on s'intéresse plus particulièrement au littoral de la Manche, c'est dans les moules provenant de la côte nord de la Bretagne et du golfe normano-breton que les niveaux sont les plus bas (5-15 ng/g PS pour le CB153), alors que celles provenant de tout le secteur Manche Est, de Cherbourg à Dunkerque, se trouvent sous l'influence d'apports contaminants véhiculés par la Seine.

Dans la baie de Seine, la contamination par les PCB, très élevée à proximité de l'embouchure de l'estuaire (Villerville, cap de La Hève, CB153 : 300-500 ng/g), diminue au fur et à mesure que l'on s'en éloigne, tout en restant à des niveaux élevés tout au long du littoral du pays de Caux et du Calvados (fig. 9).

Les niveaux de contamination mesurés dans les poissons plats de la baie de Seine confirment l'influence du fleuve. On constate en effet que les teneurs en PCB dans la chair décroissent selon l'ordre suivant, flets (110-1 250 ng/g CB153), limandes (25-325 ng/g), plies (10-125 ng/g), en accord avec leurs distributions bathymétriques dans la baie de Seine et donc avec leur éloignement de l'embouchure du fleuve.

La contamination des moules est plus élevée en hiver qu'en été (fig. 9). Ces variations saisonnières résultent de la conjugaison de facteurs biologiques naturels et de l'influence du fleuve. La reproduction des moules au printemps puis leur

croissance à un rythme élevé contribuent à la baisse des niveaux. Par contre, en hiver, en régime de crue du fleuve, des remises en suspension des sédiments superficiels et des composés qui leur sont associés entraînent une augmentation de la contamination des bivalves.

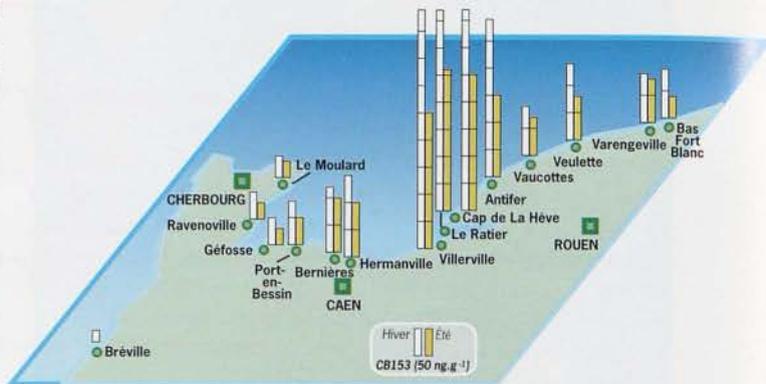


Figure 9 - Carte de la baie de Seine et niveaux de contamination dans les moules (données RNO).

Une situation en voie d'amélioration

Le suivi dans le temps de la contamination des moules révèle une lente décroissance de la contamination par les PCB sur l'ensemble du littoral de la baie de Seine. De telles observations ont aussi été réalisées, en Suède notamment, par des suivis de PCB dans les œufs de guillemots (oiseaux de mer) depuis 1970 (Bernes, 1999). Ces constats encourageants pourraient résulter des mesures réglementaires limitant l'utilisation et la production des PCB adoptées à partir des années soixante-dix pour réduire leur dissémination dans l'environnement.

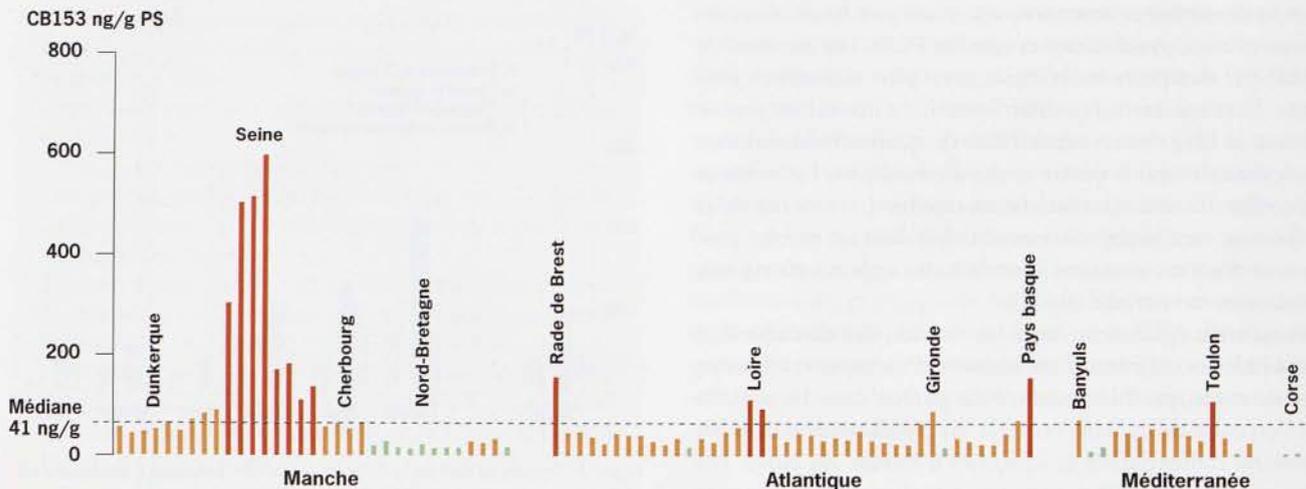


Figure 8 - Contamination du littoral français par les PCB. Teneurs du CB153 en nanogramme par gramme de poids sec mesurées dans les moules et les huîtres (données RNO, 4^e trimestre 1994).

À proximité de l'estuaire, on observe une évolution similaire de la contamination des moules (fig. 10). Ces tendances ont été établies, en situation hivernale, par les moyennes des teneurs mesurées sur les prélèvements du dernier trimestre de chaque année et du premier trimestre de l'année suivante et, en situation estivale, en prenant en compte, chaque année, la moyenne des valeurs mesurées aux deuxième et troisième trimestres. Les teneurs mesurées en hiver fluctuent d'une année à l'autre tout en diminuant de manière continue d'environ 6 % par an sur la période 1985-1997. Au contraire, d'avril à octobre, période durant laquelle les débits de la Seine sont en général plus faibles, les niveaux de contamination dans les moules sont stables, tout en restant assez élevés (de 200 à 300 ng/g) par rapport au niveau moyen mesuré sur l'ensemble du littoral (40-50 ng/g). Ces différences de situation selon les saisons s'expliquent par le régime hydrographique de la Seine qui agit sur la distribution dans la zone littorale des matières en suspension, source de la contamination des organismes filtreurs. Les pluies hivernales et, ensuite, le ruissellement des eaux de surface sur l'ensemble du bassin versant créent une augmentation de la contamination aboutissant à l'estuaire. Dans des conditions de fort hydrodynamisme, ce matériel solide contaminé qui s'est accumulé dans l'estuaire est remis en suspension dans la colonne d'eau avant d'être expulsé vers le milieu marin. En période d'étiage, la situation est beaucoup plus stable en raison du dépôt à la surface du sédiment des particules contaminées d'origine continentale. La tendance à la baisse progressive observée en hiver pourrait traduire une élimination lente des sources diffuses de contamination et devrait, si elle se poursuit, se traduire à terme par une diminution de la contamination mesurée, y compris en période estivale.

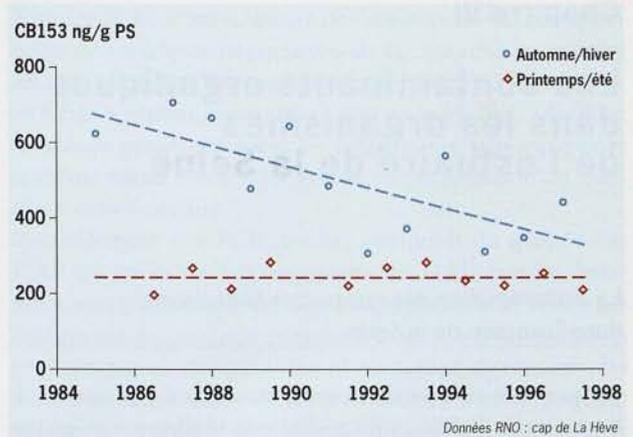


Figure 10 - Évolution de la contamination des moules par les PCB (CB153, ng/g PS) prélevés au cap de La Hève (données RNO).

Chapitre III

Les contaminants organiques dans les organismes de l'estuaire de la Seine

La contamination des ressources biologiques dans l'estuaire de la Seine

Jusqu'ici, le constat de la contamination du littoral et de l'estuaire de la Seine s'est réalisé essentiellement selon une approche privilégiant le recours à des espèces marines comme la moule ou les poissons plats. Dans le cadre du programme scientifique Seine-Aval, il s'agissait en premier lieu

de dresser un état de la contamination des ressources biologiques dans l'estuaire entre Poses et Honfleur, ce qui a représenté de nombreuses journées d'embarquements nécessaires à la collecte des prélèvements et plus encore d'observations et de mesures.

Les niveaux de contamination par les PCB varient dans un large domaine, d'environ 40 ng/g dans le gardon à 840 ng/g dans la chair d'anguille qui est un poisson très gras (fig. 11).

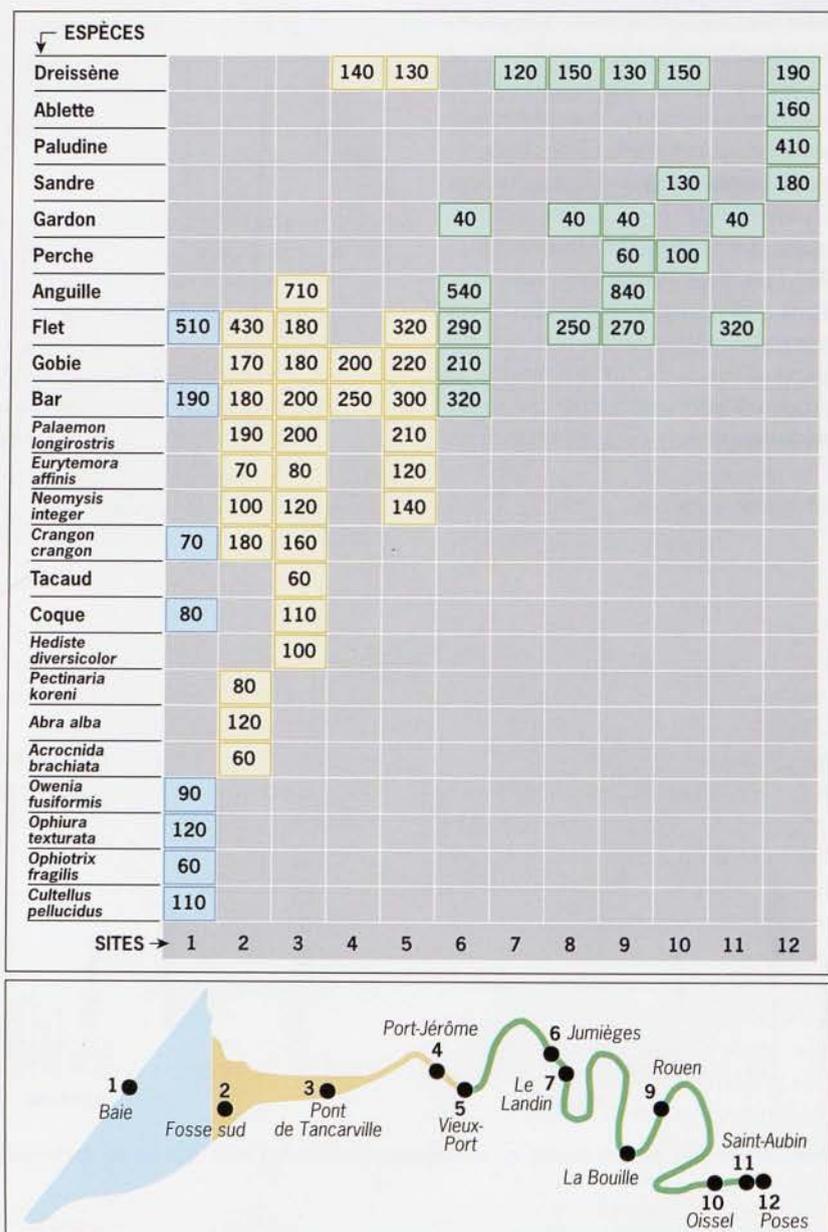


Figure 11 - Contamination par les PCB des organismes de l'estuaire de la Seine. Il s'agit d'ordres de grandeur des concentrations du CB153 (ng/g PS) dans les tissus des différentes espèces.

Ce sont les caractéristiques biologiques des différentes espèces qui sont susceptibles d'expliquer cette variabilité de la contamination. Les espèces situées en fin de chaîne alimentaire, comme les poissons, sont en général les plus contaminées. Le flet présente une contamination très variable en raison de sa distribution tout au long de l'estuaire, et même en baie de Seine, en certaines périodes de l'année.

Les dreissènes : des indicateurs de la contamination de l'estuaire

Les espèces benthiques sédentaires sont plus adaptées à un suivi de la contamination. La moule zébrée ou moule d'eau douce (*Dreissena polymorpha*), plus communément nommée dreissène, est une espèce introduite devenue envahissante dans la partie amont de l'estuaire de la Seine. Elle présente toutes les caractéristiques attendues d'une espèce indicatrice de la qualité du milieu, au même titre que la moule (*Mytilus edulis*) pour le milieu marin. Les PCB et les HAP ont été suivis dans les dreissènes provenant de six stations situées entre Poses et Vieux-Port ainsi qu'à Val-de-Reuil, site choisi comme référence *a priori* peu contaminé puisqu'il s'agit d'un lac de gravière sans communication directe avec la Seine. En complément, les dreissènes ont été suivies bi-mensuellement à Rouen, de mars 1997 à mars 1999.

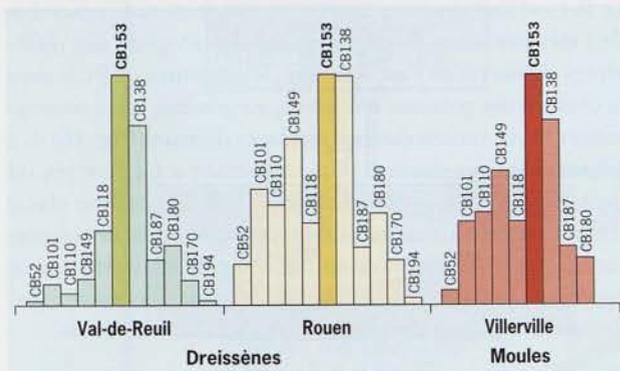


Figure 12 - Empreintes des PCB dans les dreissènes et les moules. Les concentrations des différents congénères sont normalisées par rapport au CB153.

Les empreintes des PCB dans les dreissènes restent très comparables d'un site à l'autre et ne varient pas dans le temps. Elles sont globalement semblables à celles observées dans les moules (*Mytilus*) suivies par le RNO. Ces empreintes de PCB dans les dreissènes présentent la marque d'apports fluviaux. Elles se caractérisent, d'une part, par la présence de composés peu chlorés relativement solubles et dégradables et, d'autre part, par celle des composés les plus chlorés, très peu solubles, qui sont associés au matériel particulaire véhiculé par le fleuve. Dans le cas des dreissènes de Val-de-Reuil, il convient de noter une empreinte qui se distingue de celle observée dans les espèces d'autres sites par une diminution relative des congénères les moins persistants (CB52, CB101, CB149), révélant une contamination « ancienne ».

Pour les PCB, le suivi le long de l'estuaire ne fait pas apparaître de variations importantes de la contamination entre les sites. Pendant les deux années de mesures, les niveaux en CB153 varient entre 100 et 200 ng/g PS (fig. 14). Tout semble se passer comme si les dreissènes « voyaient passer la même masse d'eau » quelle que soit la situation du gisement dans l'estuaire.

Parallèlement aux PCB, quinze composés du groupe des HAP ont été suivis. Les empreintes des HAP dans les dreissènes sont plus complexes. Il y a superposition de composés marqueurs de produits pétroliers avec des hydrocarbures produits par combustion. Parmi les composés mesurés, les éléments majoritaires dans les dreissènes sont le phénanthrène, le pyrène, le chrysène, le benzo(a)anthracène et le benzo(e)pyrène. La somme des teneurs de ces cinq composés représente environ les deux tiers de la somme des concentrations des quinze hydrocarbures mesurés.

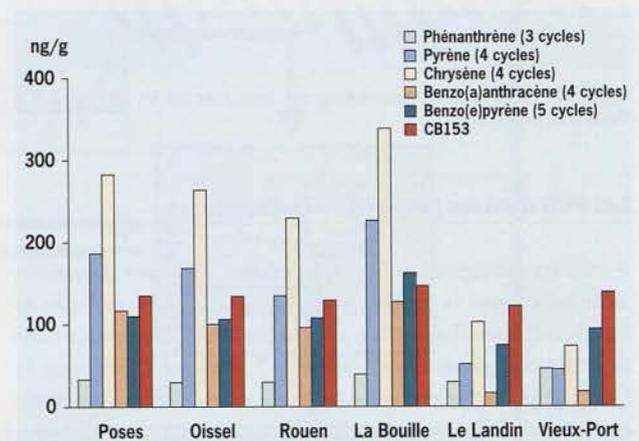


Figure 13 - Teneurs en HAP et en PCB dans les dreissènes le long de l'estuaire (prélèvements de septembre 1998).

En ce qui concerne les HAP, on n'observe pas de différence notable dans l'empreinte des contaminants. Les teneurs mesurées dans les dreissènes augmentent au niveau de La Bouille, en aval du complexe portuaire de Rouen, et diminuent ensuite en aval de l'estuaire.

Des contaminations à caractère accidentel et ponctuel ne sont pas exclues dans le cas des hydrocarbures, ce qui peut se traduire par une modification des empreintes.

Le suivi des dreissènes réalisé de mars 1997 à janvier 1999, à Rouen (île Lacroix), ne révèle pas de tendance particulière. Pour les PCB, les teneurs varient entre 100 et 200 ng/g pour le CB153, et entre 200 et 400 ng/g pour le chrysène, un des HAP majoritaires.

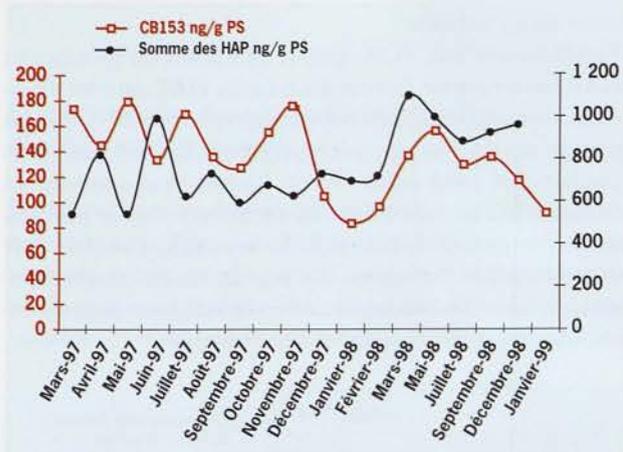


Figure 14 - Variation de la contamination des dreissènes par les HAP et les PCB (Rouen, île Lacroix).

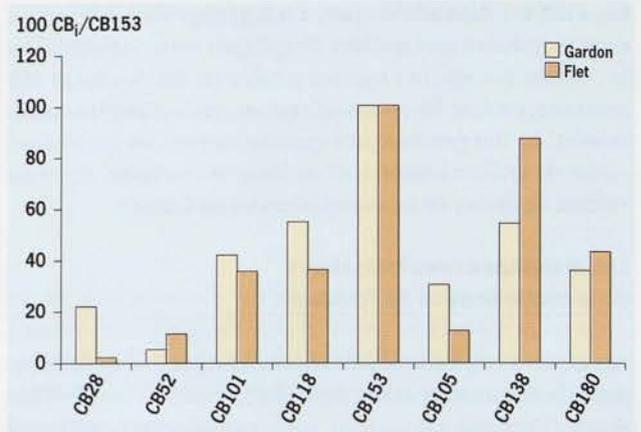


Figure 15 - Comparaison des empreintes de PCB dans le flet et le gardon. Les teneurs en PCB sont rapportées à celles du CB153 et exprimées en pour cent.

Les PCB dans les poissons de l'estuaire

Parmi les différentes espèces de poisson prélevées, le gardon a été suivi dans la partie amont de l'estuaire entre Poses et l'aval de Rouen. La contamination par les PCB mesurée dans la chair des gardons est faible (15 à 60 ng/g PS pour le CB153) par rapport à celle mesurée dans les flets, qui varie entre 80 et 500 nanogrammes par gramme.

Les empreintes de PCB ont été comparées dans le flet et le gardon (fig. 15). Il s'agit de deux espèces omnivores. Le flet se nourrit essentiellement d'espèces benthiques comme les petits mollusques bivalves, les vers (annélides) et suprabenthiques (crustacés, petits poissons) alors que l'alimentation

du gardon a une composante végétale complétée par de petits insectes et des mollusques. Cette différence de régime alimentaire peut expliquer chez le gardon la prédominance des constituants les plus légers, moins chlorés, partiellement dégradables. De telles différences d'empreintes de PCB entre espèces dulcicoles et espèces marines, observées par ailleurs, pourraient aussi s'expliquer par des physiologies différentes, notamment des phénomènes d'équilibre osmotique (Sanchez *et al.*, 1993).

Le flet est une des rares espèces rencontrées sur l'ensemble de l'estuaire. Une distribution très hétérogène des différentes classes d'âge y est observée. Les mesures de PCB dans la chair de ces poissons montrent, en général, une contamination élevée variant dans un très large domaine (fig. 16). Un échantillonnage de flets plus important a pu être réalisé dans le secteur aval de l'estuaire. Dans une même classe d'âge, la variabilité de la contamination reste encore importante, en relation probable avec le comportement trophique opportuniste de cette espèce au gré de ses déplacements dans l'estuaire et même dans l'ensemble de la baie de Seine.

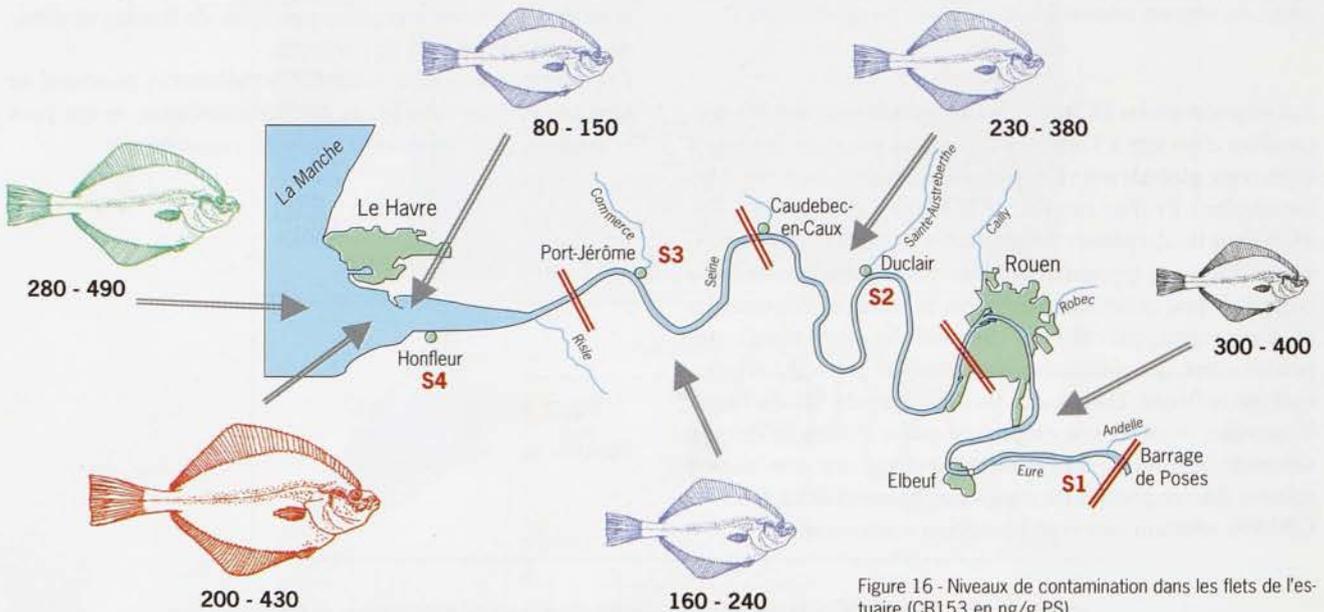


Figure 16 - Niveaux de contamination dans les flets de l'estuaire (CB153 en ng/g PS).

Les PCB et HAP dans les réseaux trophiques du bar et du flet

Le bar et le flet ont été choisis comme espèces cibles situées en bout de chaîne alimentaire à dominante suprabenthique dans le cas du bar et plutôt benthique dans le cas du flet. En réalité, les transferts de contaminants entre espèces sont

plus complexes que ce que laisse penser l'image de chaînes alimentaires, on parle plutôt de réseaux trophiques. Ce sont les déterminations des contenus stomacaux de ces différentes espèces qui ont permis d'établir la structure des réseaux trophiques (voir fascicule « Patrimoine biologique et chaînes alimentaires »).

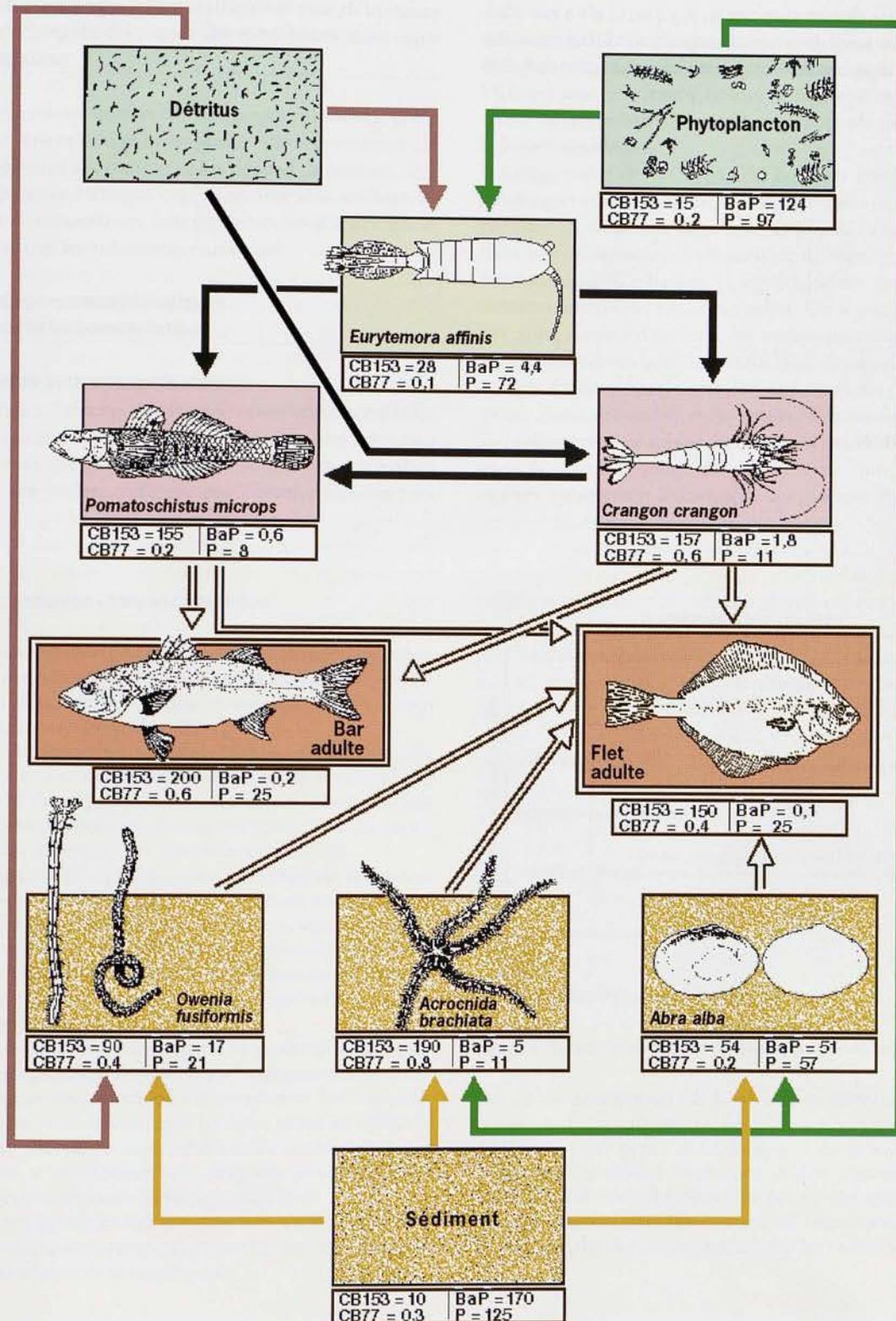


Figure 17 - Niveaux de contamination en PCB et HAP dans les réseaux trophiques du bar et du flet. Les concentrations en CB153, CB77, phénanthrène (P) et benzo(a)pyrène (BaP) sont exprimées en nanogramme par gramme.

La figure 17 représente de façon simplifiée les réseaux trophiques du bar et du flet, les relations proies-prédateurs matérialisées par des flèches illustrent le transfert de la nourriture et des contaminants. Dans le cas des PCB, on observe l'augmentation de la contamination quand on s'élève dans le réseau trophique. Les teneurs du CB153 passent de 15 ng/g PS dans le phytoplancton à 200-250 ng/g dans les chairs du bar et du flet.

Selon la nature des contaminants, il y a ou il n'y a pas d'accumulation le long des réseaux trophiques. Dans le cas des HAP, il n'y a généralement pas de bioaccumulation*. Les

teneurs dans les organismes décroissent quand le niveau trophique augmente. Dans le cas du benzo(a)pyrène les concentrations de 170 ng/g PS mesurées dans le sédiment deviennent insignifiantes dans les bars et les flets (0,1-0,2 ng/g). Bien qu'ils présentent les mêmes caractéristiques lipophiles que les PCB (coefficients de partage octanol-eau comparables, $\log K_{ow} > 6$ pour le CB153 et le BaP), les HAP ne sont pas bioaccumulés dans les réseaux trophiques parce qu'ils sont métabolisés par les organismes des niveaux supérieurs.

Chapitre IV

Les aspects chimiques et biologiques agissant sur la bioaccumulation

Les caractéristiques chimiques des substances bioaccumulables

En plus des caractéristiques des substances chimiques, principalement leur caractère hydrophobe et leur persistance, la bioaccumulation des contaminants dépend de facteurs biologiques propres à chaque espèce comme leur croissance, leur mode d'alimentation, leur reproduction et leur capacité à métaboliser les substances chimiques.

Exemple de processus biologiques agissant sur la bioaccumulation

L'alimentation et la métabolisation

Généralement, l'absorption de proies contaminées entraîne la contamination du prédateur. L'empreinte des contaminants dans les tissus et les organes de cette espèce reflète donc celle des proies, après une possible modification par-

tielle du fait de la biotransformation. Ces modifications dues à la métabolisation restent très limitées dans le cas des PCB qui sont, justement à cause de leur résistance aux processus de dégradation, d'excellents composés marqueurs de la bioaccumulation.

Les empreintes des PCB ont été étudiées pour les espèces benthiques et suprabenthiques appartenant aux réseaux trophiques du bar et du flet. Pour différentes espèces vivant dans une même zone, il est possible de regrouper les différents taxons sur la base de la similitude des empreintes de contaminants dans ces organismes. On a ainsi pu établir des groupements d'espèces, les mollusques bivalves (*Abra alba*, *Cerastoderma edule*), les crustacés décapodes (*Crangon crangon*, *Palaemon longirostris*), les vers annélides (*Owenia fusiformis*, *Pectinaria koreni*) et les gobies (*Pomatoschistus microps*) qui présentent une même distribution des PCB en relation avec le comportement trophique très comparable des espèces appartenant à chacun de ces groupes (fig. 19).

Bioconcentration et bioaccumulation

La bioconcentration* et la bioaccumulation sont des mécanismes importants agissant sur la distribution des contaminants dans l'environnement et sur leurs effets vis-à-vis des consommateurs supérieurs.

La première étape du processus est la bioconcentration ; elle désigne l'accumulation par les organismes aquatiques de substances chimiques directement à partir de l'eau. Il s'agit d'un processus passif qui dépend essentiellement des caractéristiques chimiques des contaminants (fig. 18).

Les composés hydrophobes, ayant un coefficient de partage octanol-eau élevé ($\log Kow > 3$), s'associent aux particules solides par adsorption et aux cellules phytoplanctoniques par adsorption et par diffusion intracellulaire. C'est cette étape qui conditionne l'entrée des contaminants dans les cycles biologiques ; c'est un processus essentiel à la base du réseau trophique.

L'étape suivante est un processus actif gouverné par des processus biologiques. L'absorption par les organismes de particules contaminées conduit à l'accumulation. Les composés hydrophobes sont stockés dans les tissus riches en lipides, y atteignant des teneurs supérieures à celles mesurées dans leur nourriture, et cela d'autant plus qu'ils sont persistants, c'est-à-dire très peu dégradables par les organismes.

On désigne généralement par bioaccumulation, l'accumulation de substances par les organismes à partir de l'eau (bioconcentration) et de la nourriture.

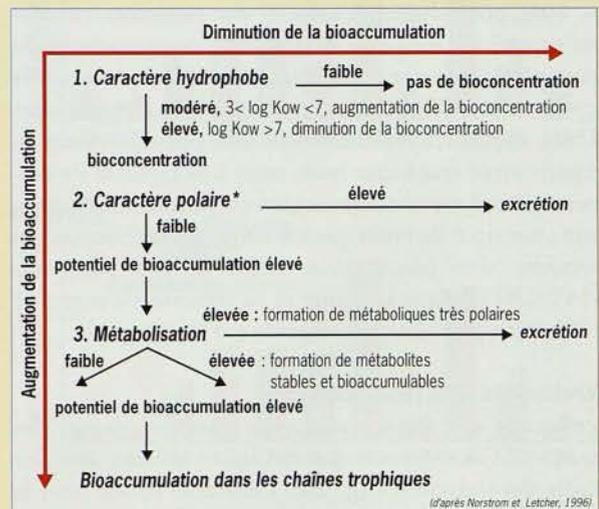


Figure 18 - Caractéristiques chimiques agissant sur la bioaccumulation.

Dans le cas de composés très lentement métabolisés, ce processus de bioaccumulation se réitère à chaque niveau d'échanges entre proies et prédateurs : c'est la bioaccumulation dans les réseaux trophiques, encore dénommée bioamplification*. La compréhension de ces échanges requiert une connaissance détaillée des réseaux trophiques et de la physiologie des différentes espèces qui les constituent.

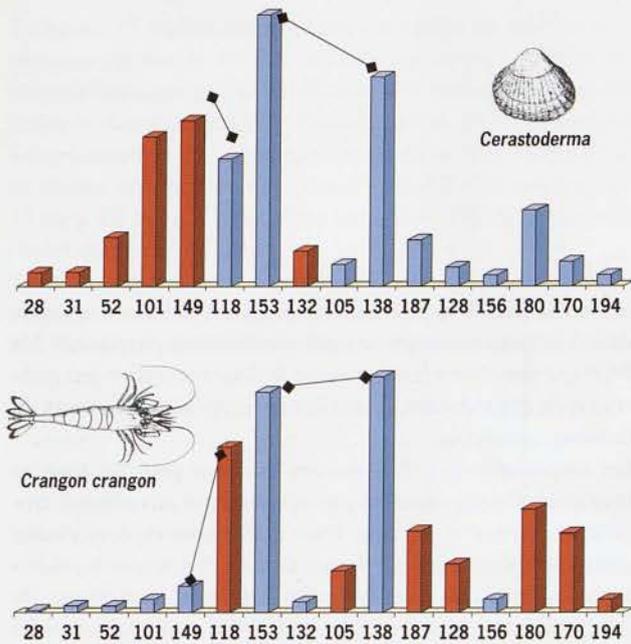


Figure 19 - Comparaison des empreintes des PCB dans un mollusque bivalve, la coque *Cerastoderma edule*, et dans un crustacé décapode, *Crangon crangon*.

Chez les mollusques, comme la coque *Cerastoderma edule*, qui se nourrissent essentiellement de plancton et de matériel particulaire en suspension, la distribution des PCB est davantage influencée par les composés les moins chlorés et par conséquent les plus solubles (CB28, 52, 101, 110). Par contre, les congénères les plus chlorés (CB138, 153, 170, 180, 194), peu solubles et associés aux particules du sédiment superficiel, sont majoritaires chez les crustacés, organismes nécrophages et détritivores. Cette comparaison des empreintes de PCB dans ces deux groupes d'organismes fait bien apparaître les différences liées principalement au comportement trophique mais aussi à la capacité de certaines espèces à métaboliser certains contaminants. Notons, comme exemple de conséquence de la métabolisation, les inversions des proportions relatives des composés CB149/CB118 dans la coque et la crevette, le composé CB149 étant partiellement dégradé par les crustacés.

La croissance et la reproduction

La croissance agit sur le processus de bioaccumulation : les teneurs en PCB augmentent avec l'âge et influent aussi sur la taille des individus (fig. 20). L'exemple donné pour le CB153 dans le cas du bar est également vérifié pour les autres PCB puisque la distribution relative des différents congénères est conservée. Pour le bar, les niveaux de contamination restent du même ordre de grandeur pour des spécimens de même taille et donc de même âge, de même sexe, collectés simultanément dans des zones voisines de l'estuaire. Le transfert de contaminants d'une génération à la suivante, observé dans le cas de la limande (Loizeau & Abarnou, 1994), est un autre processus intervenant sur la bioaccumulation.

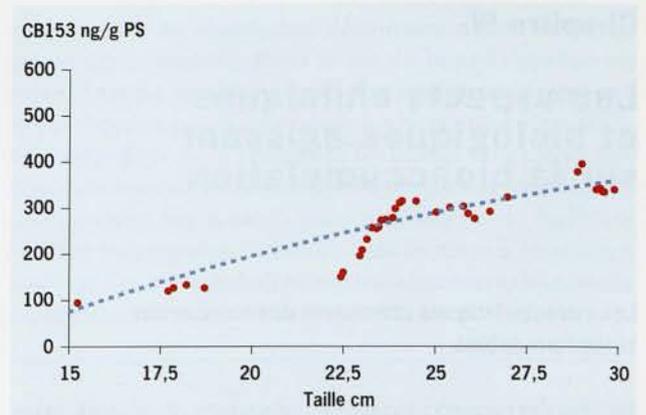


Figure 20 - Augmentation de la contamination avec la croissance dans le cas du bar, *Dicentrarchus labrax*, dont la taille s'échelonne entre 15 cm et 30 cm.

L'effet de la reproduction sur la réduction de la contamination a également été observé pour le bar et le flet. Les PCB stockés dans les gonades femelles au cours de leur maturation sont éliminés par les œufs au démarrage de la ponte en début de printemps. Ainsi, les bars et les flets femelles de quatre ans perdraient respectivement de l'ordre de 5 µg et 25 µg de PCB (CB153) lors de la ponte (fig. 21). Cette élimination des contaminants n'est pas négligeable et doit être prise en compte comme un processus limitant la bioaccumulation chez l'adulte. De plus, c'est aussi un facteur pouvant agir sur la capacité de renouvellement de l'espèce en portant atteinte à la qualité des œufs.

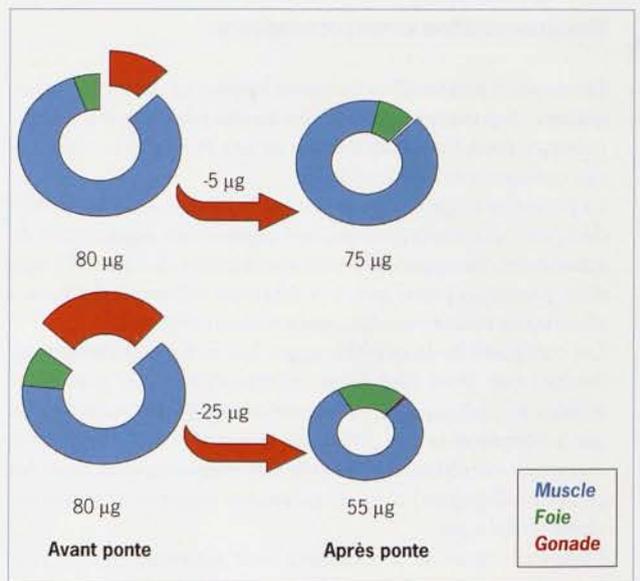


Figure 21 - Estimation des pertes, par la ponte, dans le cas des femelles de bar et de flet (quantités de CB153 éliminées en microgramme par individu).

Chapitre V

Le modèle de bioaccumulation des PCB dans le réseau trophique du bar

Le modèle à l'équilibre

La démarche générale suivie pour mettre en place le modèle et le valider repose sur une interaction permanente entre mesures et modèle. Parvenus à ce stade de la description des facteurs agissant sur la bioaccumulation, nous possédons déjà une assez bonne idée de la structure du réseau trophique et des principaux processus à prendre en compte dans un modèle. La phase conceptuelle de mise en place du modèle devient possible dans le cas du bar.

Le modèle proposé est une description mathématique des différents processus conduisant à la bioaccumulation et permettant de suivre la contamination des PCB dans le réseau trophique simplifié du bar. La capacité du modèle à décrire avec précision la réalité repose sur la définition des processus clés et sur la pertinence de leur représentation mathématique. L'équation fondamentale de la bioaccumulation établit à chaque instant, au niveau de chacune des espèces du réseau, un bilan de masse entre les apports de contaminants et leur élimination (Thomann & Connolly, 1984 ; Loizeau & Ménesguen, 1993). Dans le cas le plus général, la contamination d'une espèce résulte de l'équilibre entre, d'une part, les « entrées » dans l'organisme par la respiration et la nutrition et, d'autre part, les « sorties » par l'excrétion, la biotransformation, la reproduction et la croissance (fig. 22).

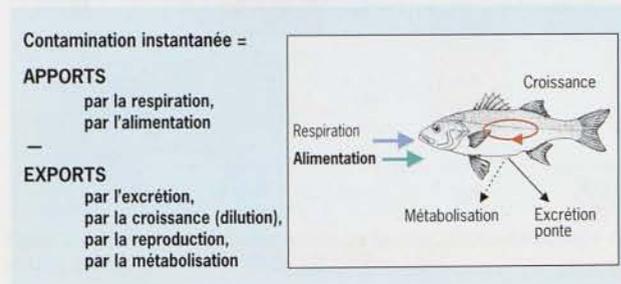


Figure 22 - Équation de la bioaccumulation.

Les grandes fonctions biologiques comme la respiration, l'alimentation, l'excrétion, la croissance, la perte par la ponte suivent des lois de vitesse établies par des travaux en physiologie animale. Elles sont propres à chacune des espèces et dépendent de l'âge et du poids des individus, ainsi que des conditions du milieu. Ces lois permettent de formuler mathématiquement l'équation fondamentale de la bioaccumulation (voir fascicule « Les modèles : outils de connaissance et de gestion »).

Le modèle a été établi et validé pour les PCB, composés les plus persistants et pour lesquels on a fait l'hypothèse qu'il n'y a pas du tout de métabolisation. Dans sa première version, le modèle a été utilisé à l'équilibre : on se place au niveau du bar adulte mâle de trois ans au mois de mai. Les concentrations mesurées dans l'eau ont été utilisées pour calculer les teneurs dans le phytoplancton et dans le matériel détritique (voir fascicule « Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir »). Ensuite, de proche en proche, le modèle calcule les concentrations dans les différentes espèces. Ces teneurs calculées sont en très bon accord avec les mesures de l'ensemble des congénères de PCB (fig. 23).

Le modèle ainsi validé permet aussi de calculer l'importance relative des apports de contaminants par la respiration et par l'alimentation.

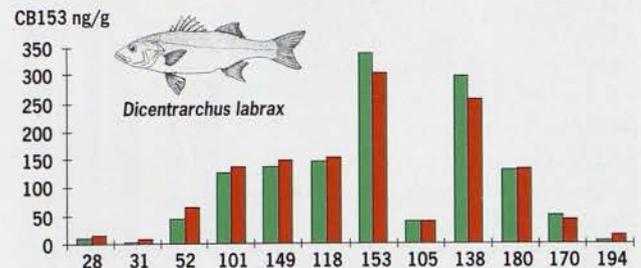
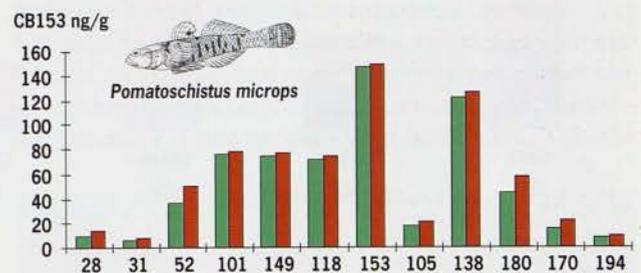
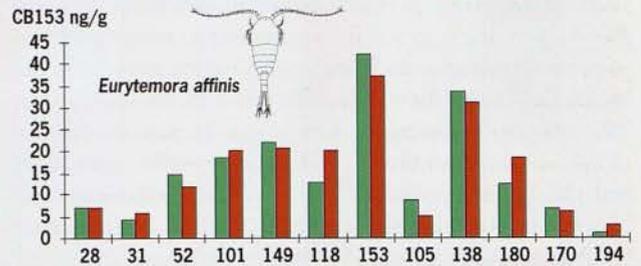


Figure 23 - Comparaison des concentrations en PCB calculées (■) par le modèle avec celles mesurées (■) dans le zooplancton, le gobie et le bar.

L'origine de la bioaccumulation : l'eau ou la nourriture ?

La question de l'importance relative de l'eau et de la nourriture comme source de contamination a été fréquemment posée à propos de la bioaccumulation. La mesure de contaminants dans les organismes établit le constat de la bioaccumulation mais ne permet pas aisément de remonter aux sources. Les expérimentations ont souvent conclu à la prépondérance de l'eau comme véhicule des contaminants. Le modèle permet de calculer séparément la contribution de chacune de ces deux sources, l'eau ou la nourriture, à la contamination des organismes.

Dans le cas des PCB, le modèle permet de conclure à la prépondérance de l'alimentation. En effet, pour le bar, l'eau contribuerait pour environ 12 % à la contamination dans le cas des PCB à quatre atomes de chlore comme le CB52 et deviendrait insignifiante pour des composés plus chlorés. Cela signifie que la respiration intervient nettement moins que l'alimentation dans le processus de bioaccumulation. Ainsi, plus on s'élève dans le réseau trophique et plus l'influence de l'alimentation sur la contamination augmente.

Cela ne veut pas dire pour autant que le rôle de l'eau soit sans importance : à la base des chaînes trophiques, les échanges de contaminants dans la colonne d'eau et le matériel en suspension d'origines détritique et phytoplanctonique ont un rôle essentiel dans les processus de bioconcentration qui conditionnent l'entrée de ces substances artificielles dans les organismes vivants.

Outre son intérêt théorique, cette information sur la prépondérance de l'alimentation dans la bioaccumulation a une conséquence pratique très importante dans le domaine de la gestion de pollutions chimiques chroniques du milieu. Dans le cas de contamination avérée des organismes par des substances très hydrophobes, une action sur la qualité de l'eau comme, par exemple, une maîtrise des rejets diffus par un effort d'assainissement très soutenu, ou encore par une réglementation très contraignante sur l'utilisation de substances chimiques, ne serait pas immédiatement suivie d'effets positifs sur la qualité des produits consommés.

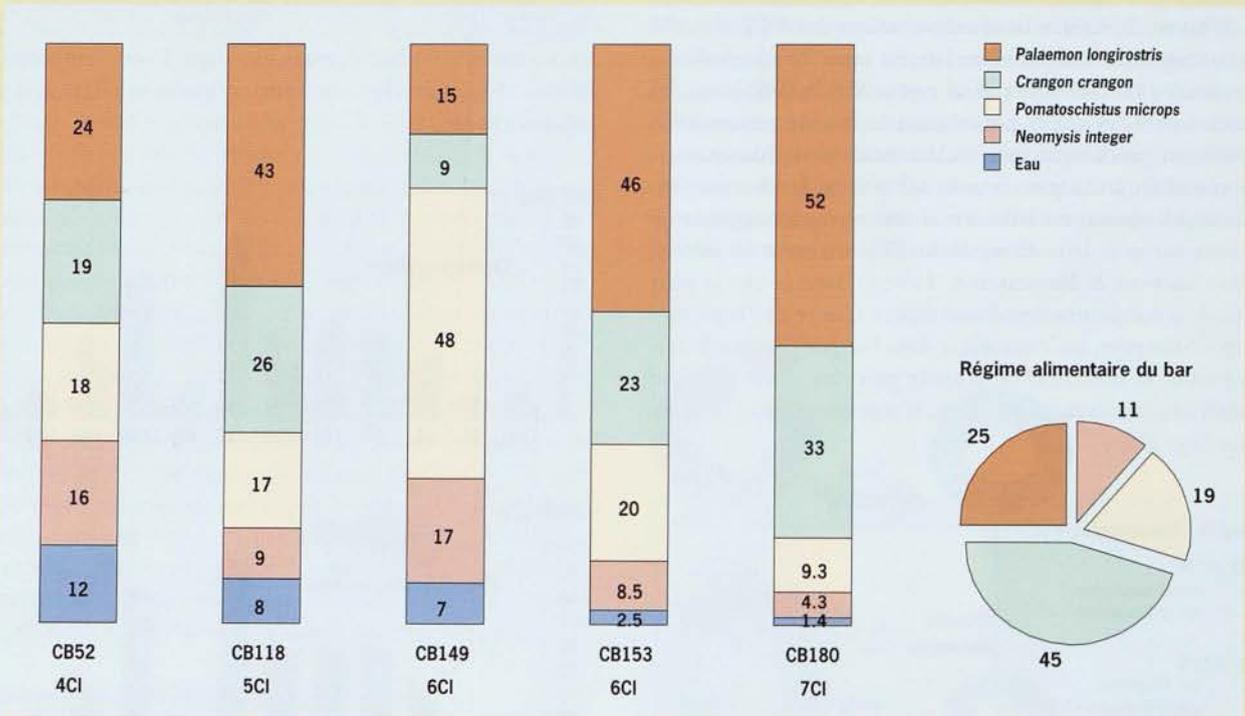


Figure 24 - Influences de l'eau et de la nourriture sur la bioaccumulation.

Le modèle dynamique

Dans sa seconde version, ou modèle dynamique, le modèle décrit la bioaccumulation au cours du temps. Pour le bar, cela revient à suivre la contamination avec l'âge au niveau de l'individu. Pendant sa vie, le poisson grandit selon des lois empiriques connues, consomme différentes proies, se déplace dans un secteur géographique, se reproduit. Les conditions du milieu (température et oxygène dissous) agissent sur la disponibilité de nourriture et sur l'efficacité des processus. La perte par la ponte est introduite dans le modèle, de même qu'une nouvelle variable d'état pour distinguer les bars mâles des bars femelles. L'équation de la bioaccumulation et les paramètres restent ceux utilisés dans la précédente version du modèle, mais dépendent ici du temps.

Le modèle dynamique reproduit, en accord avec les mesures (fig. 25), la tendance générale de l'augmentation avec l'âge des teneurs en PCB dans le muscle du bar. Les oscillations des concentrations simulées pourraient résulter des variations du régime alimentaire des organismes selon les saisons. Pour les individus les plus âgés, le modèle fournit des concentrations en excès par rapport à celles mesurées. En fait, il n'a pas été possible de réaliser un échantillonnage de bars adultes (plus de 4 ans) pour valider les simulations ou pour, au contraire, confirmer un semblant d'état d'équilibre qui, d'après les mesures, apparaîtrait au bout de quatre ans. Une explication plausible serait liée au fait que, en se déplaçant de l'estuaire vers la baie, les bars adultes consomment des proies moins exposées aux sources de contaminants.



Figure 25 - Variation de la contamination du bar avec l'âge; comparaison du modèle avec les mesures du CB153 (ng/g PS).

Le modèle reproduit aussi les variations des teneurs, différentes selon le sexe des bars, traduisant l'effet de la ponte visible dans le cas des femelles à partir de leur troisième année (fig. 26).

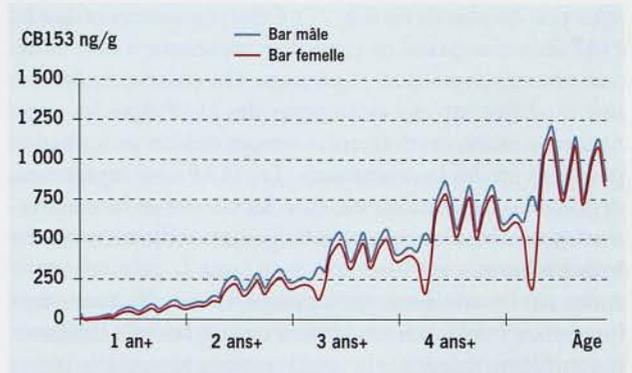


Figure 26 - Simulations de la contamination chez le bar par les PCB (CB153) en fonction de l'âge; comparaison mâle-femelle.

Bioaccumulation et biotransformation

L'exemple des PCB dans le réseau trophique du bar vient de montrer qu'il est possible de décrire la bioaccumulation par un modèle mathématique simplifié. Un bon accord entre les teneurs mesurées et celles calculées par le modèle signifie que les processus biologiques agissant sur la bioaccumulation sont convenablement pris en compte par le modèle. Cela veut aussi dire qu'en principe le modèle devrait pouvoir simuler le comportement d'autres contaminants dans ce même réseau trophique.

Les HAP présentent un caractère hydrophobe très comparable à celui des PCB. En effet, leurs coefficients de partage octanol-eau sont du même ordre de grandeur que ceux des PCB (log Kow pour HAP : phénanthrène = 4,57, benzo(a)pyrène = 6,44, dibenzo(a)anthracène = 7,11; log Kow pour les PCB : CB28 (3 atomes de chlore) = 5,67, CB153 (6 atomes de chlore) = 6,92, CB194 (8 atomes de chlore) = 7,8. L'application du modèle précédent aux HAP devrait démontrer leur bioaccumulation.

Les mesures démentent totalement cette assertion. Les dosages de HAP réalisés dans les différents maillons du réseau trophique du bar montrent que ce sont les compartiments situés à la base qui présentent les niveaux de conta-

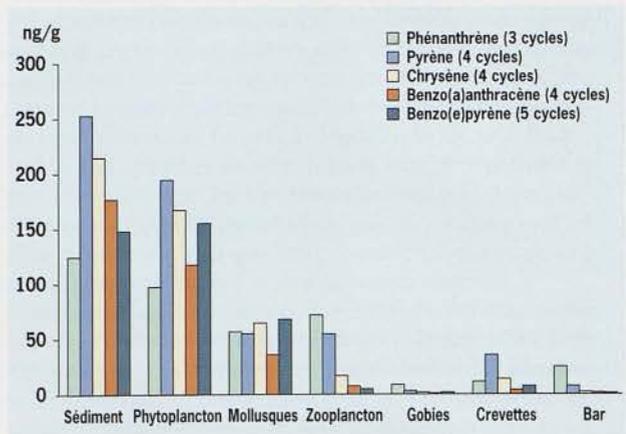


Figure 27 - Empreintes des HAP dans le réseau trophique du bar.

mination les plus élevés (fig. 27). Cette contamination par les HAP diminue quand on passe d'un organisme à ceux situés aux niveaux trophiques supérieurs. On observe également une modification des empreintes des HAP dans les organismes en raison des différentes vitesses de biotransformation pour chacun des hydrocarbures. Les HAP sont rapidement dégradés par les organismes, avec des vitesses de biotransformation variables à la fois selon l'organisme et la structure des hydrocarbures.

Ainsi, par le suivi de ces deux groupes de contaminants dans les réseaux trophiques, on obtient deux éclairages différents et complémentaires sur les processus conduisant à la bioaccumulation (fig. 28). On a, d'une part, les PCB, exemple type de composés hydrophobes et persistants qui sont bioaccumulés et, d'autre part, les HAP qui, au contraire, sont biotransformés, et cela d'autant plus efficacement qu'il s'agit d'organismes de niveaux supérieurs. Les niveaux de contamination en PCB augmentent quand on s'élève dans le réseau trophique avec, globalement, la conservation d'une même distribution relative des contaminants dans les différents organismes. Au contraire, dans le cas des HAP, composés hydrophobes, il y a bioconcentration à la base des réseaux mais il n'y a pas de bioaccumulation dans le réseau du fait de l'importance des processus de biotransformation. Dans le précédent modèle de bioaccumulation validé dans le cas des PCB, les contaminants sont décrits uniquement par leur caractère hydrophobe (Kow). Dans le cas de substances qui sont partiellement métabolisées, les concentrations cal-

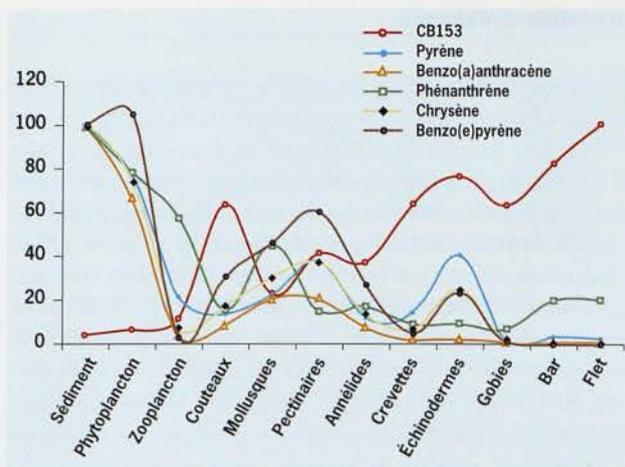


Figure 28 - Bioaccumulation des PCB (CB153) et biotransformation des HAP dans le réseau trophique du bar. Les teneurs en CB153 sont rapportées à celles dans le flet, les teneurs en HAP sont rapportées à celles dans le sédiment.

culées par de tels modèles sont en excès par rapport à celles réellement mesurées dans les tissus biologiques. Pour mieux représenter le comportement des contaminants dans les réseaux trophiques, les modèles de bioaccumulation devront prendre en compte la métabolisation des substances. Ce sont des processus plus complexes qui dépendent de la structure chimique de chaque composé et de la capacité de métabolisation propre à chaque espèce.

Chapitre VI

Les effets biologiques des contaminants

Jusqu'ici, la présence des contaminants dans les organismes n'a été abordée que sous l'angle de la bioaccumulation et il n'a pas été question d'effets de ces substances vis-à-vis de la faune et de la flore. Il est évident que bioaccumulation et toxicité sont deux manifestations des effets de la contamination. Toutefois, il paraît important de bien préciser que la bioaccumulation est un processus de distribution des substances dans les tissus, qui est de nature essentiellement physique, alors que le potentiel toxique des contaminants dépend de leurs interactions avec les constituants biologiques, interactions qui sont de nature chimique. Parce qu'elle intervient sur l'exposition par l'intermédiaire des

relations trophiques, la bioaccumulation détermine les effets toxiques d'une substance vis-à-vis des organismes supérieurs. Il peut y avoir bioaccumulation sans effets toxiques ; c'est en partie ce qui se passe dans le cas de composés totalement inertes déposés et stockés passivement dans les réserves lipidiques : c'est l'exemple CB153. Inversement, dans le cas de substances toxiques, il peut ne pas y avoir d'effets pour des espèces de niveaux trophiques inférieurs mais, les seuils de toxicité peuvent être atteints chez les prédateurs du fait de la bioaccumulation ou parce qu'ils sont capables de biotransformer en composés réactifs et toxiques ces éléments jusque-là persistants.

Biotransformation et toxicité

La bioaccumulation est une caractéristique des contaminants hydrophobes et persistants, c'est-à-dire des substances qui à la fois résistent aux processus de biotransformation et sont solubles dans les graisses.

La biotransformation désigne l'ensemble des modifications de molécules chimiques se déroulant dans les êtres vivants. Elle résulte de réactions biochimiques ayant pour but de favoriser l'élimination de l'organisme des contaminants xénobiotiques* en les rendant plus polaires* et, par conséquent, plus facilement excrétables. Ces réactions se déroulent principalement au niveau du foie et mettent en œuvre des systèmes enzymatiques complexes.

Les enzymes à cytochromes P450 constituent un des principaux systèmes intervenant dans l'oxydation et la transformation de nombreux contaminants aromatiques comme les PCB et les HAP (voir fascicule « Des organismes sous stress »). Généralement, ces réactions se déroulent selon deux phases. La phase I met en œuvre des réactions de dégradation (hydrolyse, oxydation, réduction) et, selon la nature du composé, conduit à des intermédiaires réactionnels donnant lieu, dans la phase II, à des réactions de conjugaison avec des composés endogènes*. Le complexe final peut être soit éliminé de l'organisme s'il est polaire, soit y être bioaccumulé.

La biotransformation se traduit par plusieurs conséquences sur la structure des contaminants et leurs propriétés, sur leur potentiel à être bioaccumulés et sur leurs effets.

- Dans le cas général, la métabolisation des contaminants étrangers à l'organisme permet l'introduction d'un ou de plusieurs groupements polaires, comme par exemple des radicaux hydroxyles, rendant les composés moins liposolubles (diminution du coefficient de partage octanol-eau), plus réactifs et donc moins persistants. Dans le cas des PCB, la présence d'une paire d'atomes de carbone adjacents non substitués par les atomes de chlore en positions méta-para (positions 3,4 ou 4,5) favorise la biotransformation. Inversement, l'augmentation des atomes de chlore sur la molécule de PCB et la présence simultanée d'atomes en position 2,4,5 ou 2,3,4,5 sont des éléments qui, en réduisant

les capacités de biotransformation, accroissent sa bioaccumulation.

Les réactions de biotransformation conduisent à des intermédiaires qui peuvent être eux-mêmes bioaccumulés : c'est par exemple le cas du DDE, substance persistante et bioaccumulable produite lors de la métabolisation et de la dégradation du DDT, un insecticide organochloré de structure assez proche de celle des PCB. Les composés hydroxylés dérivés des PCB ont été identifiés dans les tissus biologiques. Outre leur persistance, ils possèdent des caractéristiques géométriques (forme et encombrement de la molécule notamment) qui les rapprochent de composés hormonaux dont ils peuvent affecter le bon fonctionnement, on parle de perturbateurs endocriniens. De plus, et bien que ce soit un processus de défense de l'organisme vis-à-vis de polluants, la biotransformation peut conduire à la formation de composés qui s'avèrent plus dangereux que les composés parents initiaux. C'est le cas de certains HAP, rapidement métabolisés en composés hydroxylés (arène-oxides) qui interviennent dans la cancérogenèse.

- Outre qu'elles dépendent des caractéristiques structurales des substances chimiques, les réactions de biotransformation sont spécifiques des organismes selon qu'ils possèdent ou non les systèmes enzymatiques nécessaires à ces réactions. Cette capacité à métaboliser les contaminants dépend des caractéristiques génétiques propres à chaque individu et à chaque espèce. Ces systèmes de détoxification sont plus présents et plus diversifiés chez les Vertébrés que chez les Invertébrés ; ainsi, ce sont chez les mammifères que ces systèmes sont les plus développés bien que les mammifères marins soient moins bien pourvus que leurs équivalents terrestres.

D'une autre façon, l'étude des modifications des empreintes des contaminants dans les organismes, la détection et la mesure d'activité d'enzymes impliquées dans la détoxification, la détection du caractère mutagène ou l'identification de métabolites dans les tissus et fluides biologiques sont autant de tests pour déceler et appréhender les effets des polluants ; ce sont des exemples de biomarqueurs*.

La toxicité des molécules dépend de leur nature et de leur structure chimique qui peut les conduire à interférer avec les composants naturels des cellules ou des organes, les « cibles ». De grandes différences de toxicité peuvent ainsi exister entre les substances xénobiotiques. Tout composé peut s'avérer toxique s'il atteint une concentration suffisante au niveau d'une cible. De plus, les organismes possèdent une certaine latitude leur permettant d'être épargnés ou d'éliminer certaines perturbations causées par la présence de polluants. Cette tolérance dépassée, la toxicité s'exerce, se traduisant par une succession d'effets.

Une cascade d'effets

Schématiquement, chaque niveau d'organisation du monde vivant, des assemblages moléculaires de la cellule jusqu'à l'organisme le plus évolué, repose sur un ensemble de réactions chimiques qui en assure son développement et son bon fonctionnement. Chacune de ces fonctions caractéristiques des êtres vivants est assurée par des composés biochimiques bien spécifiques et par leurs interactions. Les molécules étrangères sont susceptibles de perturber cette organisation parce qu'elles introduisent une nouvelle réactivité imprévue dans le système (exemple des arènes-oxides, produits de la biotransformation des hydrocarbures aromatiques) ou parce qu'elles possèdent des caractéristiques structurales très voisines de celles de constituants endogènes (cas des substances à effets endocriniens). À chaque niveau d'organisation, le système biologique va déclencher des réactions de défense face à ces substances intruses, pour s'en débarrasser. Ces réactions de protection vis-à-vis des polluants n'ont cependant pas des capacités illimitées. Si la capacité de défense à une perturbation est dépassée, il y a des effets qui, selon le degré d'exposition, déclenchent une cascade d'effets secondaires se traduisant par des effets biologiques de plus en plus perceptibles et de gravité croissante à différents niveaux de l'écosystème. Ainsi, à l'échelle de complexité des systèmes, se superpose une échelle de temps nécessaire à l'établissement des effets de gravité croissante issus d'interactions complexes et différentes à chaque niveau. Ce réseau d'interactions, qui se complexifie avec les niveaux d'organisation, rend plus difficile la compréhension d'éventuels effets observés (fig. 29).

L'étude des effets biologiques des contaminants peut ainsi se faire à différents niveaux d'organisation du monde vivant, de la molécule au sein de la cellule à l'écosystème. L'observation d'une perturbation au niveau moléculaire, par exemple une altération de la structure de l'ADN, pourra s'interpréter par la présence dans l'environnement de substances mutagènes. Les conséquences pour les niveaux d'organisation supérieurs resteront difficilement prévisibles, notamment en raison des capacités de réparation des cellules. À l'opposé, le constat du déclin d'une population d'individus sera rarement imputable avec certitude à un facteur unique puisque beaucoup d'éléments peuvent interférer dans un système aussi complexe. De plus, ces effets sont perçus trop tardivement pour permettre une quelconque action préventive.

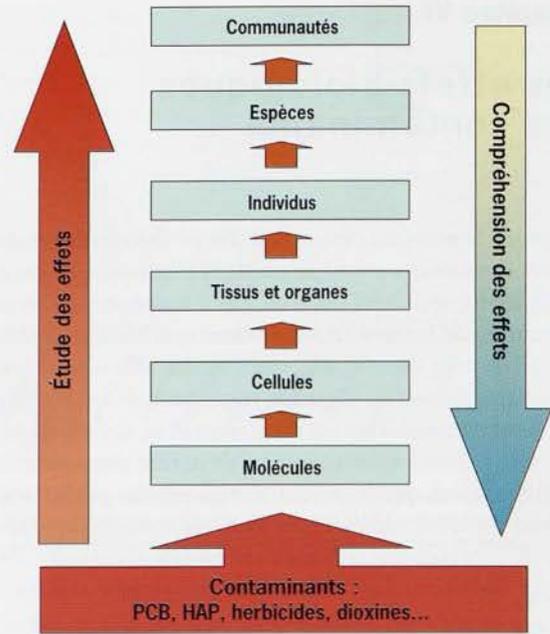


Figure 29 - Observation et interprétation des effets : deux approches opposées et complémentaires (d'après Bernes, 1999).

L'évaluation et la compréhension des effets biologiques des contaminants sur le monde vivant s'avèrent donc très difficiles. Deux approches complémentaires sont actuellement proposées pour comprendre les interactions entre les substances les plus diverses au sein d'une organisation biologique très complexe. La première consiste en l'expérimentation au laboratoire dans des conditions contrôlées tandis que la seconde privilégie l'étude de terrain sur les organismes présents dans l'environnement.

L'approche en laboratoire est la plus classique. Elle procède essentiellement de l'expérimentation pour quantifier et comprendre les mécanismes de toxicité des contaminants. Le sujet d'expérience (extraits cellulaires, cellules, organes, individus) est exposé à des doses connues de substances dans des conditions contrôlées. Les divers effets sont observés, quantifiés et comparés. L'objectif de ces études de toxicologie est de définir soit les concentrations les plus faibles produisant un effet, soit les concentrations sans effet (NOEC : Non Observed Effect Concentrations). C'est une vaste tâche, très importante pour la gestion des contaminants en relation avec la protection du milieu ou la santé du consommateur. En effet, ce travail est à la base de la définition de réglementations environnementales (concentrations maximales admissibles) ou sanitaires comme, par exemple, les doses journalières admissibles (DJA). Une fois les concentrations sans effet connues, et en les pondérant par des facteurs de sécurité pour prendre en compte la variabilité de sensibilité (différences de sensibilité entre espèces voisines et entre individus d'une même espèce), les scientifiques et les autorités publiques doivent être en mesure de fixer les directives pour préserver les espèces potentiellement exposées à de telles substances dangereuses. Les limites de cette approche apparaissent intuitivement ; elles sont liées aux

conditions expérimentales qui sont éloignées de celles du milieu réel où les espèces sont exposées simultanément à de multiples substances. Le principal intérêt de ces études, outre leur contribution à la définition de réglementations, est de permettre la compréhension des mécanismes de toxicité.

En matière d'étude environnementale, la seconde approche, plus récente et complémentaire de la précédente, se veut plus proche de la réalité. Elle consiste à suivre les réponses biologiques des organismes présents dans l'environnement à des perturbations d'origine chimique. Ces réponses, appelées biomarqueurs, constituent des éléments de diagnostic de la

qualité du milieu. Puisque les perturbations sont observées chez les individus présents dans un milieu particulier, elles reflètent l'état de santé des organismes y vivant. En contrepartie, parce qu'ils sont mesurés dans des organismes qui, de plus, vivent dans un milieu complexe soumis à diverses sources de contamination, le suivi des biomarqueurs manque de spécificité. La mesure d'un ensemble de biomarqueurs permet de rassembler un faisceau d'indices permettant d'identifier l'origine des perturbations. De plus, des mesures chimiques s'avèrent souvent nécessaires pour confirmer les contaminants suspectés d'être à l'origine des effets.

Évaluation et gestion des risques chimiques

La contamination de l'environnement par des substances étrangères (ou xénobiotiques) les plus diverses peut faire craindre une dégradation de celui-ci. Pour prévenir une perte de ses usages habituels et pour garantir la qualité et la salubrité des ressources naturelles, il est devenu indispensable d'évaluer ces risques chimiques et de les prendre en compte au mieux des intérêts des sociétés concernées. Ces deux démarches, l'évaluation des risques et leur gestion, sont complémentaires et se situent à deux niveaux : la première, du ressort des scientifiques, repose sur une évaluation critique des informations disponibles sur les niveaux de présence des substances chimiques, leur devenir dans l'environnement et leurs effets alors que la gestion des risques implique des décisions politiques à caractère réglementaire en vue de réduire ces risques et de s'en protéger.

L'évaluation des risques (risk assessment) est une démarche à caractère essentiellement scientifique qui comprend deux composantes principales :

- L'identification et la définition du risque. Il s'agit de rassembler les informations sur les effets de composés sur les organismes : étude expérimentale de toxicités aiguë et chronique, mécanismes de toxicité et analogie de structure, études épidémiologiques. Ensuite, il faut quantifier ces risques en établissant des relations dose-effet. La compilation des résultats expérimentaux (étude toxicologique sur différentes espèces, à différents stades d'évolution et de sensibilité d'une même espèce, différents types d'effets pour une même substance...) et leur extrapolation doivent permettre d'établir avec une marge de sécurité des doses ou des concentrations maximales admissibles.
- L'évaluation de l'exposition. Cette étape consiste à évaluer le degré d'exposition des organismes à une substance reconnue toxique. En ce qui concerne les contaminants dans l'environnement, la modélisation écologique peut contribuer au calcul des concentrations d'une substance dans le milieu et les organismes, ainsi qu'à celui de la fréquence et de la durée d'exposition des espèces les plus sensibles à ces contaminants.

La gestion des risques (risk management). Nos sociétés se sont développées en s'accommodant de nombreux risques. Concernant les produits chimiques, les risques existent en permanence à proximité des sites de production, lors du transport et de l'utilisation de ces substances, lors de leur destruction et de leur élimination après utilisation ou après leur émission non intentionnelle dans l'environnement comme sous-produits de procédés divers.

La gestion des risques est une démarche interventionniste dont le but est d'éviter ou de réduire les dangers de telles activités. Cette gestion revêt donc des aspects très divers, comme des décisions autoritaires d'arrêts de production, des réglementations d'utilisation, des recommandations techniques visant l'élimination de ces produits, des incitations pour mettre en œuvre des procédés non polluants. Dans certains cas, il peut s'agir de définir des directives environnementales qui établissent des concentrations maximales dans les rejets ou, à propos d'hygiène alimentaire, cela peut être la définition de doses journalières maximales admissibles. Gérer les risques chimiques dans l'environnement c'est aussi, pour les autorités, mettre en place des programmes de surveillance pour identifier la nature de la contamination et pour en suivre son évolution, notamment pour évaluer l'efficacité d'une réglementation. De tels programmes de surveillance doivent aussi susciter des actions de recherche sur des substances peu connues, récemment identifiées dans l'environnement et susceptibles d'y parvenir avec des conséquences d'une gravité accrue.

On perçoit aisément toute la diversité et la complexité de la gestion des risques chimiques dans l'environnement. Même si cette gestion « politique » des risques découle d'une procédure d'évaluation de ces risques, elle commence souvent bien avant, dès la perception du risque potentiel. Elle doit se faire et se réactualiser en fonction de l'état des connaissances, quelquefois limitées et controversées. Enfin, cette activité doit prendre en compte des enjeux socio-économiques contradictoires. De plus, elle s'accomplit dans un contexte international.

**Des molécules préoccupantes :
les dioxines et les composés apparentés**

Comme les PCB, les dioxines (PCDD) et les furanes polychlorés (PCDF) sont des composés organochlorés persistants, potentiellement bioaccumulables et toxiques. Les dioxines, et tout particulièrement la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo(p)dioxine (2,3,7,8-TCDD) ou plus communément la dioxine (dioxine de Seveso), engendrent de nombreux effets et sont considérées comme les composés les plus dangereux produits par les activités humaines (Rapport de l'Académie des Sciences, 1994).

La structure chimique des composés, c'est-à-dire l'agencement des atomes les uns par rapport aux autres dans la molécule, conditionne leurs propriétés physiques, chimiques et toxiques. Dans le groupe des PCB, les composés non ortho-substitués possèdent une structure proche du plan, on parle de composés coplanaires. Cette structure coplaire et la position relative des atomes sont comparables à celles de la 2,3,7,8-TCDD. De fait, tous ces composés aux caractéristiques stéréochimiques très comparables possèdent les mêmes mécanismes de toxicité avec toutefois des effets aux

intensités variables. Pour cette raison, il a été attribué aux congénères coplanaires (CB77, CB126 et CB169), mais aussi à certains autres congénères mono et di-ortho-substitués, des facteurs de toxicité exprimés en équivalent toxicité dioxine, les TEF (fig. 32). De manière pratique, cela revient à englober les dioxines et les composés apparentés dans un même groupe de contaminants.

Les dioxines ont été analysées dans un nombre très limité d'organismes de l'estuaire et de la baie de Seine. La 2,3,7,8-TCDD est présente en concentrations très faibles, le plus souvent inférieures au picogramme par gramme de poids sec dans les moules, les crevettes, les poissons de l'estuaire. Les polychlorodibenzofuranes (PCDF) sont présents en concentrations supérieures à celles des dioxines et, dans ces deux sous-groupes, PCDD et PCDF, ce sont les composés à huit atomes de chlore qui sont les plus abondants. Dans le cas des moules prélevées à proximité de l'estuaire de la Seine, les concentrations en polychlorodibenzodioxines (somme des PCDD) et en polychlorodibenzofuranes (somme des PCDF) varient entre 200 et 300 pg/g PS pour les PCDD et de 450 et 750 pg/g PS pour les PCDF, soit mille fois inférieures à celles des PCB.

Les dioxines et les composés apparentés

Les dioxines désignent les polychlorodibenzo(p)dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF ou furanes) qui, ensemble, forment un groupe de 210 composés organochlorés aux propriétés physicochimiques et toxiques très comparables.

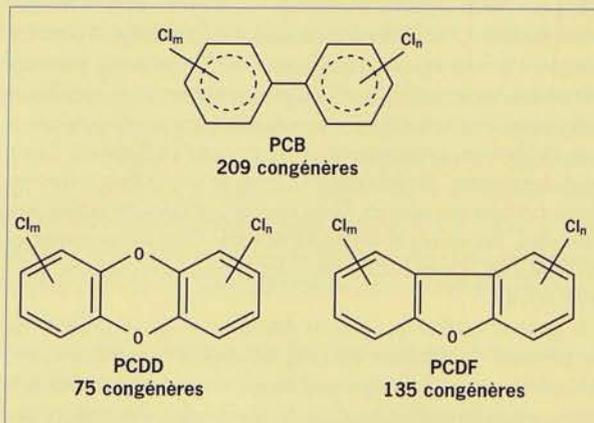


Figure 30 - Structure des PCB, des PCDD et des PCDF.

Les dioxines sont des polluants prioritaires de l'environnement, caractéristiques de l'activité industrielle et de l'urbanisation. Ce sont des contaminants produits non intentionnellement dans divers procédés industriels, comme la métallurgie, la chimie du chlore, mais aussi par combustion et, plus particulièrement, par l'incinération des déchets urbains.

La toxicité de ces composés se traduit par divers symptômes : effets cutanés, atteintes hépatiques, altération de la fonction immunitaire, atteintes à la fonction de reproduc-

tion. La 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo(p)dioxine (TCDD) est l'un des composés chimiques les plus toxiques pour l'animal ; les doses létales (DL50), bien que variant de façon considérable selon les espèces, s'échelonnent de 0,0006 mg/kg chez le cobaye à 3 mg/kg chez le hamster. De plus, la 2,3,7,8-TCDD a été reconnue début 1997 comme cancérigène pour l'homme par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC).

Parmi l'ensemble des 210 composés différents appartenant aux PCDD et PCDF, 17 congénères comportent, comme la 2,3,7,8-TCDD, un minimum de quatre atomes de chlore en position 2,3,7,8 et présentent souvent les mêmes mécanismes de toxicité.

Afin de pouvoir caractériser la « charge toxique » liée aux dioxines dans un échantillon, un indicateur a été accepté internationalement, c'est l'équivalent toxique (TEQ). À chaque congénère est attribué un coefficient de toxicité (I-TEF : International Toxic Equivalency Factor) estimé par comparaison de l'activité du composé considéré avec celle de la 2,3,7,8-TCDD (fig. 32). L'équivalent toxique dioxine présent dans un échantillon se calcule simplement en sommant, pour les 17 composés les plus toxiques, les concentrations pondérées par leurs coefficients de toxicité ($TEQ = \sum c_i \times TEF_i$).

Compte tenu des dangers que ces composés présentent pour la santé, les dioxines font l'objet de réglementations très exigeantes tant à l'émission que dans les produits alimentaires. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) recommande, depuis juin 1998, une dose journalière admissible (DJA) de 1 à 4 pg TEQ/jour/kg (dose journalière admissible exprimée en équivalent dioxine).

Dans le cadre du programme Seine-Aval, une étude particulière a été consacrée à la détermination des PCB coplanaires dans les organismes de l'estuaire de la Seine parce qu'ils présentent les mêmes mécanismes de toxicité que la 2,3,7,8-TCDD. Leurs teneurs dans les organismes sont de plusieurs ordres, de grandeurs inférieures à celles des PCB majoritaires comme le CB153, et restent inférieures au nanogramme par gramme de poids sec. Globalement, les PCB coplanaires se comportent comme le CB153 dans les réseaux trophiques : ils sont bioaccumulés avec, cependant, une métabolisation partielle (fig. 31).

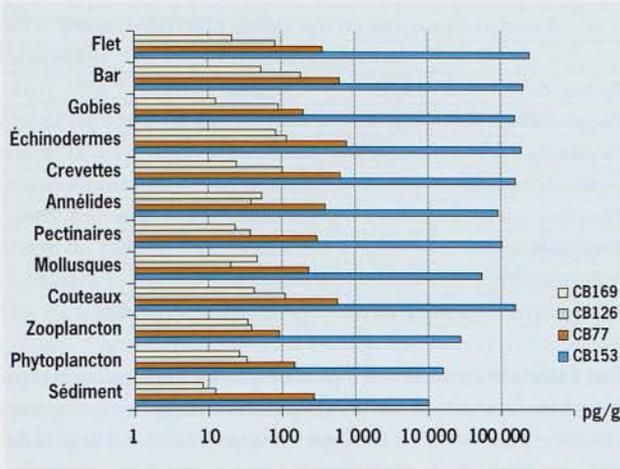


Figure 31 - Niveaux de présence des PCB non orthosubstitués dans les organismes de l'estuaire de la Seine. (Notons, dans ce graphe, l'échelle logarithmique des concentrations pour prendre en compte les différences entre les ordres de grandeur des concentrations du CB153 et des CB coplanaires).

Un outil de prévention des risques chimiques : la notion de toxicité équivalente

Le concept de toxicité équivalente fournit un exemple d'approche en matière d'évaluation et de gestion des risques.

La toxicité équivalente dioxine

Sur la base de résultats d'études en toxicologie, comme celle de la capacité des dioxines et des composés apparentés à induire les systèmes enzymatiques, les experts se sont accordés pour attribuer à ces substances des coefficients de toxicité (Ahlborg *et al.*, 1992, 1994). La 2,3,7,8-TCDD est prise comme référence. Un coefficient égal à l'unité lui a été donné tandis qu'aux autres composés apparentés, ont été attribués des coefficients proportionnels à leurs capacités à induire des effets similaires à ceux de la 2,3,7,8-TCDD. Ces TEF, facteurs de toxicité en équivalent dioxine (fig. 32), ont été établis d'abord pour les dioxines et furanes chlorés puis ensuite pour les PCB non ortho, mono-orthosubstitués et quelques-uns des composés di-orthochlorés. Ils permettent de calculer la toxicité d'un des composés en quantité de dioxine ou TEQ (quantité totale équivalente en 2,3,7,8-TCDD) en sommant les concentrations pondérées par les facteurs de toxicité.

Ce calcul permet d'évaluer la toxicité représentée par les dioxines, les furanes chlorés et les PCB. Dans les moules prélevées à proximité de l'estuaire de la Seine, la toxicité équivalente (TEQ) représentée par l'ensemble de ces substances atteint environ 100 pg/g (PS) d'équivalent dioxine. Les dioxines (PCDD) ne contribuent que pour 3 % à ce TEQ et

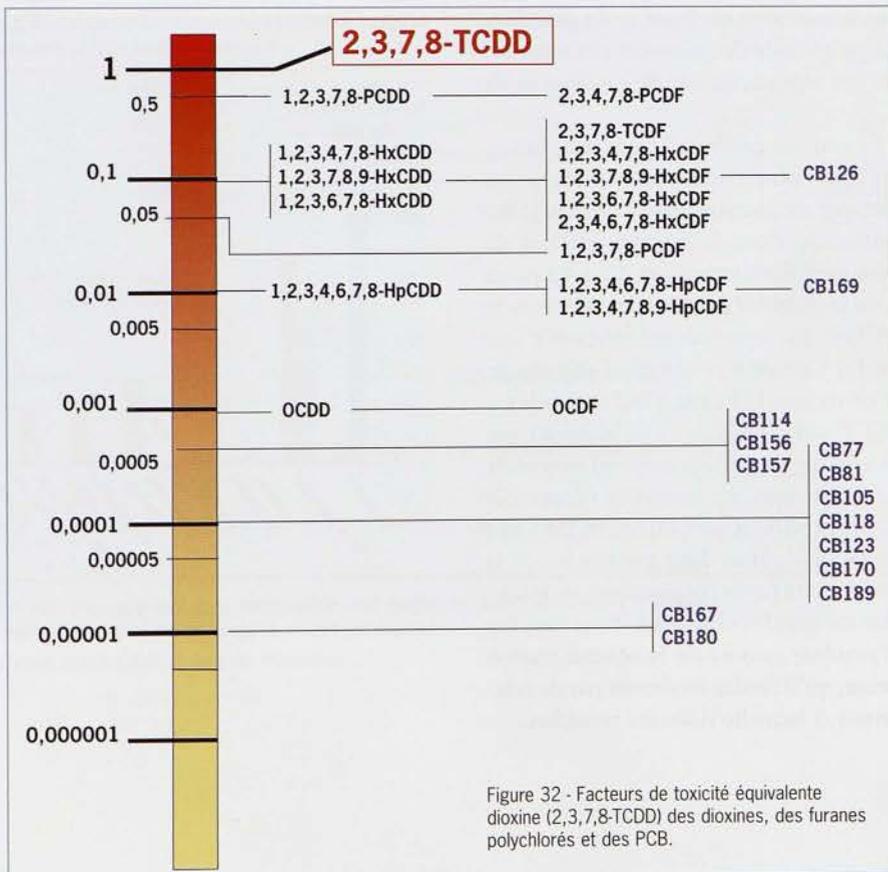


Figure 32 - Facteurs de toxicité équivalente dioxine (2,3,7,8-TCDD) des dioxines, des furanes polychlorés et des PCB.

la dioxine proprement dite (2,3,7,8-TCDD) seulement pour 0,5 pour cent. La contribution des PCDF est de l'ordre de 10 à 20 % mais ce sont les PCB qui, de très loin (plus des trois quarts), participent à la toxicité potentielle de ces substances. Alors que leurs propriétés toxiques intrinsèques sont assez réduites (ils possèdent de faibles TEF), les PCB concourent de façon très importante à la toxicité du mélange en raison de leurs niveaux de présence nettement plus élevés (fig. 33).

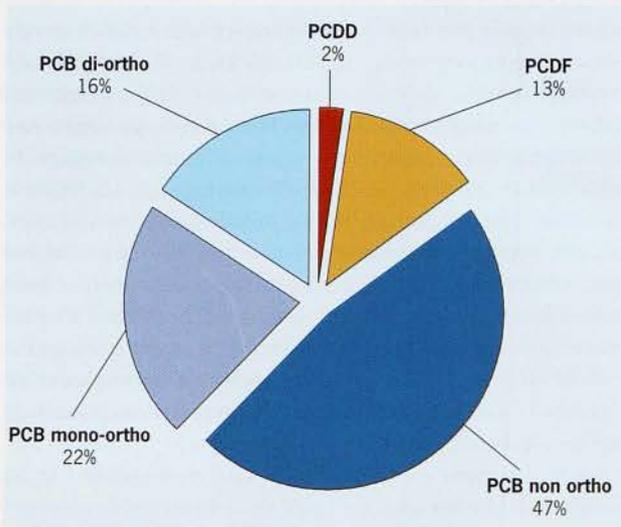


Figure 33 - Contribution à la toxicité exprimée en équivalent dioxine (TEQ) des polychlorodibenzodioxines (PCDD), des polychlorodibenzofuranes (PCDF), des PCB non ortho, mono-ortho, et di-orthosubstitués dans les moules prélevés à proximité de l'estuaire de la Seine.

Par ce calcul, on dispose maintenant d'une seule grandeur qui chiffre la toxicité potentielle des dioxines et composés apparentés, à la place des concentrations de l'ensemble de ces substances.

Cette estimation de la toxicité potentielle des dioxines et des PCB permet de se situer pour évaluer les teneurs de ces substances par rapport aux recommandations promulguées par les autorités sanitaires. Pour la France, la DJA de dioxines pour l'homme a été fixée entre 1 et 4 pg/kg poids corporel/jour. Ainsi, en ne considérant que les dioxines et furanes (PCDD et PCDF) qui représentent ensemble une TEQ de 5 pg/g, cette DJA serait atteinte par l'absorption de 14 à 56 g de chair de moules (25 pg/g TEQ en poids sec pour les PCDD et PCDF soit 5 pg/g de chair humide), sur la base classiquement admise d'un poids corporel moyen de 70 kilogrammes. Si, maintenant, on considère l'ensemble des composés (PCB, PCB coplanaires, PCDD et PCDF), soit une TEQ de 20 pg/g en poids frais dans les moules de la Seine, cette DJA serait atteinte par la consommation de seulement 3,5 g de chair de moules. Dans les deux cas, ces chiffres confirment l'extrême gravité de la contamination dans l'estuaire de la Seine, qu'il faudra confirmer par de nouvelles mesures et, surtout, à laquelle il faudra remédier.

La toxicité équivalente benzo(a)pyrène

Une approche très comparable a été proposée pour les hydrocarbures aromatiques. Leur potentiel cancérigène a été comparé à celui du benzo(a)pyrène (BaP) pris en référence dans l'échelle de toxicité. Par rapport au BaP, les facteurs de toxicité équivalente des différents hydrocarbures varient dans des rapports allant de 0,001 à 5 (Nisbet & LaGoy, 1992).

Facteurs de toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques exprimés en équivalent toxicité benzo(a)pyrène (Nisbet & LaGoy, 1992).

Facteurs de toxicité en équivalent benzo(a)pyrène			
Benzo(a)pyrène : 1			
Pyrène	0,001	Chrysène	0,01
Phénanthrène	0,001	Benzo(g,h,i)pérylène	0,01
Naphtalène	0,001	Anthracène	0,01
2-méthyl naphtalène	0,001	Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,1
Fluorène	0,001	Benzo(b)fluoranthène	0,1
Fluoranthène	0,001	Benzo(k)fluoranthène	0,1
Acénaphthylène	0,001	Benzo(a)anthracène	0,1
Acénaphtène	0,001	Dibenzo(a,h)anthracène	5

Ces facteurs de toxicité équivalente au BaP permettent d'évaluer la toxicité des HAP présents dans le réseau trophique en termes d'équivalent toxique et, ainsi, d'attribuer une signification biologique aux concentrations mesurées dans les tissus. Le potentiel toxique des hydrocarbures est maximum dans les sédiments et diminue graduellement dans les organismes vivants selon leur position relative au sein du réseau trophique en raison de la capacité des organismes à métaboliser ces substances (fig. 34).

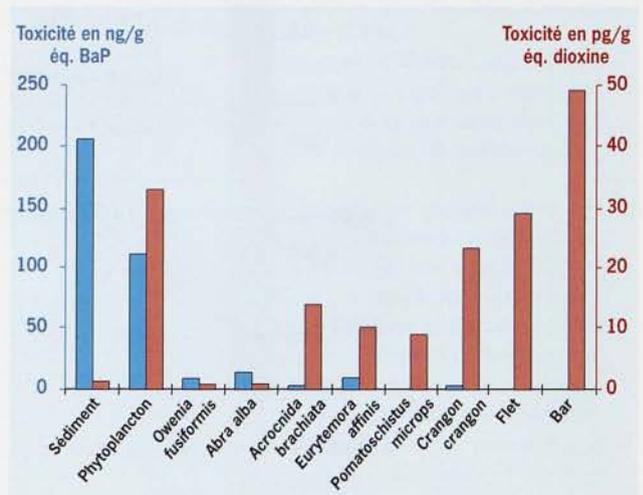


Figure 34 - Évolution de la toxicité potentielle des PCB et des HAP dans les réseaux trophiques du bar et du flet dans l'estuaire de la Seine.

Comme signalé à propos de la bioaccumulation, les PCB et les HAP se comportent de manière très différente dans les réseaux trophiques. En termes de risques pour les organismes, ce sont les espèces à la base du réseau qui sont les plus exposées aux HAP, alors que c'est l'inverse dans le cas des PCB. Ce constat justifie l'intérêt d'étudier la toxicité associée au sédiment comme, par exemple, le caractère mutagène (voir fascicule « Des organismes sous stress »). La métabolisation rapide de certains HAP inciterait aussi à mener des recherches permettant de suivre ces métabolites de HAP dont certains sont plus toxiques que leurs composés parents.

Vers une surveillance intégrée : l'utilisation des biomarqueurs

On désigne par biomarqueurs (voir fascicule « Des organismes sous stress ») des changements observables et mesurables au niveau moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique ou comportemental qui révèlent l'exposition présente ou passée d'un individu à au moins une substance chimique à caractère toxique (Lagadic *et al.*, 1997).

On distingue usuellement deux catégories de biomarqueurs : les biomarqueurs d'exposition caractéristiques de l'entrée de contaminants dans l'organisme comme, par exemple, les métabolites de polluants ou les adduits à l'ADN et les biomarqueurs d'effets qui montrent que les polluants ont exercé un effet sur un organe cible comme, par exemple, des paramètres biochimiques, des altérations histopathologiques.

Alors que les analyses chimiques se rapportent à la présence de contaminants dans les organismes, les biomarqueurs traduisent une réponse du monde vivant à ces substances. Le suivi des biomarqueurs peut donc renseigner sur le caractère polluant de ces substances. Plusieurs biomarqueurs correspondant à différents niveaux de stress ont été suivis dans les flets et dans les dreissènes (fig. 35).

Le suivi des contaminants et des biomarqueurs dans les dreissènes

Dans l'estuaire de la Seine, les dreissènes ont été utilisées comme espèce indicatrice de la qualité des eaux entre Poses et Vieux-Port.

La première étape de cette surveillance a concerné la mesure des paramètres chimiques. On s'est intéressé aux PCB majoritaires, mais aussi aux PCB coplanaires réputés les plus toxiques, ainsi qu'aux HAP. Les résultats de ces mesures ont permis la comparaison des niveaux de contamination entre stations de l'estuaire et le suivi de leurs variations au cours du temps à Rouen (voir chapitre III). D'une manière très globale, les niveaux varient assez peu tout au long de l'estuaire. Ces mesures permettent aussi d'évaluer les empreintes de contaminants et notamment, dans le cas des HAP, composés qui ne sont pas métabolisés par les mollusques, de distinguer les apports d'origine pétrolière de ceux provenant des procédés de combustion.

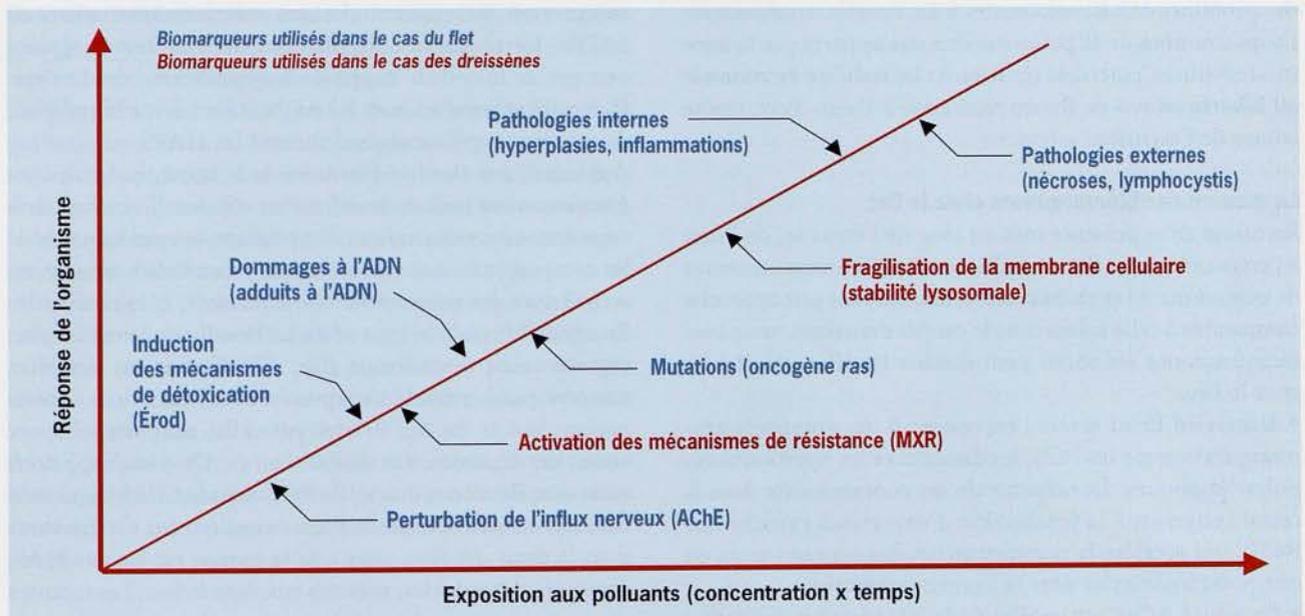


Figure 35 - Biomarqueurs suivis dans les flets et dans les dreissènes.

Dans un deuxième temps, il a été possible, en utilisant les facteurs d'équivalence, d'évaluer les niveaux de contamination en termes de toxicités équivalentes qui renseignent sur le risque potentiel de ces deux groupes de substances.

Ensuite, un volet de surveillance biologique a été ajouté au suivi classique des contaminants chimiques.

Trois biomarqueurs ont été mesurés dans les dreissènes (voir fascicule « Des organismes sous stress »).

- **La stabilité lysosomale (SL)** traduit les effets des contaminants sur les lysosomes, compartiment cellulaire essentiel à la dégradation des composés exogènes et des métabolites endogènes. Ces lysosomes sont directement impliqués dans les réactions de défense vis-à-vis des polluants, particulièrement chez les Invertébrés.

- **Le mécanisme de résistance à de multiples xénobiotiques (MXR)** traduit la capacité des individus à évacuer les polluants hors des cellules, maintenant ainsi les composés à des concentrations cellulaires inférieures à leurs seuils de toxicité. Ce mécanisme de défense est mis en place en réponse à l'exposition à de multiples contaminants du milieu.

- **L'indice de condition (IC)** est un indicateur physiologique correspondant au taux de remplissage des coquilles, c'est-à-dire à la masse corporelle par rapport à la taille des coquilles. Il traduit l'état de santé général des moules.

Ces trois biomarqueurs indiquent ensemble et en accord avec les mesures chimiques que les dreissènes de l'estuaire sont soumises à des stress croissant d'amont en aval (fig. 35). L'indice de condition varie d'un tiers entre Poses et Vieux-Port, mais c'est en aval de Rouen que la diminution de cet indice devient sensible. L'augmentation à partir de Rouen des protéines MXR, maximales à La Bouille, confirmerait l'augmentation de la pollution due aux apports par la zone industrielle et portuaire de Rouen. La stabilité lysosomale est affectée en aval de Rouen mais aussi à Vieux-Port, limite amont de l'intrusion saline.

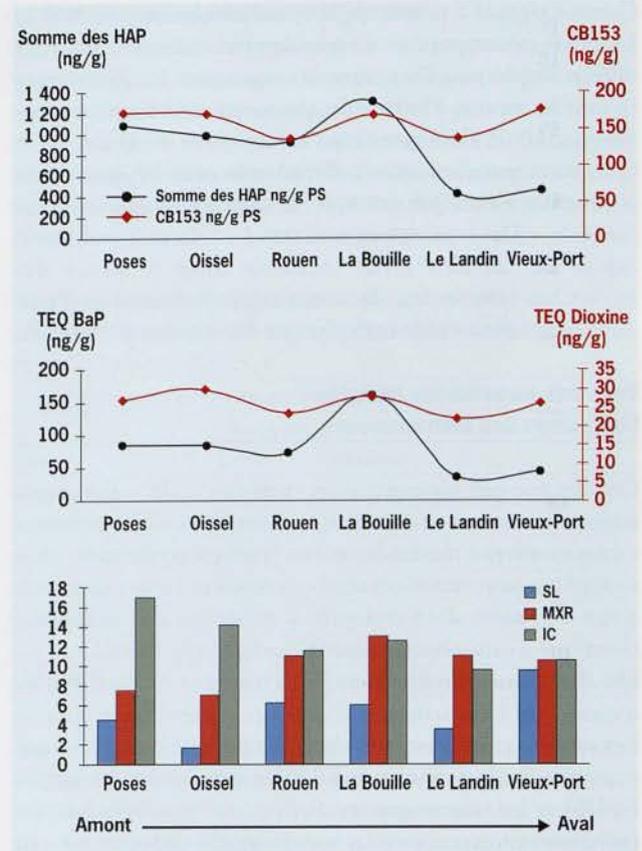


Figure 36 - Contamination chimique et réponse aux biomarqueurs des dreissènes.

- **Les adduits à l'ADN** résultent d'interactions de contaminants ou de leurs métabolites avec les constituants de l'ADN. Cette macromolécule essentielle au bon fonctionnement de la cellule supporte les caractères héréditaires. L'identification d'adduits à l'ADN informe sur la présence de substances génotoxiques, comme les HAP.

Appliqués aux flets de l'estuaire de la Seine, ces trois biomarqueurs ont permis de définir un « indice biomarqueur » combinant ces trois indices d'exposition aux polluants et de les comparer aux mesures chimiques. Cet indice montre, en accord avec les mesures de contaminants, que ce sont les flets prélevés dans le secteur de La Bouille qui sont les plus exposés aux contaminants (fig. 37). Ce constat doit être tempéré par la grande variabilité des niveaux de contamination dans le cas des flets et par celle, tout aussi importante, des réponses aux contaminants. De plus, rappelons aussi que, dans cette étude, les PCB dont le CB153, qui sont indicateurs des composés bioaccumulés, ont été mesurés dans la chair des flets alors que le pyrène est un des HAP, composés dégradables, mesurés eux dans le foie. Les mesures du premier groupe de ces substances traduisent une exposition ancienne et cumulée alors que les hydrocarbures aromatiques renseigneraient sur une exposition récente.

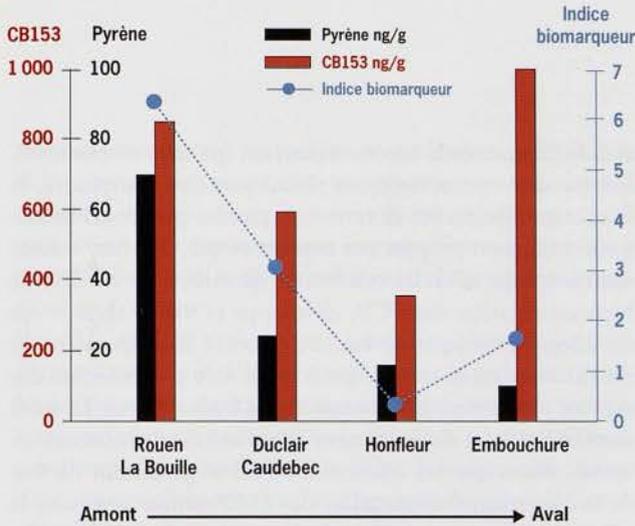


Figure 37 - Variation de l'indice biomarqueur dans le cas du flet tout au long de l'estuaire.

Ces biomarqueurs, mesurés au niveau des cellules ou de compartiments cellulaires, sont des marqueurs précoces d'exposition. L'observation d'adduits à l'ADN, l'activation de systèmes enzymatiques sont caractéristiques de l'exposition aux PCB et aux HAP ; elles témoignent de risques potentiels d'apparition de cancers.

Les effets détectés au niveau moléculaire peuvent se propager vers des niveaux d'organisation supérieurs. La mesure de ces biomarqueurs moléculaires a été avantageusement complétée par des études histologiques des organes et des individus entiers. Ainsi, l'aspect superficiel général des individus a été examiné ; en complément, des observations histologiques ont été réalisées au niveau du foie et des organes reproducteurs (gonades).

Les premiers résultats ont permis de montrer deux types de pathologies externes. Des ulcères cutanés, lésions nécrotiques de l'épiderme, ont été observés chez 3 à 4 % des flets de la baie de Seine. De même, certains flets présentaient à la base des nageoires des tumeurs cutanées. Ces excroissances sont dues à un virus, le lymphocystis. Les poissons les plus affectés (15 % de la population) se situaient dans la partie aval de la Seine, entre Caudebec et Honfleur. D'une façon générale, les animaux les plus âgés étaient plus touchés, indiquant qu'un certain temps de latence est nécessaire avant l'apparition des symptômes.

Bien que dans ces deux cas, ulcères et tumeurs, la pollution chimique puisse ne pas être directement impliquée, elle constitue un facteur aggravant par ses effets sur le système immunitaire des poissons.

L'étude histologique a révélé d'autres phénomènes inquiétants. Des foyers basophiles, pathologies pré-tumorales, ont été observés chez 4 % des flets dans la baie et l'estuaire de la Seine, tandis que des tumeurs (adénomes) affectent 1,4 % de la population. Ces pathologies sont significatives car elles ont été observées chez des individus de 2, 3 et 4 ans, c'est-à-dire qu'elles se sont développées rapidement. Sur la base actuelle des connaissances relatives à la cancérogenèse, la participation des HAP dans ces tumeurs est fortement probable.

Enfin, et non de moindre importance, l'étude histologique des testicules de flets a révélé que 9 % des mâles comportent au sein de leurs gonades des ovocytes caractéristiques du sexe féminin. Ces individus sont qualifiés d'intersexués. L'origine de cette perturbation majeure affectant la reproduction fait l'objet de recherches actives, notamment pour élucider de possibles liens de causalité avec la pollution chimique de l'estuaire.

En conclusion, le flet apparaît comme particulièrement exposé aux contaminants chimiques, comme le montrent les mesures de PCB et de HAP confirmées par différents biomarqueurs. Cette approche combinant la mesure chimique et la recherche d'indicateurs d'effets pour révéler une situation de pollution est encore dans sa phase exploratoire. Gageons toutefois que les écotoxicologues seront, dans un avenir très proche, en mesure de proposer de nouveaux outils de diagnostic, plus sensibles et plus spécifiques, dont l'utilisation ne soit pas limitée par une variabilité « naturelle » des systèmes biologiques.

Conclusions et perspectives

La contamination chronique et élevée de l'estuaire de la Seine par les PCB figurait parmi les préoccupations à l'origine du programme scientifique Seine-Aval. L'évaluation de la contamination chimique de l'estuaire a été élargie à d'autres substances chimiques de synthèse et à l'ensemble des compartiments de l'estuaire tels que la colonne d'eau, les sédiments et les organismes. Les mesures de quelques grands groupes de contaminants comme les pesticides organochlorés, les herbicides du groupe des triazines, les HAP ou les PCB confirment que la Seine est un des grands estuaires européens les plus contaminés, au même titre que l'Escaut ou le Rhin. Cette forte incidence des activités humaines sur le fonctionnement de l'estuaire pose la question des effets de la contamination chimique sur la santé humaine, sur les espèces et sur l'environnement : c'est tout le problème de l'évaluation et de la gestion des risques chimiques en estuaire qui est posé.

L'évaluation des risques chimiques repose sur deux piliers qui sont, d'une part, la connaissance de l'exposition des organismes aux substances chimiques et, d'autre part, celle des effets toxiques de ces composés. Les acquis du programme Seine-Aval sur cette problématique des contaminants organiques y contribuent.

L'évaluation de l'exposition des espèces aux contaminants nécessite de connaître les concentrations de ces substances chimiques dans le milieu. En fonction de leur mode de transport, et donc finalement de leur distribution, les divers contaminants suivis dans l'estuaire de la Seine se séparent en deux grands groupes. Le premier comprend les substances qui transitent à l'état dissous de façon conservative : ce sont, par exemple, les herbicides de la famille des triazines et leurs produits de dégradation. Leurs concentrations dans la zone de mélange peuvent se déduire de la salinité si l'on connaît leurs sources et leurs apports. La distribution des substances solubles peut être parfaitement décrite par les modèles hydrodynamiques avec, selon le cas, prise en compte d'éventuelles transformations chimiques. Le second groupe de contaminants inclut les substances hydrophobes qui, lors du transit par l'estuaire, se distribuent entre la phase dissoute et les particules en suspension selon des lois de partage parfaitement connues. Les PCB en sont un des exemples extrêmes puisqu'ils sont transportés, à plus de 90 %, en association avec les matières en suspension. Les modèles de transport particulaire, prenant en compte ces échanges, permettent le calcul de la distribution dans l'estuaire des contaminants dans la colonne d'eau, soit à l'état dissous, soit à l'état particulaire. De plus, toujours en raison de leur caractère hydrophobe, ces contaminants entreront dans la chaîne alimentaire en étant concentrés par les particules détritiques ou phytoplanctoniques et, s'ils sont persistants, en s'accumulant dans les tissus des espèces prédatrices.

À la différence de la bioconcentration qui dépend essentiellement des caractéristiques chimiques des substances, la bioaccumulation est déterminée par les processus biologiques qui sont propres aux espèces et qui, de plus, varient dans le temps selon les conditions du milieu. Le modèle de bioaccumulation des PCB, développé et validé dans le cas du réseau trophique du bar, a démontré la prépondérance de l'alimentation comme principale voie d'exposition des espèces prédatrices aux contaminants hydrophobes. Le suivi des HAP éclaire différemment les processus de bioaccumulation. Alors que les teneurs des PCB augmentent du fait de la bioaccumulation, celles des HAP diminuent dans le réseau trophique en raison de leur métabolisation par les organismes de niveaux supérieurs. Dans une perspective d'évaluation des risques, cela signifie que, dans son état actuel, le modèle de bioaccumulation prédit, pour ce type de contaminants partiellement métabolisés, des teneurs chez les prédateurs en excès par rapport à la réalité, et cela d'autant plus que les substances incriminées sont plus facilement métabolisées. Une généralisation des modèles de bioaccumulation à d'autres substances que les PCB nécessite de prendre en compte les processus de métabolisation.

L'étude de la toxicité des contaminants n'a pas été abordée dans le cadre du programme Seine-Aval au cours duquel ce sont les travaux *in situ* qui ont été privilégiés. Il est en effet impossible en estuaire d'attribuer la plupart des effets observés sur les organismes à une substance particulière ou même à un groupe de composés ; ils sont alors reliés à la contamination chimique globale de l'estuaire. Celle-ci se caractérise par une diversité de substances agissant différemment sur divers organismes cibles ; or, seul un tout petit nombre de ces composés chimiques est connu et mesuré correctement. À cet égard, les contaminants mesurés dans l'eau, les sédiments ou les organismes sont plutôt à considérer comme indicateurs de la contamination chimique en Seine et non pas comme les seules substances responsables des effets observés.

Compte tenu des interactions entre de multiples substances chimiques et espèces les plus diverses, une approche possible est de situer les dangers en termes de risques pour la santé humaine, pour les espèces estuariennes et pour le fonctionnement de l'écosystème estuarien.

Les risques chimiques pour la santé humaine peuvent être évalués en situant les teneurs mesurées par rapport aux normes réglementaires, lorsqu'elles existent. Pour l'homme, c'est bien évidemment la consommation de coquillages ou de poissons contaminés qui représente la seule voie d'exposition aux toxiques. En ce qui concerne les PCB dans l'estuaire de la Seine, il est clair, sur la base de la toxicité équivalente dioxine, que la dose journalière admissible promulguée par l'Organisation mondiale de la santé serait atteinte

par la consommation journalière de quelques moules. Même si les niveaux de contamination présentent une tendance à la baisse, ils sont encore bien trop élevés et, dans ce cas, la protection du consommateur impose l'interdiction de la consommation des moules provenant de la proximité immédiate de l'estuaire.

Pour les espèces vivant dans l'estuaire, l'évaluation des risques s'avère plus délicate compte tenu de la diversité phylogénétique des espèces, de la variabilité intra et interspécifique de leur sensibilité aux polluants. Divers biomarqueurs ont été mesurés dans le cadre du programme Seine-Aval, essentiellement dans une optique de détection et de surveillance des effets précoces de la contamination chimique. Plusieurs pathologies, comme des tumeurs hépatiques ou des nécroses cutanées, ont été observées chez les poissons de l'embouchure de la Seine sans que les causes chimiques aient pu en être clairement identifiées. La relation entre effets biologiques majeurs et réponses en termes de biomarqueurs reste encore difficile à établir et relève très souvent du domaine de l'hypothèse. La démarche habituelle de l'évaluation des risques repose sur la connaissance des concentrations « sans effet », en général déterminées expérimentalement.

Si une telle démarche expérimentale devait être entreprise dans le cas de l'estuaire de la Seine, outre les problèmes méthodologiques, deux difficultés majeures surgiraient : le choix des espèces et celui des contaminants.

Plusieurs critères peuvent être pris en compte pour le choix des espèces : leur importance en termes de biomasse, leur rôle essentiel dans le fonctionnement de l'écosystème estuarien, leur biologie comparable à celles de leurs homologues dulcicoles pour lesquelles l'information sur les effets des contaminants existe, leur sensibilité aux contaminants. Sur ce dernier point, choisir une espèce estuarienne, c'est retenir une espèce *a priori* tolérante, soumise déjà naturellement à d'amples variations des conditions physicochimiques du milieu et qui a pu, par ailleurs, s'accommoder de la dégradation de la qualité de l'eau en estuaire. Ce choix des espèces test renvoie finalement à ce que l'on souhaite protéger : est-ce que ce sont celles de l'estuaire ou les espèces marines vivant à proximité immédiate de l'embouchure ?

À propos du choix des substances à étudier, on peut raisonner par familles de composés décrits par leurs caractéristiques physicochimiques (solubilité, volatilité, caractère bioaccumulable) ou leur mécanisme de toxicité (effets cancérogènes, effets endocriniens, toxicité dioxine...); on peut étudier en priorité les substances présentes en estuaire à des niveaux élevés. Une autre approche pourrait consister à tester les effets des matières en suspension ou de sédiments sur les organismes tests, pélagiques* ou benthiques, et à compléter cette expérimentation par une caractérisation la plus détaillée possible des contaminants associés.

Le dernier point concerne les effets de la contamination chimique sur le fonctionnement de l'estuaire. On a observé une relative pauvreté biologique de l'ensemble de l'estuaire et aussi des déséquilibres biologiques se traduisant par une faune piscicole rare et peu diversifiée. On ne peut pas actuellement affirmer que cette situation soit due à la contamination chimique. D'autres facteurs de dégradation ont été signalés, comme la transformation du fleuve en chenal par les aménagements successifs qui a conduit à en renforcer l'hydrodynamisme, à accélérer la réduction des surfaces des vasières et à augmenter les dragages.

De ce fait, relativiser la part de ces différentes formes d'impact des activités humaines sur le fonctionnement biologique de l'estuaire n'est plus uniquement du ressort des chimistes et des écotoxicologues. Dans un tel contexte, l'évaluation et la gestion des risques chimiques en système estuarien se présentent comme une tâche complexe qui pourrait cependant avoir valeur d'exemple compte tenu des connaissances acquises, des outils de gestion qui ont été développés et de la disponibilité d'une force d'intervention créée autour de cette thématique par des équipes de recherche aux compétences complémentaires.

Références bibliographiques

- Ahlborg U.G., Brouwer A., Fingerhut M.A., Jacobson J.L., Jacobson S.W., Kennedy S.W., Kettrup A.A.F., Koeman J.H., Poigner H., Rappe C., Safe S.H., Seegal R.F., Tuomisto J., Van Den Berg M., 1992. Impact of PCDDs, PCDFs and PCBs on human and environmental health, with special emphasis on the application of the toxic equivalency factor concept. *Eur. J. Pharmacol. Environ. Toxicol. Pharmacol. Section*, 228, 179-199.
- Ahlborg U.G., Becking G.C., Birnbaum L.S., Brouwer A., Berks H.J.G.M., Feeley M., Golor G., Hanberg A., Larsen J.C., Liem A.K.D., Safe S.H., Schlatter C., Waern F., Younes M., Yrjänheikki E., 1994. Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere*, 28(6), 1049-1067.
- Ballschmiter K., Zell M., 1980. Analysis of PCB by glass capillary gas chromatography. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 302, 20-31.
- Bergman A., 1993. Concentrations of PAHs, PCBs and heavy metals in the blue mussel, *Mytilus edulis*. Ministry of Transport, Public Works and Water management of the Netherlands. DGW-93.001.
- Bernes C., 1999. Persistent organic pollutants. A Swedish view of an international problem. Swedish EPA (ed.), 152 p.
- Cossa D., Auger D., Averty B., Luçon M., Masselin P., Noël J., Sanjuan J., 1990. Niveaux de concentration en métaux, métalloïdes et composés organochlorés dans les produits de la pêche côtière française. Éd. Ifremer, 1991, 58 p.
- Lagadic L., Caquet T., Amiard J.-C., Ramade F., 1997. Biomarqueurs et écotoxicologie. Aspects fondamentaux. Masson (ed.), 419 p.
- Loizeau V., Abarnou A., 1994. Distribution of polychlorinated biphenyls in dab (*Limanda limanda*) from the Baie de Seine (Eastern Channel). *Mar. Env. Res.*, 38, 77-91.
- Loizeau V., Ménesguen A., 1993. A steady-state model of PCB accumulation in dab food web. *Oceanol. Acta*, 16(5-6), 633-640.
- Nisbet C., LaGoy P., 1992. Toxic Equivalent Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 16, 290-300.
- NIVA (Norwegian Institute for Water Research), 1999. Joint assessment and monitoring programme: National comments regarding the Norwegian data for 1997. Report 752/99, 143 p.
- Norstrom R.J., Letcher R.J., 1996. Role of biotransformation in bioconcentration and bioaccumulation. Annex I. *In: Biotransformation in environmental risk assessment; a SETAC Workshop Noordwijkerhout, the Netherlands, 28 April-1 May 1996.* Sijm D.T.H.M., de Bruijn J., de Voogt P. & de Wolf W. (eds).
- Phillips D.J.H., 1980. Quantitative aquatic biological indicators. *Applied Science Publ.*, 488 p.
- Rapport de l'Académie des Sciences, 1994. La dioxine et ses analogues. *Rapport Cadas*, 4, 117 p.
- Sanchez J., Solé M., Albaigès J., 1993. A comparison of distributions of PCB congeners and other chlorinated compounds in fishes from coastal areas and remote lakes. *In: Environmental analytical chemistry of PCBs.* Albaigès (ed.), Gordon & Breach Science Publ. Current topics in Environmental and Toxicological Chemistry, vol. 16.
- Thomann R.V., Connolly J.P., 1984. Model of PCB in the Lake Michigan trout food chain. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 65-71.

Glossaire

Benthique : espèce vivant sur le fond.

Bioaccumulation : terme général qui désigne l'accumulation par les organismes aquatiques de substances chimiques directement à partir de l'eau ou à partir de nourriture contaminée.

Bioconcentration : processus qui traduit une accumulation de composés chimiques directement à partir de l'eau.

Bioamplification : augmentation de la concentration de contaminants dans les organismes avec leur niveau trophique.

Biomarqueur : modification créée par une substance étrangère observable à n'importe quel niveau d'organisation biologique, de la molécule à la communauté d'individus.

Coefficient de partage octanol-eau (Kow) : grandeur physique qui caractérise la capacité d'une substance chimie à se distribuer dans les graisses. Elle est égale au rapport de la solubilité d'un composé chimique dans le n-octanol à celle mesurée dans l'eau.

Congénères : membres d'un même groupe de composés chimiques produits dans une même réaction de synthèse qui possèdent la même structure moléculaire de base mais qui diffèrent par le nombre et la position des substituants.

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

Coplanaire : se dit à propos de certains PCB dont l'absence d'atomes de chlore en position ortho (adjacents à la liaison carbone-carbone liant les deux cycles aromatiques) permet à la molécule d'atteindre une position se rapprochant du plan. Les PCB coplanaires sont les plus toxiques.

Dioxines : famille d'hydrocarbures polyaromatiques polychlorés toxiques produits non intentionnellement par divers procédés chimiques ou par combustion de produits chimiques.

Endogène : qui se développe dans l'organisme.

Enzyme : substance protéinique qui facilite ou accroît une réaction biochimique.

Euryhalin : se dit d'une espèce qui peut vivre dans des eaux de salinité variable (contraire : sténohalin).

Hydrophobe : se dit d'une substance qui n'est pas soluble dans l'eau et qui, par conséquent, est soluble dans les solvants peu polaires et notamment dans les graisses.

Nectobenthique : espèce nageant au voisinage du fond.

Pélagique : espèce vivant dans la colonne d'eau.

Pétrogénique : se dit des hydrocarbures d'origine pétrolière.

Polaire : une molécule est dite polaire lorsque la distribution des charges est asymétrique. C'est le cas de l'eau qui est une molécule très polaire. Au contraire, pour une molécule apolaire, les charges électriques sont réparties symétriquement. Une molécule polaire est soluble dans l'eau, une molécule apolaire est hydrophobe, c'est-à-dire soluble dans des solvants peu polaires et dans les lipides.

Polluant : substance introduite dans le milieu marin par l'homme, directement ou indirectement, qui entraîne des effets délétères pour les ressources vivantes, la santé humaine, l'équilibre du milieu, la pêche, les activités récréatives...

Pyrogéniques : se dit des hydrocarbures produits par combustion de matière organique (riche en carbone).

RNO : réseau national d'observation de la qualité du milieu marin. Programme de surveillance de la qualité des eaux littorales faisant largement appel aux moules et aux huîtres pour mesurer la contamination par les contaminants organiques.

Xénobiotique : se dit d'un composé étranger à l'organisme vivant.

Réalisation, mise en page : XLC (02 98 30 50 07)

Achévé d'imprimer sur les presses de Cloître Imprimeurs

ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval
ISBN 2-84433-043-6 / Dépôt légal 2^e trimestre 2000

© 2000, Ifremer. Tous droits de reproduction, même partielle,
par quelque procédé que ce soit, sont réservés pour tous pays.

Crédits photos : P. Sabine, couverture, p. 3.



Laboratoires participants au programme Seine-Aval

Cellule antipollution

- **Service de la navigation de la Seine**

Île Lacroix
71, avenue Chastellain
76100 Rouen

Cellule de suivi du littoral haut normand

16, quai Casimir Delavigne
76600 Le Havre Cedex

Cemagref

- **Division qualité des eaux**

14, avenue de Saint-Mandé
75012 Paris

Cergrene

- **École nationale
des ponts et chaussées**

6-8, avenue Blaise Pascal
Cité Descartes Champs/Marne
77455 Marne-la-Vallée Cedex 2

CHU Rouen

- **Laboratoire de virologie**

1, rue de Germont
76031 Rouen Cedex

CIG - École des Mines de Paris

- **Centre d'informatique géologique**

35, rue Saint-Honoré
77305 Fontainebleau

Ifremer

Direction de l'environnement
et de l'aménagement littoral

- **Département Del/EC**

BP 70
29280 Plouzané

- **Département Del/PC**

BP 21105
44311 Nantes Cedex 3

- **Département Del/PC**

BP 330
83507 La Seyne/Mer Cedex

IPSN

- **Laboratoire d'études
radio-écologiques
de la façade atlantique**

Rue Max-Pol Fouchet - BP 10
50130 Octeville

Muséum national d'histoire naturelle

- **Laboratoire de biologie
des invertébrés marins
et malacologie**

57, rue Cuvier
75231 Paris Cedex 05

Parc naturel régional de Brotonne

- **Mission patrimoine naturel**

Maison du Parc
76940 Notre-Dame-de-Bliquetuit

Université de Caen

- **Laboratoire de morphodynamique
continentale et côtière -
UPRES - A 6143 CNRS**

- **Groupe ornithologique normand
(GONm)**

- **Laboratoire de biologie
et biotechnologies marines**

Esplanade de la Paix
14032 Caen Cedex

Université du Havre

- **Laboratoire d'écotoxicologie**

25 rue Philippe Lebon,
BP 540
76600 Le Havre Cedex

- **Laboratoire de mécanique**

Centre havrais d'études
et de recherche

Quai Frissard - BP 265
76055 Le Havre Cedex

- **Cirtai**

BP 1123
76063 Le Havre Cedex

Université de La Rochelle

- **Laboratoire de biologie
et biochimie
Pôle sciences et technologie**

Avenue Marillac
17042 La Rochelle Cedex 1

Université libre de Bruxelles

- **Groupe de microbiologie
des milieux aquatiques**

Campus de la Plaine
CP 221

B 1050 Bruxelles

Université de Lille

- **Laboratoire de chimie
analytique et marine
UPRES - A 8013 ELICO**

Bâtiment C 8

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

- **Station marine de Wimereux
UPRES - A 8013 ELICO**

28, avenue Foch

BP 80

62930 Wimereux

Université Pierre et Marie Curie

- **Laboratoire d'hydrobiologie**

12, rue Cuvier

75005 Paris

- **Laboratoire CNRS -
UMR Sisyphe 7619**

4, place Jussieu, tour 26, 5^e étage

75005 Paris

- **Institut d'hydrologie
et de climatologie**

- **Laboratoire de chimie analytique**

4, place Jussieu, boîte courrier 122

75252 Paris Cedex 5

Université de Rennes 1

- **Laboratoire de zoologie
et d'écophysiologie**

- **UA INRA et UMR 1853 du CNRS**

Campus Beaulieu

Avenue du Général Leclerc

35042 Rennes Cedex

Université de Rouen

- **Laboratoire de morphodynamique
continentale et côtière -
UPRES - A 6143 CNRS**

- **Laboratoire de microbiologie
du froid**

- **Laboratoire de biologie végétale
et écologie**

76821 Mont-Saint-Aignan Cedex



13 Les contaminants organiques : quels risques pour le monde vivant ?

Ce fascicule sur les contaminants organiques dans les organismes de l'estuaire de la Seine fait suite à celui consacré au transport et au devenir de ces substances dans l'eau et les sédiments de l'estuaire. Ce sont les mesures dans les organismes, et plus particulièrement dans les moules, qui ont fait prendre conscience de la contamination de l'estuaire par les contaminants organiques et notamment par les PCB. Dans le cadre du programme Seine Aval, l'évaluation de l'état de la contamination par les PCB a été élargie aux espèces clés de l'estuaire. Ces mesures et la connaissance des réseaux trophiques ont permis de bâtir un modèle de bioaccumulation des PCB dans le cas du bar. Le comportement des HAP dans les réseaux trophiques diffère de celui des PCB en raison de la métabolisation des hydrocarbures. En estuaire, il reste cependant difficile d'établir le lien entre le constat de niveaux élevés de quelques groupes de contaminants et l'observation d'effets biologiques liés à des substances les plus diverses.

This booklet deals with organic contaminants in organisms from the Seine estuary, following that dealing with the transport and fate of these substances in the estuary's water and sediments. Measurements of these contaminants in organisms, especially in mussels, have revealed high levels of chemical contamination within the estuary and the bay of Seine. Within the Seine-Aval Scientific Programme, PCB contamination in other key species in the estuary is also being studied. These measurements, along with knowledge of food-webs and how they function, provide the basis for a PCB bioaccumulation model in the sea bass food chain. PAH behaviour differs from that of PCBs, due to hydrocarbon metabolism. However, linking the high contamination levels of a few groups of compounds with observed biological effects in estuaries is still difficult.

Cette collection présente l'ensemble des résultats du programme Seine-Aval. Chaque fascicule de cette collection a été élaboré de manière à pouvoir être lu indépendamment des autres.

Chaque année, l'essentiel de l'information scientifique produite est consigné dans des rapports thématiques et de synthèse pouvant être consultés auprès de la cellule de coordination du programme :

Programme Seine-Aval

Université de Rouen (Régis Hocdé)
Laboratoire de morphodynamique continentale et côtière
76821 Mont-Saint-Aignan Cedex
e-mail : regis.hocde@univ-rouen.fr
tél. 33 (0)2 35 14 65 27 - fax 33 (0)2 35 14 70 22



programme scientifique
Seine-Aval

- 1 - Seine-Aval : un estuaire et ses problèmes
- 2 - Courants, vagues et marées : les mouvements de l'eau
- 3 - Sables, chenaux, vasières : dynamique des sédiments et évolution morphologique
- 4 - Matériaux fins : le cheminement des particules en suspension
- 5 - L'oxygène : un témoin du fonctionnement microbiologique
- 6 - Contaminations bactérienne et virale
- 7 - Patrimoine biologique et chaînes alimentaires
- 8 - La contamination métallique
- 9 - Fer et manganèse : réactivités et recyclages
- 10 - Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire
- 11 - La dynamique du mercure
- 12 - Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir
- 13 - Les contaminants organiques : quels risques pour le monde vivant ?**
- 14 - Des organismes sous stress
- 15 - Zones humides de la basse vallée de la Seine
- 16 - Les modèles : outils de connaissance et de gestion
- 17 - La résistible dégradation d'un estuaire

Région Haute-Normandie
25, boulevard Gambetta, BP 1129,
76174 Rouen Cedex, France
tél. 02 35 52 23 31 - fax 02 35 52 22 38

Agence de l'Eau Seine-Normandie
51, rue Salvador-Allende
92027 Nanterre Cedex
tél. 01 41 20 16 00 - fax 01 41 20 16 89

Éditions Ifremer
BP 70, 29280 Plouzané, France
tél. 02 98 22 40 13 - fax 02 98 22 45 86
e-mail : editions@ifremer.fr

Diffusion : ALT Brest
Service Logistique
3, rue Édouard Belin
BP 23 29801 Brest Cedex 9
tél. 02 98 02 42 34 - fax 02 98 02 05 84

ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval
ISBN 2-84433-043-6
45 F - 6,86 €

