

Programme scientifique Seine-Aval

# 12 • Les contaminants organiques qui laissent des traces

Sources, transport et devenir

Coordinateur  
Jacek Tronczynski

12 - Les contaminants organiques  
qui laissent des traces



12

Programme scientifique  
Seine-Aval



Ifremer



SES  
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: 13/07/2000

02.03-13/6855



# Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir

Coordinateur : Jacek Tronczyński<sup>(1)</sup>

Auteurs : Jacek Tronczyński<sup>(1)</sup>, Catherine Munschy<sup>(1)</sup>,  
Karine Moisan<sup>(1)</sup>

Contributions : Françoise Vincent<sup>(1)</sup>, Bénédicte Thouvenin<sup>(2)</sup>,  
André Ficht<sup>(3)</sup>

(1) Ifremer Nantes, Del/pc

(2) Ifremer Toulon, Del/pc

(3) Cellule antipollution, service de la navigation de la Seine

## Sommaire

<b>Introduction</b>	3	<b>Chapitre VII - Les niveaux en HAP et PCB dans les différentes zones de l'estuaire : leur signification en terme d'effets biologiques</b>	31
<b>Chapitre I - Des substances organiques d'une grande diversité, issues de sources multiples</b>	4	<b>Chapitre VIII - Le comportement biogéochimique, exposition et effets</b>	
<b>Chapitre II - L'identification et la détermination des concentrations en contaminants organiques : un défi analytique</b>	7	<b>Voies et mécanismes d'exposition</b>	33
<b>Chapitre III - Les concentrations des contaminants organiques dissous et particulaires : une référence pour évaluer la contamination</b>	10	<b>Effets génotoxiques et cancérigènes provoqués par des polluants organiques</b>	34
<b>Chapitre IV - La contamination des eaux côtières par les herbicides</b>		<b>Développement et validation de marqueurs de mutagenèse et de cancérogenèse</b>	35
<b>Stratégie pour traquer les herbicides dans l'estuaire et en baie de Seine</b>	13	<b>Identification des composés mutagènes au sein des groupes d'hydrocarbures aromatiques polycycliques</b>	36
Des nanogrammes aux tonnes : exemple des flux des herbicides et de leurs produits de dégradation	13	<b>Conclusions et perspectives</b>	37
Estimations des flux annuels des herbicides	15	<b>Références bibliographiques</b>	38
Prédire les flux des herbicides	15		
Classement des flux	17		
<b>Chapitre V - Le comportement géochimique des contaminants en milieu estuarien</b>			
<b>Le transport conservatif des herbicides triazines : traceurs transitoires du mélange estuarien</b>	18		
<b>Quelques éléments du cycle biogéochimique des PCB</b>	22		
<b>L'estuaire de la Seine : un estuaire fortement contaminé par les PCB</b>	25		
<b>Les PCB en solution et associés aux MES : équilibres complexes</b>	25		
<b>Chapitre VI - Les hydrocarbures aromatiques polycycliques : traceurs des origines de la contamination</b>	29		
<b>L'identification des sources internes en HAP dans l'estuaire</b>	31		

## Introduction

*Les contaminants organiques sont des composés chimiques d'origine anthropique présents en milieu marin à de très faibles concentrations, dites à l'état de traces, mais capables d'induire des effets biologiques néfastes pour la flore et la faune marines.*

L'étude de la contamination chimique de l'environnement marin comporte différents champs d'investigations, dont ceux de la contamination par les composés organiques et par les métaux. Les problèmes posés à la recherche consacrée à ces deux champs ne sont pas fondamentalement différents. Dans les deux cas, la connaissance des cycles biogéochimiques des contaminants est indispensable pour comprendre leurs distributions spatio-temporelles et pour mieux appréhender leurs effets biologiques.

Toutefois, si les métaux sont présents naturellement dans la croûte terrestre, de nombreux contaminants organiques sont issus uniquement de processus de synthèse chimique. La contamination de l'environnement marin par les métaux est donc généralement perçue comme un enrichissement du milieu par rapport à ses niveaux naturels alors que la présence de certains contaminants organiques (appelés également xénobiotiques organiques : étrangers aux êtres vivants) peut être une indication univoque de sources agricoles, urbaines ou industrielles de la contamination. D'autres différences notables existent dans le comportement géochimique des métaux et des composés organiques. Elles sont principalement liées à la nature chimique des composés.

La contamination de l'estuaire de la Seine par les métaux et les composés organiques persistants et toxiques a été abordée dans le cadre du programme Seine-Aval.

Dans ce fascicule, il sera question des contaminants organiques. Ceux-ci englobent une très grande diversité de composés chimiques introduits dans l'environnement, principalement ou exclusivement par suite des activités humaines. Ce sont donc aussi bien des composés d'origine naturelle (hydrocarbures fossiles du pétrole brut par exemple) que des substances issues uniquement des synthèses chimiques tels de nombreux pesticides.

Selon l'Organisation de coopération et de développement économique (OCDE), plus de 70 000 composés chimiques synthétiques sont actuellement en usage et ce nombre augmente depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle. Les quantités de ces composés sont aujourd'hui devenues significatives au regard des bilans géochimiques naturels. Par exemple, environ 100 g/m<sup>2</sup>/an de matière organique totalement anthropique ont été déposés dans l'environnement de l'ancienne Allemagne de l'Ouest (estimation de 1980), ce qui peut être comparé à la production des végétaux terrestres dans les pays industrialisés qui est de l'ordre de 300 g/m<sup>2</sup>/an (Stumm *et al.*, 1983). De plus, ces nombreux composés ainsi produits et utilisés par l'homme affichent

une mobilité et une persistance environnementales remarquables et sont reconnus notamment par l'Organisation mondiale de la santé comme substances toxiques. En raison de ces facteurs (diversité, quantité, mobilité, persistance et toxicité), la dispersion de ces substances dans l'environnement pose des problèmes quant à leur détection et à la compréhension de leurs devenir biogéochimiques à diverses échelles géographiques, mais également par rapport à leurs effets sur les êtres vivants et sur l'ensemble des écosystèmes. De nombreux projets de recherche se concentrent sur des sites naturels particulièrement vulnérables aux apports des contaminants chimiques (les réseaux hydrographiques des bassins versants, des estuaires et leurs zones côtières...) et dans les systèmes où, idéalement, les connaissances du fonctionnement biogéochimique des variables environnementales et socio-économiques permettent une description quantitative de la dynamique des contaminants. Cette idée éclaire la démarche du programme scientifique Seine-Aval. Ces recherches effectuées sur des entités géographiques limitées concourent également à l'évaluation des flux et à l'établissement de bilans de masse des contaminants des grands réservoirs géochimiques de l'environnement : eau, air et sols. À ce titre, elles contribuent à une meilleure représentation de l'étendue et de la variabilité spatiale et temporelle de la contamination chimique de l'environnement à grande échelle. Ceci est particulièrement vrai pour les systèmes marins. En effet, de plus en plus d'observations révèlent une contamination globale par des contaminants organiques persistants. Dans ce contexte, le problème de la contamination des zones océaniques en tant que milieux récepteurs importants de ces substances reconnues toxiques (mutagènes, cancérigènes et œstrogènes) se pose également en termes de contamination des ressources biologiques et d'exposition des populations humaines *via* la consommation de ces ressources alimentaires d'origine marine.

La contamination chimique de l'estuaire de la Seine par les composés organiques persistants et toxiques a été abordée dans le cadre du programme Seine-Aval au travers d'études visant une meilleure connaissance de leurs sources, de leur comportement et de leur devenir biogéochimiques ainsi que des effets biologiques que cette contamination peut provoquer. Le premier thème fait l'objet du présent fascicule tandis que le deuxième est traité davantage dans les fascicules intitulés « Des organismes sous stress » et « Les contaminants organiques : quels risques pour le monde vivant ? ». On espère que la lecture du présent ouvrage mettra en évidence la complémentarité de ces deux démarches. En utilisant l'exemple de la Seine, on souhaite également fournir un aperçu plus global des résultats des recherches océanographiques consacrées aux problèmes de la contamination de l'environnement marin par les composés organiques.

## Chapitre I

# Des substances organiques d'une grande diversité, issues de sources multiples

Les composés organiques anthropiques proviennent des diverses activités humaines : urbaines (incinération des ordures, utilisation de détergents, transport routier...), industrielles (raffineries, productions industrielles et énergétiques...), agricoles (utilisation de pesticides) ou encore maritimes (utilisation des biocides antisalissures dans les peintures, exploitation pétrolière et transport maritime). Les contaminants les plus préoccupants pour le milieu marin sont ceux qui montrent une persistance dans l'environnement, une capacité à être transportés sur des longues distances, une tendance à la bioaccumulation et une toxicité. La connaissance des origines, des sources et des quantités utilisées et émises de produits permet de mieux cerner la contamination chimique. Ces informations aident au contrôle et à la surveillance de la contamination chimique de l'environnement marin et sont nécessaires pour établir les bilans de masse environnementaux des contaminants, c'est-à-dire la comparaison entre les estimations des quantités émises et celles retrouvées dans l'environnement. Elles permettent de définir les priorités pour la protection de l'environnement en visant le contrôle et la réduction de la contamination

chimique. Cependant, en pratique, la prise de telles mesures requiert des accords internationaux. C'est le cas par exemple des initiatives sur les polluants organiques persistants du Pnue (voir ci-dessous), des conventions d'Oslo-Paris pour la protection de l'environnement marin de l'Atlantique Nord-Est (Ospar) et de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (Barcom).



Transport maritime en baie de Seine.

### Polluants organiques persistants

Liste des polluants organiques persistants définis par la Commission européenne économique des Nations unies (CEE-NU) et par le Programme des Nations unies pour l'environnement (Pnue, composés en caractères gras).

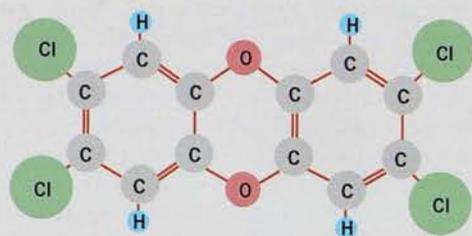
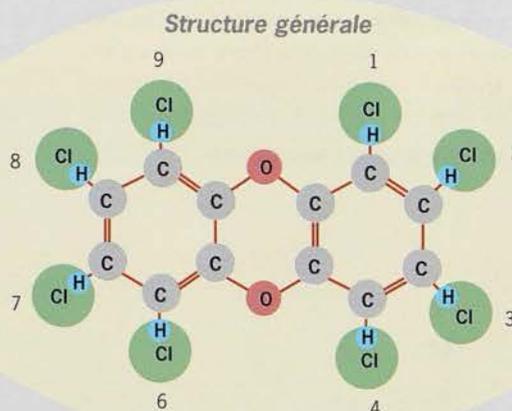
Voir site : [www.chem.unep.ch/pops](http://www.chem.unep.ch/pops)

Pesticides	Produits industriels	Sous-produits involontaires des processus industriels et de combustion
<b>Aldrine</b>	Hexabromobiphényle	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
<b>Chlordane</b>	<b>Polychlorobiphényles (PCB)</b>	<b>Polychlorodibenzo-<i>p</i>-dioxines (PCDD)</b>
Chlordecone		<b>Polychlorodibenzofuranes (PCDF)</b>
<b>DDT</b>		
<b>Dieldrine</b>		
<b>Endrine</b>		
<b>Heptachlor</b>		
<b>Hexachlorobenzène (HCB)</b>		
<b>Hexachlorocyclohexane (HCH)</b>		
<b>Mirex</b>		
<b>Toxaphène</b>		

Les composés organiques persistants, bioaccumulables et toxiques appartiennent aux listes des polluants organiques persistants (POP). Ces composés se caractérisent par leur faible solubilité aqueuse et leur forte solubilité dans les lipides, et sont généralement peu dégradés dans l'environnement naturel ou par les organismes vivants au sein desquels ils ont tendance à s'accumuler. Ils sont semi-volatils et résistants aux processus de dégradation photolytique ou chimique, et peuvent par conséquent subir un transport atmosphérique sur de longues distances.

Les dioxines et furanes, les PCB et certains insecticides organochlorés tels que le DDT font partie du groupe des douze POP définis par le conseil d'administration des Nations unies dans le cadre du Pnue. À cette liste ont été ajoutés, par le protocole de la convention sur le transport transfrontalier de la pollution atmosphérique (CEE-NU), les HAP, un composé bromé et les insecticides lindane (HCH) et chlordecone.

### DIBENZO-*p*-DIOXINES POLYCHLORÉES (PCDD) : 75 CONGÉNÈRES



2,3,7,8 - tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine

← La plus toxique

#### Dioxines et furanes : toxicité extrême

Les polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF), regroupés sous le terme général de dioxines et furanes, sont des composés aromatiques chlorés qui regroupent respectivement un ensemble de 75 et 135 congénères différant par leur nombre d'atomes de chlore et la position qu'ils occupent.

Ces substances sont des molécules planes qui se caractérisent par une toxicité extrêmement élevée vis-à-vis des organismes vivants, y compris l'homme. Le congénère le plus toxique est la 2,3,7,8 - tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (souvent dénommée « la » dioxine) qui présente une toxicité plus de 10 000 fois supérieure à celle du congénère à huit atomes de chlore et 200 fois supérieure à celle du congénère de PCB le plus toxique (CB126) comparaison basée sur les facteurs d'équivalents toxiques (TEFs\*) chez le poisson. Cette substance est considérée comme étant l'une des plus toxiques jamais créées par l'homme.

Les dioxines et furanes ne sont pas produits volontairement mais sont formés lors de la combustion de matériaux contenant des composés organiques chlorés. Les émissions atmosphériques de dioxines et furanes sont liées aux activités industrielles et domestiques, parmi lesquelles on compte essentiellement l'incinération de déchets solides, dont celle

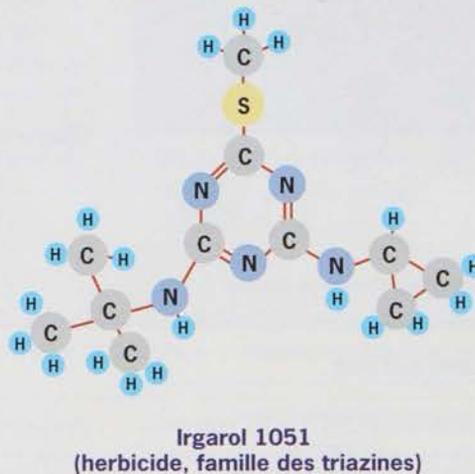
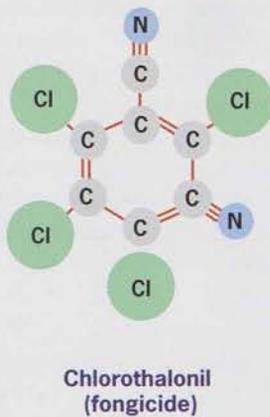
des ordures ménagères représente plus de 40 % des émissions, et la métallurgie (agglomération de minerai de fer, aciéries électriques). La combustion résidentielle de bois (17 % des émissions), le trafic automobile, l'incinération de déchets hospitaliers constituent également des sources d'émission à l'atmosphère. On estime que les émissions atmosphériques totales de PCDD/PCDF en France étaient de 873 g I-TEQ\*\* (entre 674 et 2737 g I-TEQ) pour l'année 1995, représentant 15 % des émissions en Europe. L'Europe contribue à plus de 50 % des émissions globales. Parmi les autres sources aux milieux aquatiques ou aux sols, on peut citer la production et l'utilisation de certains herbicides à base d'acide phénoxyacétique comme le 2,4,5-T (« agent orange » utilisé lors de la guerre du Viêt-nam) et l'industrie de la pâte à papier.

\* TEFs : Le concept de facteur d'équivalent toxique (TEF) a été développé afin d'unifier l'évaluation des risques posés par les PCDD, PCDF et autres molécules présentant des similarités de structures telles que certains PCB. Le concept repose sur le mode d'action des molécules avec un type donné de récepteur cellulaire. Il fournit une échelle permettant de classer la toxicité des molécules entre elles. Un facteur égal à 1 est attribué à la 2,3,7,8-TCDD, les autres facteurs étant exprimés en relatif par rapport à cette référence.  
\*\* TEQ = TEF multiplié par la concentration d'un congénère.

Quelques exemples des structures chimiques et certaines informations concernant les principaux contaminants organiques identifiés dans les compartiments abiotiques et biotiques de l'estuaire de la Seine sont présentés dans les encarts de ce fascicule. Ce sont les polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF, voir p. 5), qui ont été identifiés par d'autres études dans les sédiments et les divers organismes de l'estuaire (voir fascicule « Les contaminants organiques : quels risques pour le monde vivant ? »), ainsi que le groupe des biocides organiques utilisés comme matière active des peintures antisalissures déjà

retrouvés en zones côtières (voir ci-dessous). Les composés étudiés plus précisément dans le cadre du programme Seine-Aval sont les polychlorobiphényles (PCB, p. 23), le groupe des pesticides organochlorés (tels que le lindane, le DDT et ses dérivés, le dieldrine et le HCB, p. 12), les herbicides (triazines, amides, p. 14) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP, p. 29). Ces composés sont reconnus pour la plupart comme contaminants prioritaires pour l'environnement marin et certains appartiennent à la liste des polluants organiques persistants (voir p. 4).

### AGENTS ANTISALISSURES MODERNES



#### Agents antisalissures modernes

On estime que l'utilisation de peintures antisalissures sur les coques de bateaux permet une réduction de l'ordre de trois à dix pour cent de la consommation de fuel et revêt donc un caractère d'importance économique notable. Depuis le milieu des années soixante, les peintures utilisées furent à base de composés organostanniques comme le tributylétain (TBT). Dans les années quatre-vingt, la mise en évidence des ravages liés au TBT au niveau de la reproduction et de la croissance de divers organismes marins (Alzieu *et al.*, 1986) et le constat de la contamination des côtes françaises (Michel & Averty, 1996) ont conduit à l'adoption de réglementations au niveau international concernant l'interdiction d'utilisation de peintures à base de tributylétain sur les coques de bateaux de moins de 25 mètres.

Faisant suite à ces restrictions en vigueur depuis 1989 en Europe, sont apparues sur le marché des peintures à base

d'agents antisalissures dits alternatifs. Ces agents sont pour la plupart des substances actives de type fongicide (chlorothalonil, dichlofluaniid) ou herbicide (Irgarol 1051, diuron). La présence de certains de ces composés a déjà été mise en évidence dans quelques ports et marinas de la Méditerranée (Readman *et al.*, 1993a), au Royaume-Uni (Gough *et al.*, 1994) et aux Pays-Bas (Steen *et al.*, 1997). Le programme de recherche européen ACE (Assessment of Antifouling Agents in Coastal Environments), démarré en 1999 et réunissant huit partenaires de sept pays, a pour objectifs de dresser un état des lieux de la contamination des côtes européennes par les substances antisalissures alternatives, de comprendre leur comportement dans ces zones et d'évaluer leurs effets sur les organismes.

## Chapitre II

### L'identification et la détermination des concentrations en contaminants organiques : un défi analytique

En raison de la grande diversité des structures chimiques et, en général, des très faibles concentrations des contaminants en milieu marin, la détection, l'identification formelle et le dosage des contaminants organiques représentent un défi analytique considérable. Il s'agit en effet souvent de détecter quelques nanogrammes (1 nanogramme =  $10^{-9}$  g) d'un herbicide ou quelques picogrammes (1 picogramme =  $10^{-12}$  g) d'un congénère de PCB par litre d'eau. La chromatographie

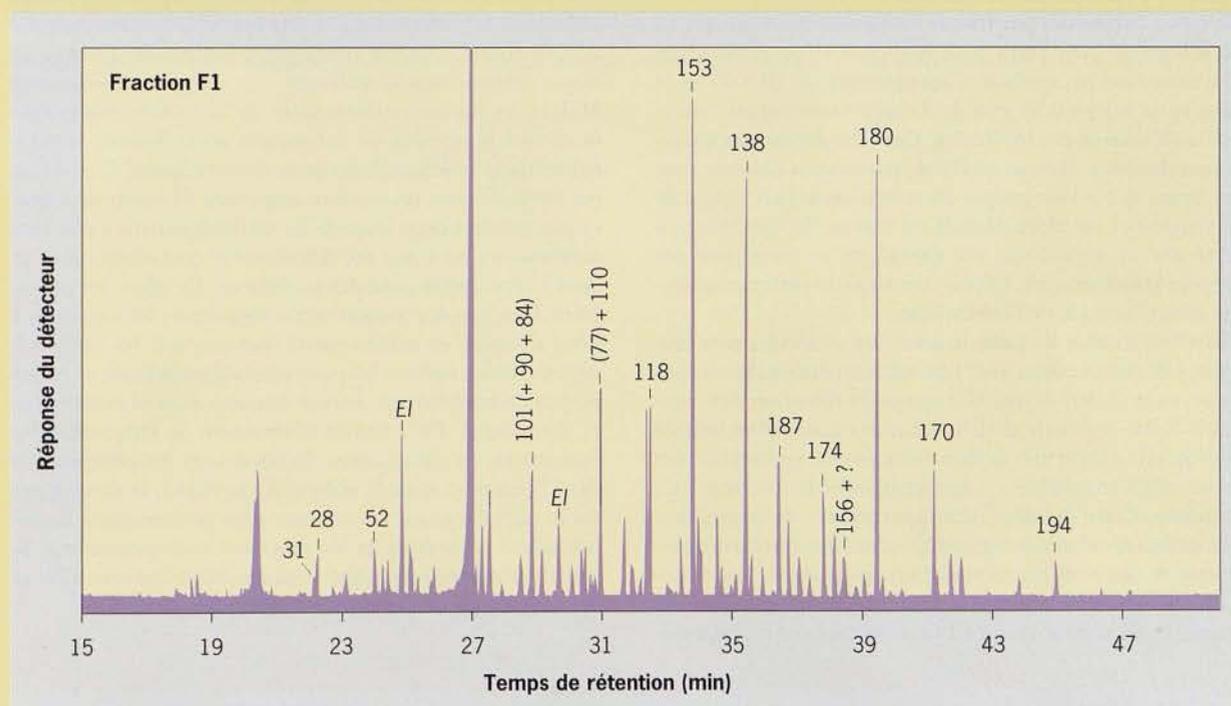
en phase gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution offre une technique puissante d'identification. La détermination des molécules est réalisée par comparaison avec l'analyse de composés de référence et le croisement de différentes conditions d'analyse et de diverses techniques analytiques. Ces analyses sont réalisées en plusieurs étapes.

#### Des outils performants pour l'identification et le dosage des contaminants organiques

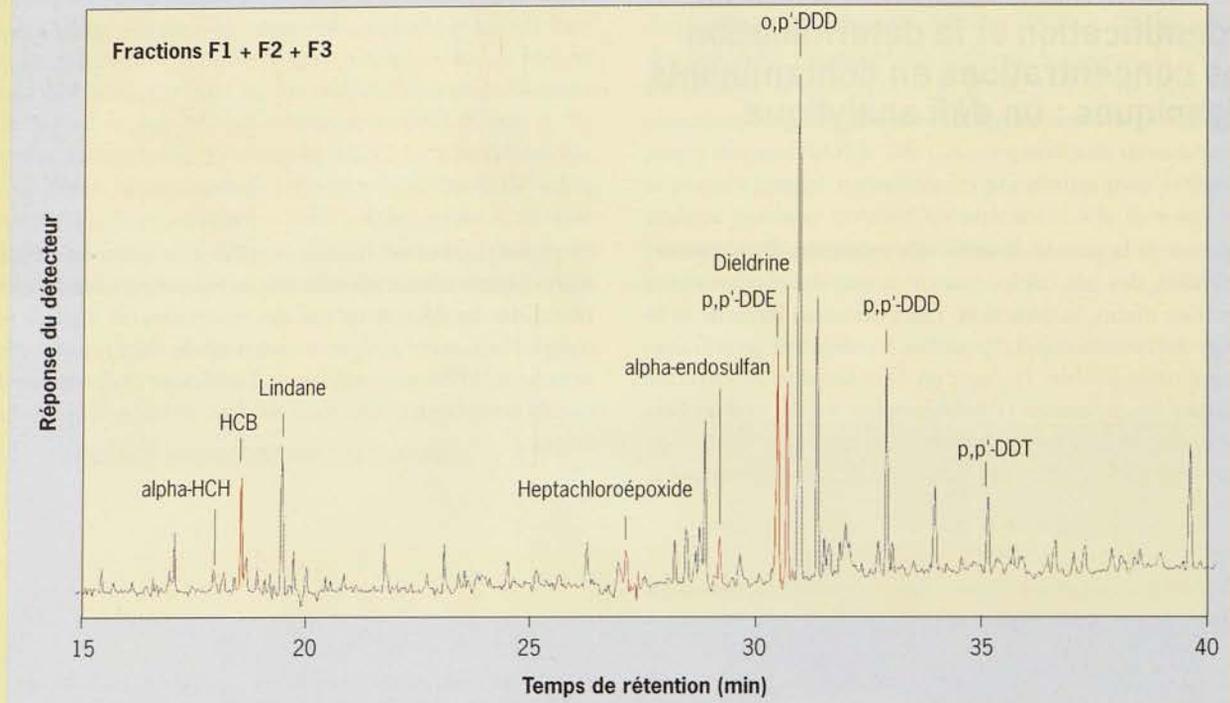
L'identification et la détermination des concentrations en contaminants organiques dans les échantillons de l'environnement marin reposent d'abord sur des stratégies et des techniques de prélèvement spécifiques. Les prélèvements sont réalisés à bord de navires océanographiques, dans des conditions non contaminantes n'altérant pas la composition initiale de l'échantillon. C'est aussi à bord que s'effectuent les premières étapes de traitement : filtration des matrices liquides afin de séparer l'eau et les matières en suspension (MES) pour l'analyse des contaminants dissous et particulaires, extraction des composés dissous au moyen de

résines retenant sélectivement les substances recherchées. Les échantillons solides (MES, sédiments) sont quant à eux congelés avant d'être ramenés au laboratoire.

L'étape d'extraction permet de récupérer les molécules recherchées dans un solvant organique qui est alors concentré par évaporation. L'extrait brut obtenu est ensuite purifié et séparé en plusieurs fractions chimiques regroupant des contaminants appartenant à différentes familles de polarités croissantes. Ces fractions sont alors prêtes à être analysées par des systèmes hautement performants choisis en fonction des molécules ciblées.



Chromatogramme obtenu en CPG avec un détecteur sélectif pour les composés organochlorés dans un échantillon de particules. L'identification des différents congénères de PCB est désignée selon la notation internationale en fonction du nombre et de la position des atomes de chlore. Ei = étalon interne utilisé pour le calcul du rendement d'extraction.



Chromatogramme obtenu en CPG avec un détecteur sélectif pour les composés organochlorés dans un échantillon de particules. La figure présentée correspond à la reconstitution faite à partir des signaux obtenus pour trois fractions différentes de l'échantillon. La plupart des composés identifiés ne sont plus en usage aujourd'hui, mais toujours présents dans l'environnement.

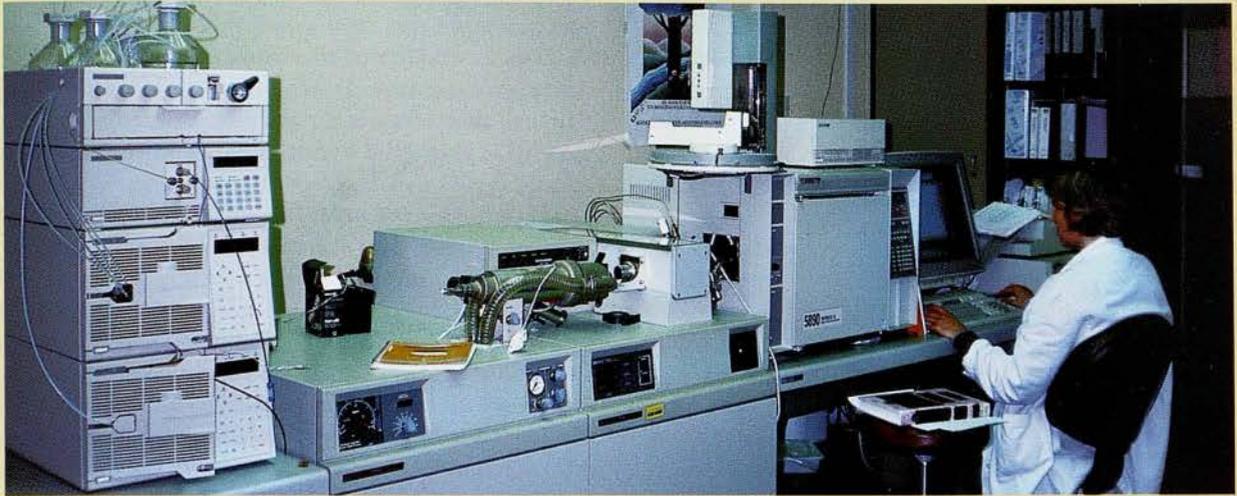
La chromatographie en phase gazeuse (CPG), associée à des détecteurs de sélectivités diverses et couplée en ligne avec un spectromètre de masse (SM), constitue une technique analytique de choix pour la détermination quantitative de nombreux contaminants organiques.

En CPG, la fraction purifiée de l'échantillon est introduite au niveau de l'injecteur puis vaporisée et entraînée dans une colonne dite capillaire (classiquement de 10 à 60 m de long et de 0,15 à 0,53 mm de diamètre interne) où s'effectue la séparation des molécules. Dans des conditions analytiques données, chaque molécule parcourt la colonne avec un temps qui lui est propre (ce temps est appelé temps de rétention) et est alors décelée au niveau du détecteur en générant un signal qui est enregistré et traité par des moyens informatiques. On obtient ainsi un chromatogramme caractéristique de l'échantillon.

L'identification et la quantification des molécules sont réalisées par comparaison avec une solution étalon de composition connue, sur la base des temps de rétention des composés. Cette méthode d'identification est toutefois limitée puisqu'elle ne permet notamment pas de rechercher des molécules « en aveugle », capacité qu'offre la spectrométrie de masse. Cette dernière technique permet de fragmenter une molécule selon des règles dépendant de sa structure chimique et des conditions analytiques utilisées. Les molécules introduites au niveau de la source du spectromètre de masse, après séparation en CPG, sont ionisées et fragmen-

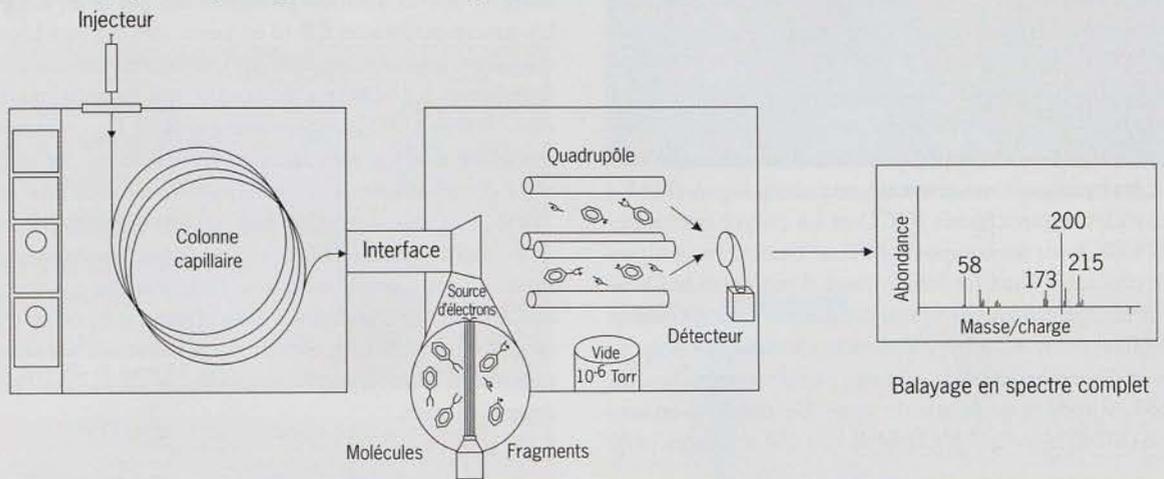
tées sous un vide poussé. Diverses techniques de fragmentation peuvent être mises en œuvre (bombardement électronique, ionisation chimique), chacune fournissant des ions fragments et moléculaires caractéristiques de la molécule. Ces fragments sont alors triés selon leur masse et leur charge au niveau de l'analyseur. Les courants obtenus sont amplifiés, le signal reçu est traité pour fournir un spectre de masse caractérisant la molécule.

Malgré les hautes performances de la chimie analytique moderne, le nombre de substances actuellement identifiables dans les échantillons naturels reste limité. C'est le cas par exemple pour un nombre important de composés organiques polaires pour lesquels les méthodes analytiques sont inexistantes ou n'ont été développées que récemment et dont l'application pose des problèmes. De plus, les protocoles d'analyse des contaminants organiques bien connus, à l'état de traces en milieu marin (par exemple les composés organochlorés comme les polychlorodibenzodioxines ou les polychlorobiphényles), restent toujours relativement longs et complexes. Ceci limite sévèrement la fréquence des mesures et, en conséquence, la résolution des observations dans l'espace et dans le temps. À cet égard, le développement technologique de mesures plus performantes (automatisées, robotisées et *in situ*) est indispensable à la recherche océanographique et aux réseaux d'observation et de surveillance de l'environnement marin.



### Chromatographie en phase gazeuse

### Spectrométrie de masse



Couplage d'une technique de séparation hautement efficace et d'une technique puissante d'identification : un outil moderne de choix pour l'analyse de contaminants organiques traces.

## Chapitre III

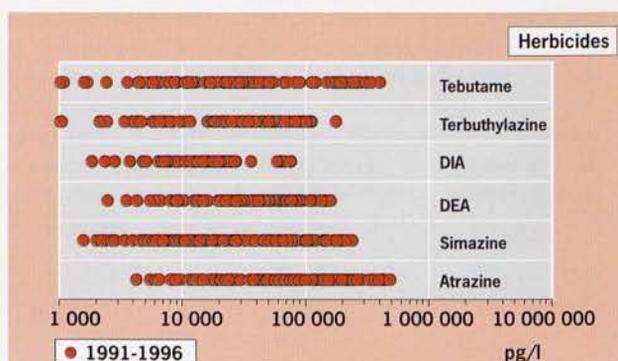
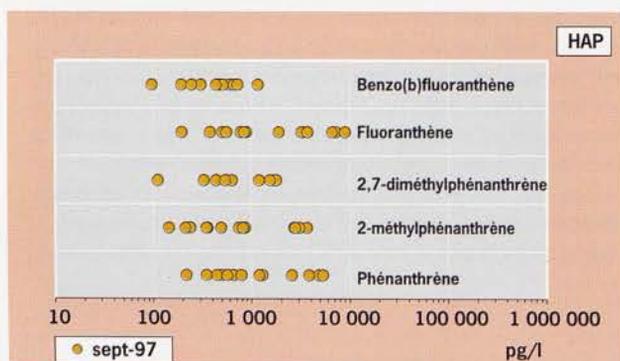
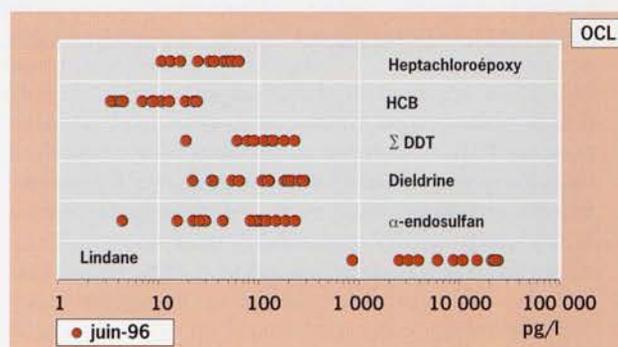
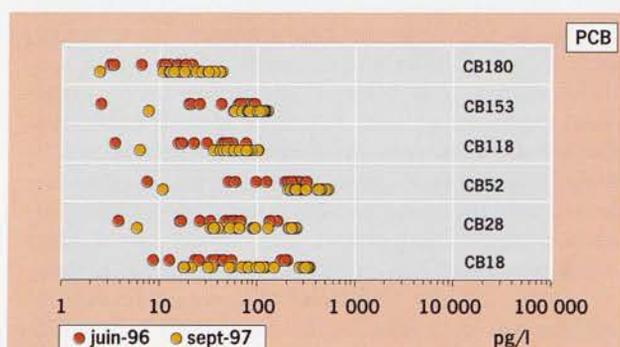
# Les concentrations des contaminants organiques dissous et particulaires : une référence pour évaluer la contamination

Les concentrations des composés chimiques servent de points de référence pour une évaluation de l'importance de la contamination en milieu marin. Ces données situent l'état de la contamination de l'estuaire de la Seine par ces substances. À plus long terme, ces données sur les concentrations des contaminants constituent des archives qui permettent le suivi de l'évolution de la contamination dans l'estuaire de la Seine. Enfin, le niveau de concentration et la toxicité des contaminants sont utilisés pour évaluer les risques écologiques et sanitaires liés à cette contamination et pour définir des critères de qualité de l'environnement marin.

On présente les concentrations de quelques composés représentatifs des quatre groupes de contaminants étudiés : les herbicides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides organochlorés (OCL) et les polychlorobiphényles (PCB). Pour les composés à l'état dissous, les analyses ont été effectuées dans les échantillons d'eau après la filtration. Ce sont parmi les premières données de concentrations des chlorobiphényles, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides organochlorés à l'état dissous dans les eaux de l'estuaire et de la baie de Seine. Les matières en suspension (MES) retenues par le filtre ont été analysées pour

déterminer les concentrations des contaminants particulaires. Dans l'eau, la gamme des concentrations est très grande : les concentrations en herbicides les plus élevées sont 500 000 fois plus fortes que les plus faibles concentrations en chlorobiphényles et pesticides organochlorés (à l'exception du lindane).

Dans la majorité des cas, les concentrations en herbicides sont inférieures à 10 000 pg/l et les concentrations maximales sont entre 10 000 et 100 000 picogrammes par litre. En général, les concentrations en CB et en pesticides organochlorés dissous sont inférieures à 100 pg/l (à l'exception du lindane - inférieures à 10 000 pg/l), tandis que les maximales sont entre 100 et 1 000 picogrammes par litre. Les concentrations des HAP dissous sont intermédiaires, la majorité d'entre elles étant inférieure à 1 000 pg/l et les maximales entre 1 000 et 10 000 picogrammes par litre. Relativement peu de données ont été publiées sur les contaminants organiques dissous dans d'autres estuaires. Toutefois, les concentrations en CB28 et CB153 dissous dans la baie de Seine sont encore cinq à vingt fois plus fortes que les niveaux moyens océaniques qui sont respectivement de 1 et de 1,2 pg/l pour ces deux composés.



Concentrations en contaminants dissous dans l'estuaire et la baie de Seine. CB : congénère individuel numéroté selon la nomenclature internationale (voir p. 23), OCL : pesticides organochlorés, HCB : hexachlorobenzène, Σ DDT : pp'-DDE + op'-DDD + pp'-DDD + pp'-DDT (voir p. 12).

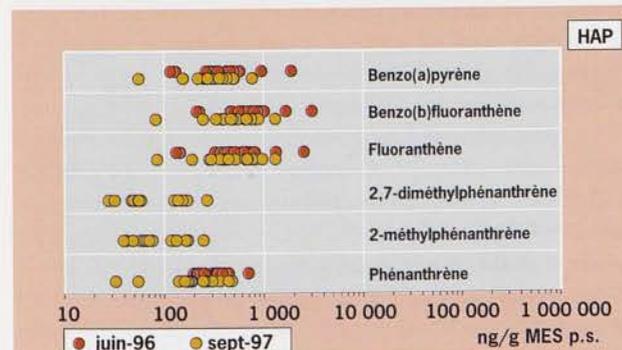
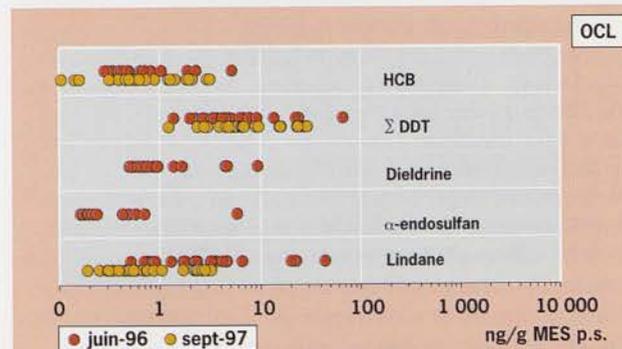
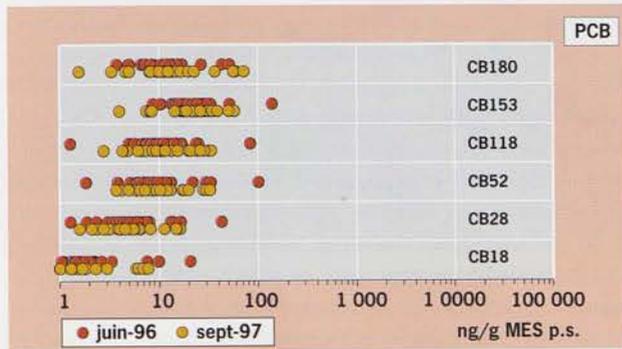
Les herbicides sont les seuls contaminants présents à 99 % en phase aqueuse, c'est pourquoi leurs concentrations dans les particules en suspension sont inférieures au seuil de détection. Parmi les trois groupes de contaminants particulaires, les concentrations les plus élevées sont celles des HAP (dans la majorité des cas inférieures à 1 000 ng/g MES poids sec). Celles des pesticides organochlorés sont plus faibles (en général inférieures à 10 ng/g MES p.s.) et celles des chlorobiphényles intermédiaires (dans la majorité des cas inférieures à 100 ng/g MES p.s.). Les concentrations en CB et HAP particuliers placent l'estuaire de la Seine parmi les zones fortement contaminées.

Par ailleurs, on remarque que les proportions relatives changent entre les composés dissous et particulaires. C'est le cas pour les chlorobiphényles faiblement chlorés (CB18, CB28 et CB52), en proportion plus forte dans le dissous que les composés plus fortement chlorés (CB153 et CB180) et inversement dans le particulaire. La même inversion de

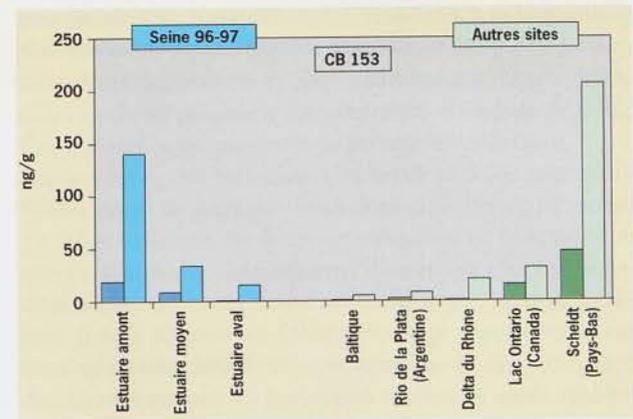
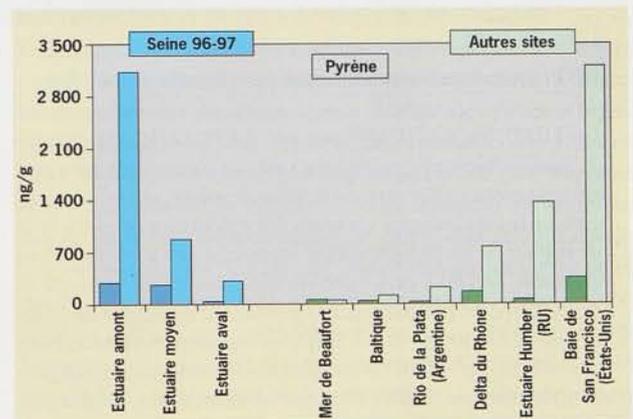
proportions peut être observée pour les HAP dissous et particulaires. Par exemple, le phénanthrène et ses dérivés méthylés sont relativement plus abondants dans le dissous que les composés tétracycliques et pentacycliques (fluoranthène, benzo(a)pyrène). Ces derniers sont relativement plus abondants dans le matériel particulaire. Ces différences reflètent les écarts de solubilité des composés.



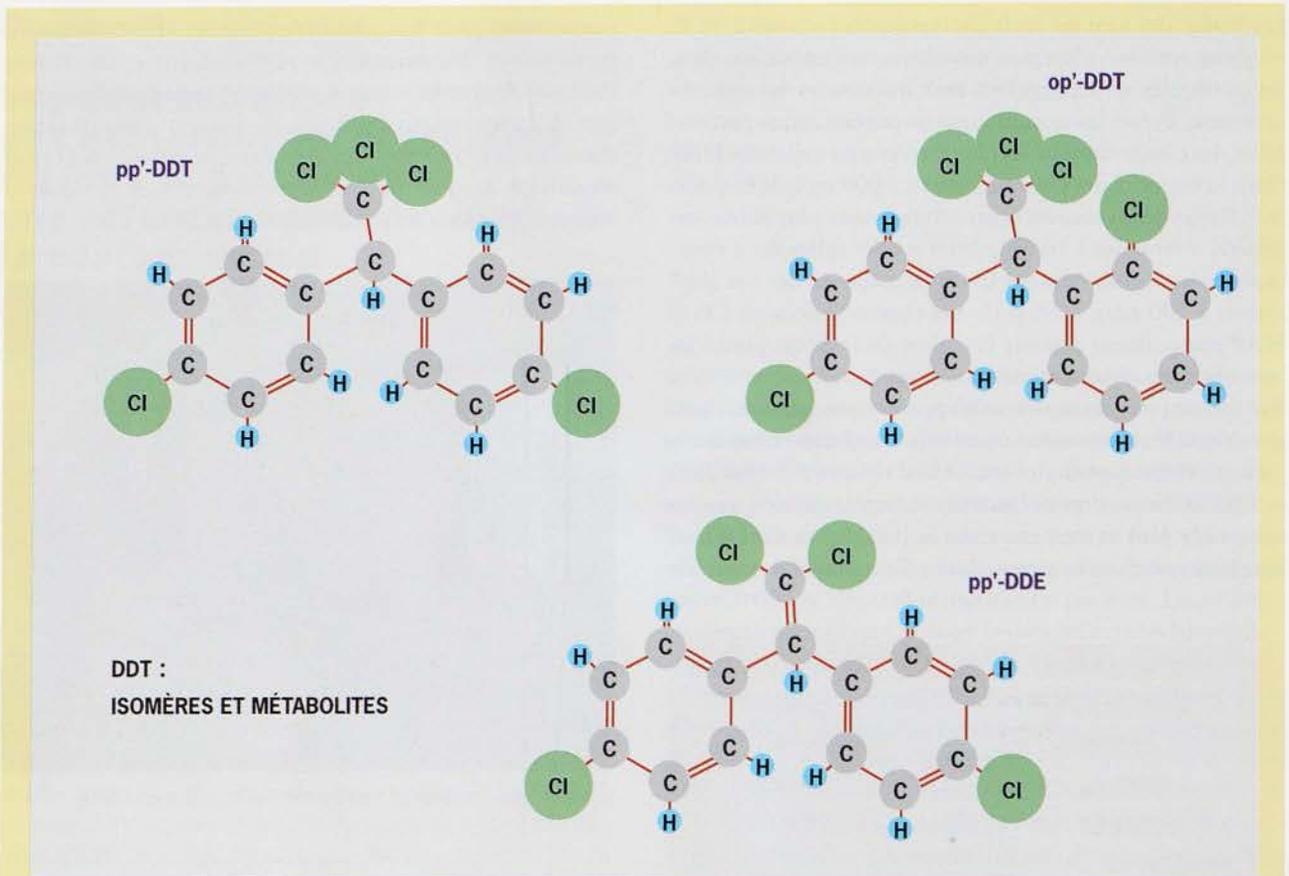
Traitement des échantillons à bord du N/O *Thalia*, campagne SEAV-96.



Concentrations en contaminants particulaires dans l'estuaire et la baie de Seine. CB : congénère individuel numéroté selon la nomenclature internationale (voir p. 23), OCL : pesticides organochlorés, HCB : hexachlorobenzène, Σ DDT : pp'-DDE + op'-DDD + pp'-DDD + pp'-DDT (voir p. 12).



Concentrations maximales et minimales comparées en pyrène et CB153 particulaires (ng/g poids sec) dans l'estuaire de la Seine par rapport à d'autres sites.



### DDT : isomères et métabolites persistants et mobiles

Le DDT ou 4,4'-DDT ou pp'-DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane) est un insecticide puissant massivement utilisé lors de la seconde guerre mondiale pour combattre les insectes vecteurs des épidémies de malaria et de typhus. Il fut ensuite utilisé en agriculture sur les cultures de coton. Le DDT existe commercialement sous la forme de deux isomères différant par la position d'un atome de chlore : pp'-DDT et op'-DDT. Dans les organismes vivants, il est dégradé en pp'-DDE (le métabolite reconnu comme le plus abondant) et pp'-DDD, deux métabolites toxiques plus persistants que le composé parent, puis en pp'-DDA, composé plus polaire. Ce composé, vingt-cinq ans après l'interdiction du DDT, a été récemment identifié à des concentrations

supérieures à la norme européenne dans les eaux de surfaces à Berlin (Herberer & Dünbnier, 1999).

La mise en évidence des effets du DDT et ses dérivés sur les populations d'oiseaux (diminution de l'épaisseur des coquilles) a conduit à son interdiction dans de nombreux pays dès le début des années soixante-dix. Il est encore aujourd'hui utilisé sous sévères restrictions d'usage dans certains pays tropicaux et en Europe. Malgré ces restrictions, le DDT et ses dérivés, en raison de leur stabilité et de leur caractère semi-volatil, subissent un transport atmosphérique sur de longues distances et montrent une répartition géographique mondiale plus de trente ans après une diminution sévère de leur production et de leur utilisation.

## Chapitre IV

### La contamination des eaux côtières par les herbicides

En France, les risques de contamination du milieu littoral et estuarien par les pesticides dépendent surtout du transport de ces produits dans les bassins versants des grands fleuves (Seine, Loire, Garonne-Dordogne, Adour et Rhône) et autres fleuves des six régions côtières (Nord, Normandie-Bretagne, Poitou-Charentes, Aquitaine, Languedoc-Roussillon, Provence). Les estuaires sont les récepteurs des substances en provenance du domaine continental. Ils représentent de véritables systèmes intégrateurs de leurs bassins versants, constituant de ce fait des sites de choix pour l'étude des apports en contaminants d'origine continentale vers le milieu marin. À ce titre, les estuaires semblent être également les lieux idéaux pour une appréciation de l'efficacité des dispositions prises pour diminuer les rejets et la contamination des eaux par les pesticides sur l'ensemble des bassins versants.

Quelque 1 800 échantillons d'eau ont été à ce jour analysés par notre laboratoire. Les prélèvements couvrent les zones côtières et les grands estuaires français des trois façades maritimes du territoire et ceci à plusieurs périodes de l'année. La représentativité des données est considérable puisque les bassins versants de ces estuaires couvrent 65 % de la surface du territoire et leurs apports correspondent à 80 % des eaux douces déversées en zones côtières. Autant dire que les résultats obtenus fournissent une importante base de données sur l'état actuel de la contamination des eaux par les produits phytosanitaires à l'échelle nationale et livrent, de surcroît, de précieuses informations pour suivre l'évolution de cette contamination (Munsch, 1995 ; Readman *et al.*, 1993b ; Tronczyński *et al.*, 1993, 1994).

Au vu de tous les résultats obtenus, un premier constat s'impose : l'ensemble du littoral français est contaminé par les produits phytosanitaires. La majorité des pesticides identifiés dans les eaux côtières sont des herbicides, parmi lesquels certains sont présents de façon permanente et en tous lieux, y compris dans les eaux marines où leur présence a été mise en évidence à plusieurs milles des côtes. C'est le cas de trois composés de la famille des chlorotriazines (atrazine, simazine, terbuthylazine), mais aussi de deux de leurs produits de dégradation : la dééthylatrazine (DEA) et la déisopropylatrazine (DIA). Tous ces composés sont présents dans les eaux de surface essentiellement sous forme dissoute.

Néanmoins, l'étendue océanique de cette « nouvelle » contamination dans les eaux du large et les eaux profondes n'est pas à présent connue. Les interactions des herbicides triazines, en tant qu'inhibiteurs efficaces et sélectifs de la photosynthèse, avec le phytoplancton et les macrophytes marins sont également à considérer. On peut d'ores et déjà remarquer que, pour des pesticides dont le mode d'action vise le même

processus biochimique (c'est le cas des chlorotriazines), les effets seront généralement perçus comme potentiellement additifs (Steen *et al.*, 1999 ; Tronczyński, 1993).

#### Stratégie pour traquer les herbicides dans l'estuaire et en baie de Seine

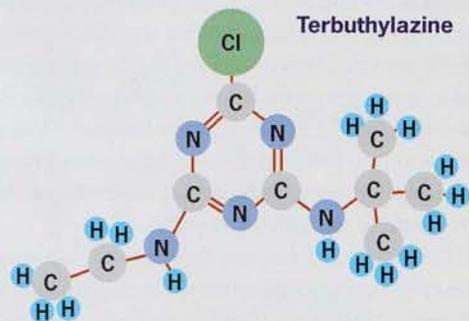
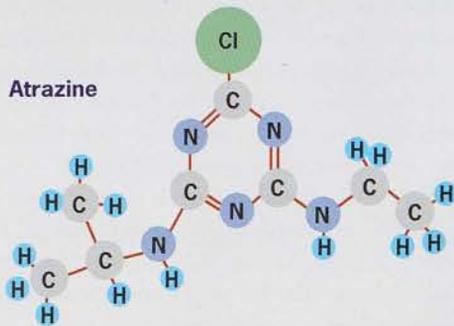
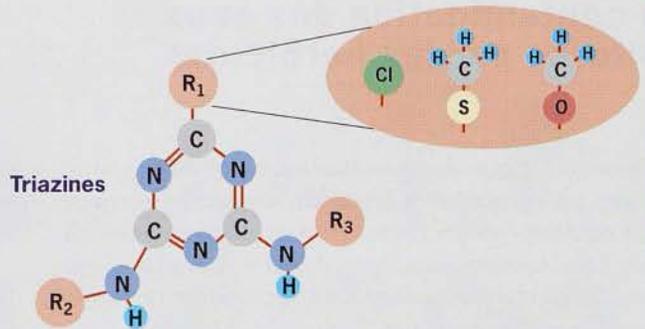
La stratégie d'étude consiste à évaluer les flux bruts entrants à l'estuaire, à élucider le comportement des contaminants au cours de leur transport en milieu estuarien et, sur la base de ces connaissances, à estimer les flux nets de ces contaminants sortant à l'océan. La connaissance des flux entrants et sortants et du comportement permet de formaliser ces observations sous forme de modèles mathématiques de transport qui représentent un outil puissant d'aide à la recherche et à la gestion du milieu côtier. On présente ci-après les résultats d'études sur les herbicides dans l'estuaire qui illustrent bien cette stratégie.

#### Des nanogrammes aux tonnes : exemple des flux des herbicides et de leurs produits de dégradation

L'estimation des flux fluviaux bruts des contaminants chimiques à l'exutoire des bassins versants nécessite des observations systématiques pour fournir des séries temporelles pluriannuelles de leurs concentrations dans l'eau et dans les matières en suspension. Cossa *et al.* (1994), dans leur étude pilote des apports en contaminants de la Seine, ont proposé une méthodologie et fourni des données pour une évaluation des flux de quelques éléments et congénères des PCB et du lindane au cours de deux années consécutives, 1990 et 1991. Cette méthodologie a depuis été adoptée par le programme de suivi des pollutions de la Seine assuré par la cellule antipollution de Rouen (service de la navigation de la Seine). L'échantillonnage et les analyses des herbicides dissous réalisés à une fréquence relativement élevée, deux fois par mois depuis 1992 à Poses, permettent désormais une quantification des apports pluriannuels de ces phytocides agricoles pénétrant dans l'estuaire et en baie de Seine. Ces données sont examinées et présentées ci-dessous.

Les flux bruts des herbicides dissous de la Seine sont quantifiés à partir de leurs concentrations et de l'enregistrement du débit hydrique. Le débit est enregistré en continu alors que le dosage des contaminants dissous est effectué seulement de façon discontinue. Ceci indique que, en règle générale, il faut adopter un échantillonnage représentatif des eaux déversées dans l'estuaire pour que la détermination des apports annuels en herbicides dissous en zones côtières soit précise.

## HERBICIDES ORGANOAZOTÉS



### Herbicides : phytocides puissants dans l'environnement marin

Les produits phytosanitaires sont utilisés principalement pour le traitement des surfaces agricoles, mais aussi pour celui des routes et voies ferrées. Avec 60 % du territoire occupé par l'agriculture, la France se situe au second rang mondial des utilisateurs de ces substances, derrière les États-Unis. Parmi ces substances, les herbicides comptent pour plus d'un tiers des utilisations, soit environ 36 000 t pour l'année 1988.

Les herbicides de la famille des triazines sont des composés organo-azotés comportant en position C2 un atome de chlore (chlorotriazines), un groupement soufré (méthylthio-triazines) ou oxygéné (méthoxy-triazines). Comparativement aux

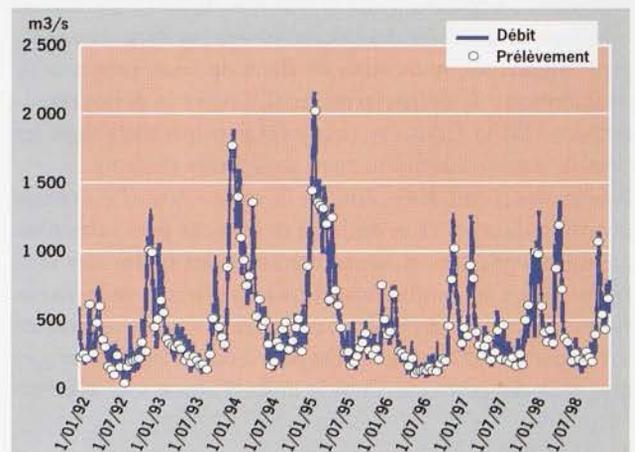
contaminants appartenant au groupe des polluants organiques persistants, les triazines possèdent des solubilités aqueuses élevées comprises entre quelques milligrammes par litre et quelques centaines de milligrammes par litre, une pression de vapeur faible et s'accumulent peu dans les organismes (log Kow de l'atrazine : 2,35 - 3,54). Cependant, les triazines affichent une mobilité et une persistance importantes en milieu aquatique. Les chlorotriazines, et l'atrazine en particulier, constituent les produits phytosanitaires identifiés de façon pérenne dans l'ensemble des eaux côtières en France, conjointement à leurs produits de dégradation : dééthylatrazine et désisopropylatrazine.

Comme l'indique la figure ci-contre, l'examen des débits journaliers de la Seine entre 1992 et 1998 et de la répartition de l'échantillonnage bimensuel effectué par la cellule antipollution pour les analyses des herbicides dissous montre, dans l'ensemble, une très bonne couverture du débit échantillonné.

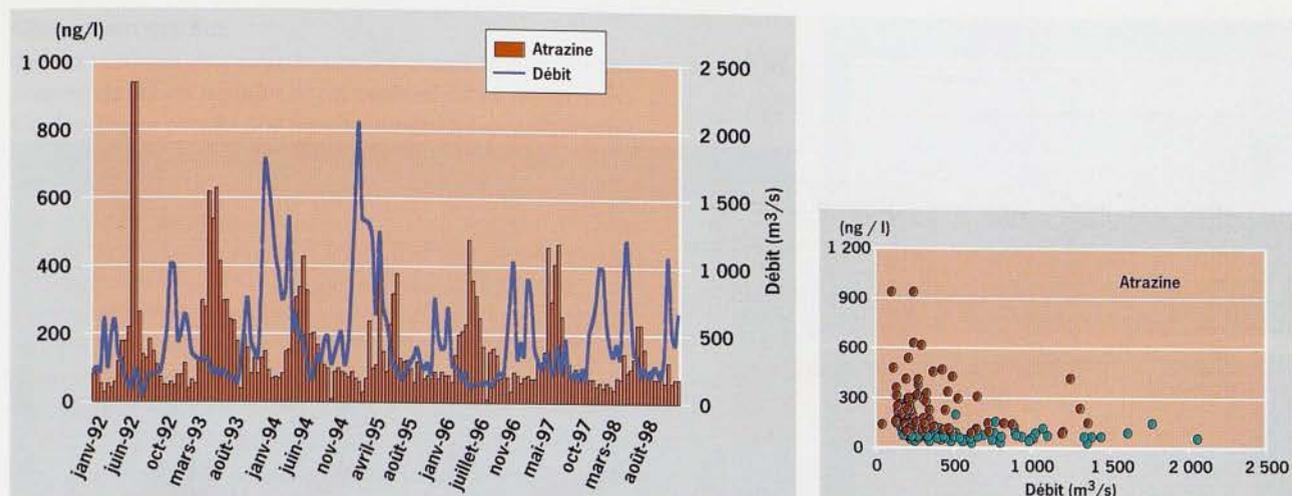
Muni de cette information, il est possible d'aller plus loin et d'examiner les variations des concentrations dans le temps et leurs relations avec les débits.

Les concentrations de l'atrazine dissoute déterminées entre 1992 et 1998 dans les eaux de la Seine à Poses se situent entre 30 et 940 nanogrammes par litre.

Les variations temporelles de ces concentrations sont marquées d'une part par la présence de pics de concentrations qui se manifestent en périodes de traitement des cultures, entre avril et août, et, d'autre part, par des concentrations relativement constantes par rapport aux variations du débit



Dates d'échantillonnage (points) par rapport à la variation du débit (ligne pleine) de la Seine à Poses (prélèvements réalisés par la cellule antipollution du service de la navigation de la Seine) de 1992 à 1998.



À gauche : variations des concentrations en atrazine dissoute (ng/l) à Poses (histogrammes) ; à droite : répartition des concentrations en fonction du débit à Poses : période d'épandage en points rouges, période hors épandage en points verts.

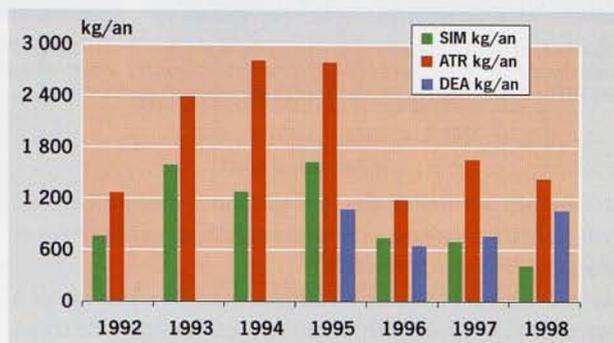
de la Seine, en général entre octobre et mars. Les pics de concentrations en herbicides dissous enregistrés à la sortie du bassin versant de la Seine, qui correspondent aux périodes d'épandage des herbicides, démontrent avec évidence un transfert rapide vers les eaux continentales de ces composés introduits dans les sols, puis leur transport en zones côtières de la Manche.

Effectivement, le transfert des herbicides des sols au milieu aquatique se fait principalement par le ruissellement pluvial, leur solubilité dans l'eau n'étant pas un facteur limitant pour ce mouvement. On peut cependant nuancer ces observations. Les pics de concentrations apparaissent de façon égale dans les eaux continentales, indépendamment des régimes hydriques dominants : une grande quantité d'herbicides est donc entraînée en périodes de traitement des cultures même si ces périodes ne sont pas suivies de fortes précipitations. Par ailleurs, dans notre zone climatique, la concordance des périodes de traitement des cultures et des précipitations influence de façon aléatoire la quantité de triazines entraînée. Apparemment, cette quantité est d'autant plus significative que l'intensité et la durée des pluies sont fortes et que le laps de temps entre l'épandage et les précipitations est court. La présence tout au long de l'année des triazines et de DEA dans les eaux de la Seine à l'exutoire de son bassin versant révèle l'existence dans les sols de stocks d'herbicides et de produits de leur transformation inépuisés d'une année à l'autre. Les concentrations relativement constantes indiquent, de plus, que le relargage de ces stocks à partir des sols est proportionnel à l'intensité du ruissellement.

#### Estimations des flux annuels des herbicides

Les résultats des estimations des apports fluviaux annuels montrent que d'importantes quantités d'herbicides dissous sont transportées par la Seine à l'estuaire.

Par exemple, au total, plus de six tonnes d'atrazine, de simazine et de DEA ont été transportées en 1995. Le suivi pluriannuel de la Seine met aussi en évidence de fortes variations des apports d'une année à l'autre. De plus, on y remarque



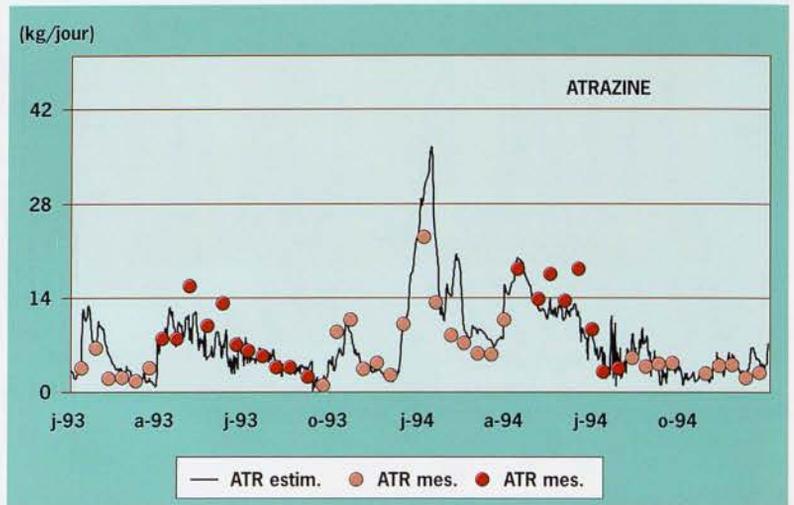
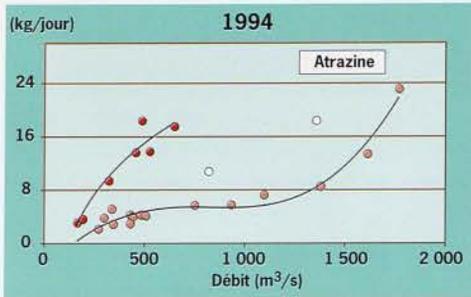
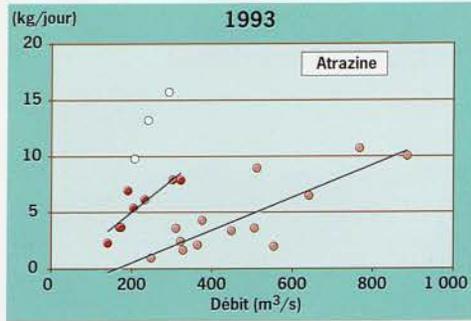
Estimations des flux annuels (kg/an) de l'atrazine (ATR), de la simazine (SIM) et de la dééthylatrazine (DEA).

des apports non négligeables de simazine (entre 400 et 1 600 kg/an) comparés à ceux de l'atrazine (entre 1 200 et 2 800 kg/an). Il est à noter qu'une quantité notable (600 à 1 000 kg/an) de dééthylatrazine (DEA) est transportée dans la baie de Seine. Ceci indique l'intérêt de la prise en compte des produits de dégradation des pesticides dans l'estimation de leurs flux en zones côtières et de leurs bilans massiques. Les flux résiduels considérables de ces herbicides et de la DEA (hors la période d'épandage) annoncent qu'un arrêt total d'usage de l'atrazine, par exemple, n'arrêtera pas aussitôt son apport en Manche ou à d'autres zones côtières (Tronczyński & Moisan, 1996).

#### Prédire les flux des herbicides

Après avoir examiné la relation débit-concentration et calculé les quantités d'herbicides qui entrent dans l'estuaire de la Seine, la relation entre les débits hydriques et les flux est étudiée.

La détermination de la forme des courbes entre le débit moyen journalier (en  $m^3/s$ ) de la Seine et les flux journaliers (en kg/j) des herbicides dissous permet d'établir un modèle statistique de régressions simples et d'estimer les flux journaliers de ces contaminants sur une période annuelle. Les résultats du modèle sont comparés aux mesures de flux



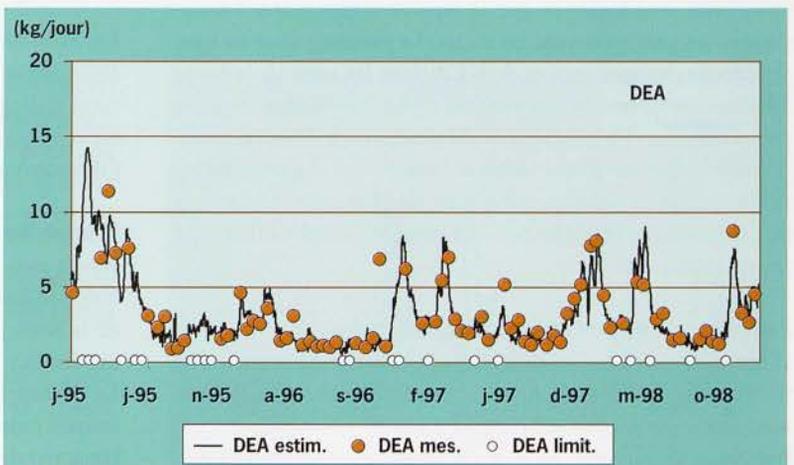
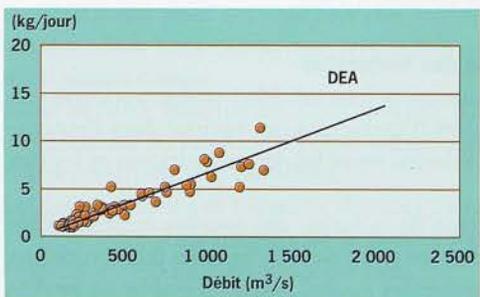
Relations entre les flux journaliers de l'atrazine (kg/jour) et les débits liquides (m<sup>3</sup>/s) en 1993 et 1994. Les couleurs des points différencient les périodes de l'année : épandage (points foncés), hors épandage (points clairs), valeurs exclues de la régression (points blancs). Comparaison des flux mesurés (ATR mes.) et des flux estimés (ATR estim.); épandage (points foncés), hors épandage (points clairs).

instantanés des herbicides, permettant d'évaluer l'erreur, c'est-à-dire l'écart entre les valeurs réellement observées et celles prédites par le modèle.

Les relations débit-flux de l'atrazine varient d'une année à l'autre et l'on différencie nettement les flux liés à de fortes concentrations (période printemps-été) de ceux liés aux faibles concentrations (période automne-hiver). Pour l'année 1993, les régressions linéaires simples décrivent la relation débit-flux, tandis qu'en 1994 ce sont des courbes curvilignes qui dessinent le mieux la dispersion des points. Ces différences, vraisemblablement dues en partie aux variations annuelles des précipitations et de l'épandage sur le bassin versant, introduisent plus d'incertitudes quant aux

prévisions des apports fluviaux d'atrazine dans l'estuaire de la Seine effectuées seulement à partir du débit hydrique.

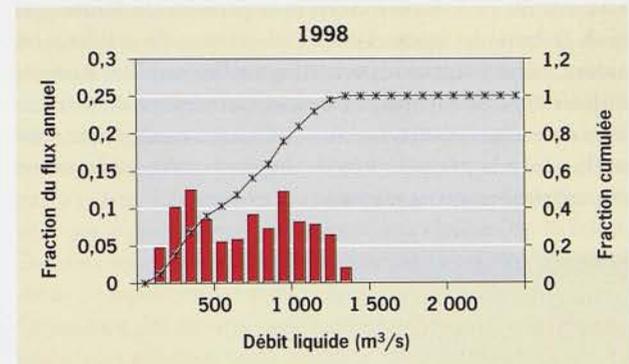
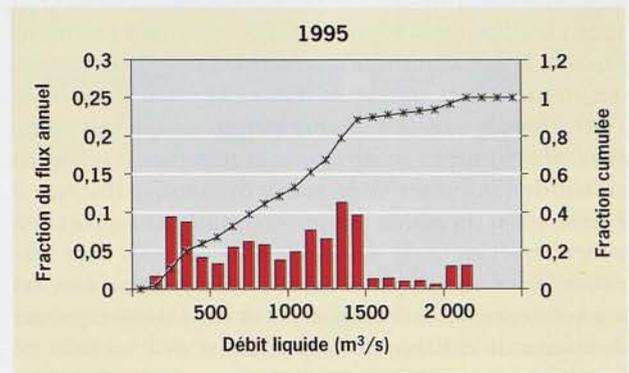
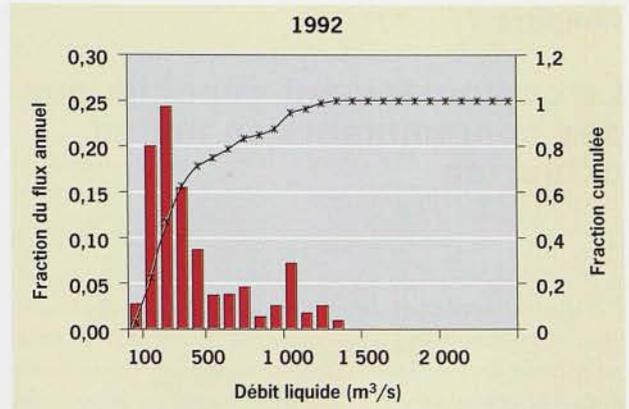
Par contre, il apparaît que les flux de DEA augmentent de façon linéaire avec l'accroissement du débit de la Seine. En effet, pour l'ensemble des mesures, entre 1995 et 1998, les flux journaliers de DEA sont corrélés significativement aux débits. Le débit procure une assez bonne prévision des apports annuels de DEA à l'estuaire. Toutefois, la comparaison entre les résultats des flux mesurés et des flux fournis par l'estimateur de régression révèle que les flux journaliers des herbicides sont sous-estimés par le modèle pour les périodes correspondant à leurs fortes concentrations.



Relations entre les flux journaliers (kg/jour) de DEA et les débits liquides (m<sup>3</sup>/s) de 1995 à 1998. Comparaison des flux mesurés (DEA mes.) et des flux estimés (DEA estim.); points en blancs : valeurs exclues du calcul, mesures au-dessous du seuil de détection.

### Classement des flux

Les flux estimés de l'atrazine ont été classés et cumulés par tranche de débits liquides de cent mètres cubes par seconde. Ce classement permet une représentation des apports et rend plus aisé leur analyse en fonction des régimes hydriques dominants de la Seine. Il facilite aussi l'établissement d'un protocole d'échantillonnage optimal. La répartition des flux classés de l'atrazine montre des différences interannuelles importantes. En 1992, l'essentiel du flux annuel, soit presque 80 % des apports annuels, s'écoule avec les débits faibles et moyens (entre 100 et 500 m<sup>3</sup>/s). En 1995, les débits faibles et moyens transportent seulement 25 % du flux cumulé. Cette année-là, ce sont plutôt des crues entre 500 à 1 500 m<sup>3</sup>/s, qui apparaissent tardivement au mois de mai, qui apportent l'essentiel de l'atrazine à l'estuaire. Finalement, en 1998, on observe une distribution plus égale des flux entre débits faibles et forts. Cette distribution dépend de la répartition du débit de la Seine, des origines des eaux du fleuve et des épisodes de précipitations et d'épandages.



Fractions du flux annuel de l'atrazine calculées par tranche de débits liquides de 100 m<sup>3</sup>/s (histogrammes) et fractions cumulées.

## Chapitre V

# Le comportement géochimique des contaminants en milieu estuarien

L'évaluation prédictive des flux nets de composés chimiques entre le continent et l'océan nécessite l'étude de leur comportement lors de leur transport estuarien. Cette étude demande une stratégie d'échantillonnage qui intègre des contraintes liées au caractère dynamique des estuaires (voir fascicule « Courants, vagues et marées : les mouvements de l'eau »). Pour comprendre la répartition des concentrations des contaminants chimiques dissous et particulaires dans l'estuaire de la Seine, un échantillonnage complet est nécessaire. Il commence au niveau de la référence fluviale, en amont de l'influence de la marée dynamique (barrage à Poses), selon un pas de temps déterminé par rapport aux temps de séjour et de renouvellement des eaux dans l'estuaire ; il se poursuit par la zone de mélange en suivant des masses d'eau grâce à l'enregistrement de la salinité qui sert de traceur du mélange de l'eau douce et de l'eau salée, et finalement en aval, en zone franchement marine (entre les salinités 30 et 35), en traversant le panache du fleuve jusqu'à la baie de Seine. Les prélèvements dans l'estuaire amont, entre Poses et le front salin, en fonction des activités industrielles, portuaires et urbaines, permettent d'identifier les sources des apports internes en contaminants. Cette stratégie a été adoptée pour l'étude du comportement estuarien des contaminants organiques.

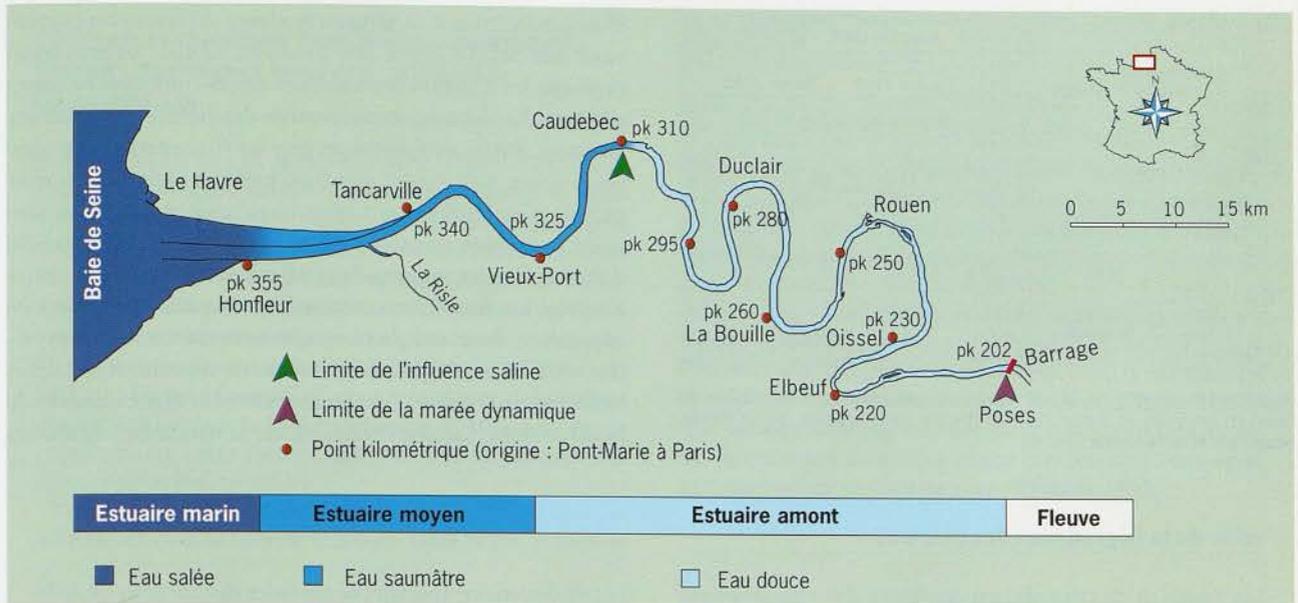
### **Le transport conservatif des herbicides triazines : traceurs transitoires du mélange estuarien**

Les répartitions des concentrations des herbicides dissous le long des axes longitudinaux ont été étudiées dans l'estuaire de la Seine. Les résultats de trois campagnes de prélèvements sont présentés. Ces campagnes ont été réalisées en différentes périodes et pendant des régimes hydriques contrastés : en février 1995, période hors épandage et de forte crue (débits de la Seine entre 2 000 et 2 200 m<sup>3</sup>/s), en juin 1996, période d'épandage et d'étiage (débits de la Seine entre 110 et 204 m<sup>3</sup>/s) et septembre 1997, période après l'épandage et l'étiage (débits de la Seine entre 228 et 268 m<sup>3</sup>/s).

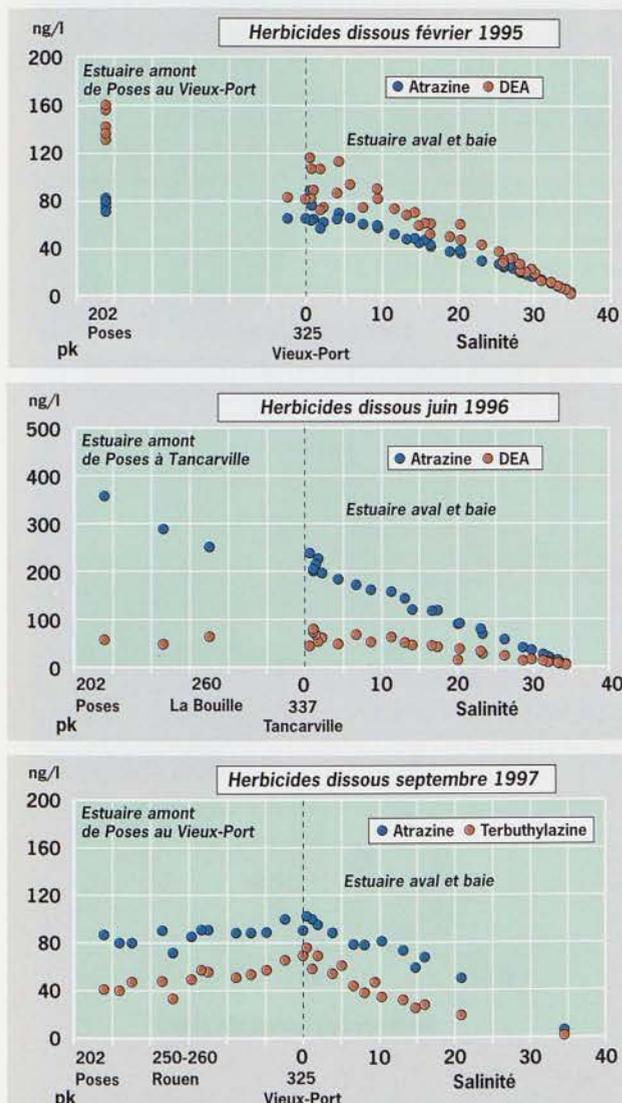
Pour expliquer le comportement des herbicides dissous au cours du mélange estuarien, les répartitions des concentrations sont représentées en fonction de la salinité. Par ailleurs, une bonne sensibilité et une bonne précision de détermination des concentrations des triazines dissoutes et des produits de leur dégradation permettent désormais l'obtention de profils nets des répartitions de concentrations le long des gradients de salinité complets dans l'estuaire de la Seine.



Le N/O *Thalía* devant le pont de Normandie, campagne SEAV-96.



Carte de l'estuaire de la Seine (d'après Guézennec, 1999).

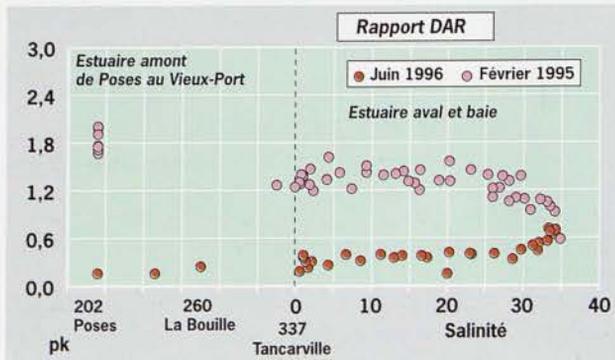


Répartitions des concentrations (ng/l) en herbicides et en DEA dissous en fonction de la distance (points kilométriques pk) et de la salinité (0 à 35).

Les profils estuariens de concentrations de tous les herbicides (atrazine, simazine, terbuthylazine, tebutame) et pour toutes les périodes suivent la salinité de façon inverse : une diminution des concentrations est observée selon une droite dès les premières salinités jusqu'en zones marines (salinité 34 à 34,9). Cette répartition des concentrations en fonction de la salinité indique un comportement conservatif des herbicides au cours de leur transport estuarien. Cela signifie qu'à l'échelle de temps considérée ces contaminants ne subissent aucun phénomène de dégradation ni d'échange avec la phase particulaire. Les sources d'apports internes à l'estuaire ne sont pas significatives par rapport aux charges de la Seine. De plus, les dilutions de DEA et de DIA s'effectuent également de façon conservative.

Cependant, les variations saisonnières des concentrations en herbicides se répercutent de façon manifeste dans les rapports inversés entre l'atrazine et la DEA en février 1995 et en juin 1996. En effet, le rapport DAR (voir p. 20) en amont et dans l'estuaire est supérieur à 1 en février (il y a plus de DEA que d'atrazine) et il est inférieur à 1 en juin (il y a plus d'atrazine que de DEA). L'évolution spatiale du rapport DAR différencie des masses d'eaux dans l'estuaire et la baie.

Si on se rappelle que la DEA provient surtout de la dégradation de l'atrazine, on réalise que ces résultats mettent en jeu un ensemble de processus physiques et biogéochimiques (transfert, transport et transformations). Les données sur la migration et la cinétique de la dégradation de l'atrazine dans les sols suggèrent qu'une remobilisation de la DEA déjà stockée dans les sols, suite à la dégradation progressive de l'atrazine, et son transfert vers le milieu aquatique sont à l'origine de l'augmentation des concentrations de DEA en période de fortes précipitations en hiver (Pereira & Rosstad, 1990; Adams & Thurman, 1991; Mills & Thurman, 1994; Munsch, 1995).



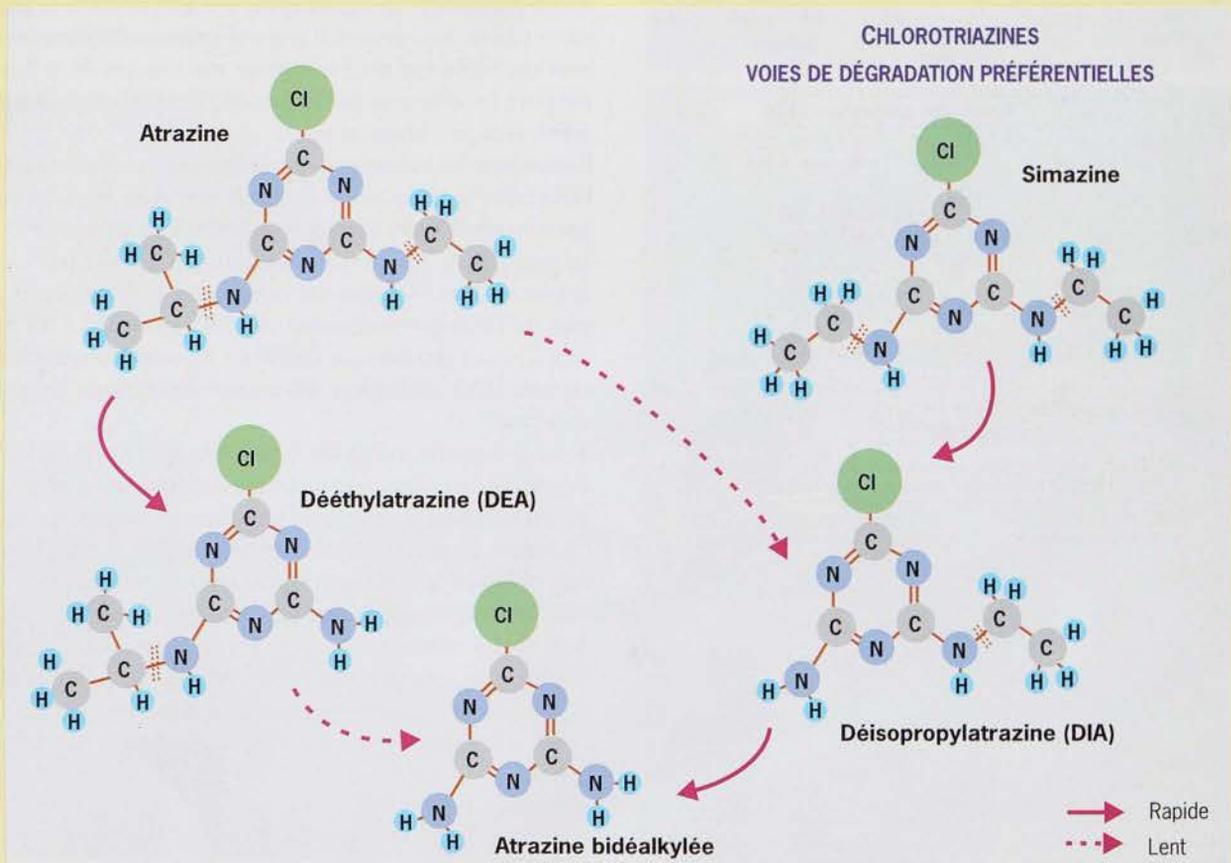
Répartition du rapport DAR (DEA-atrazine ratio) dans l'estuaire et dans la baie de Seine en juin 1996 et février 1995 en fonction de la distance (points kilométriques pk) et de la salinité (0 à 35).

Plus généralement, la mise en évidence du transport conservatif des herbicides et des produits de leur dégradation explique les apports considérables de ces composés en zones côtières. La dilution conservatrice des herbicides dans les estuaires implique également que les flux entrants en zone estuarienne sont égaux aux flux sortants exportés en zone marine. Ces résultats ont pour conséquence des considérations pratiques quant au développement d'une stratégie d'évaluation des apports fluviaux des herbicides en zones côtières. Les flux de ces contaminants agricoles en Manche dépendent donc uniquement des niveaux de leur concentration à Poses, à l'exutoire du bassin versant, et du débit hydrique de la Seine. Ceci peut également être considéré de façon inverse. La détermination de la droite de régression

### Voies de la dégradation des triazines

Les produits de dégradation déalkylés des triazines sont formés dans les sols principalement par l'action des microorganismes (Adams & Thurman, 1991). La dégradation de l'atrazine donne lieu essentiellement à la formation de dééthylatrazine ou DEA. La simazine se dégrade en désisopropylatrazine ou DIA qui elle-même se dégrade rapidement en produit bidéalkylé (Mills & Thurman, 1994). La dégradation rapide de la DIA explique les concentrations plus faibles auxquelles on la trouve dans le milieu. La demi-vie de l'atrazine dans les sols, variable selon leurs caractéristiques physicochimiques, est comprise entre 20 et 385 jours. Dans les eaux de surface et souterraines, la dégradation de l'atrazine est nettement plus lente, sa demi-vie est estimée à plus d'une année.

Les évolutions temporelles et spatiales de l'atrazine et de la DEA dans l'environnement sont représentées par le rapport entre les concentrations de la dééthylatrazine et de l'atrazine. Ce rapport, appelé DAR (dééthylatrazine-atrazine ratio), a été proposé comme un indice géochimique du temps de séjour de l'atrazine dans les sols ou comme un indice des apports récents en atrazine dans les eaux continentales (Pereira & Rostad, 1990; Adams & Thurman, 1991). Le DAR est faible au moment de l'épandage à cause des plus fortes concentrations en atrazine récente dans les eaux; il est plus élevé en dehors de la période d'application en raison de la dégradation progressive de l'atrazine en DEA.



**Les espèces chimiques dissoutes et conservatives, traceurs du mélange estuarien : application du modèle SAM**

Les modèles classiques de Boyle *et al.* (1974) et d'Officer & Lynch (1981), qui calculent à partir de la salinité la dilution et les flux des espèces chimiques dissoutes, démontrent la conservativité des herbicides. Les triazines dissoutes semblent donc être de bons traceurs de mélange, du même type que la salinité, mais avec une source amont qui peut varier en fonction du temps.

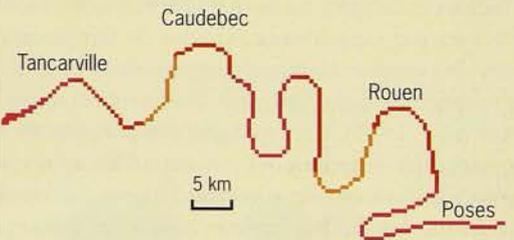
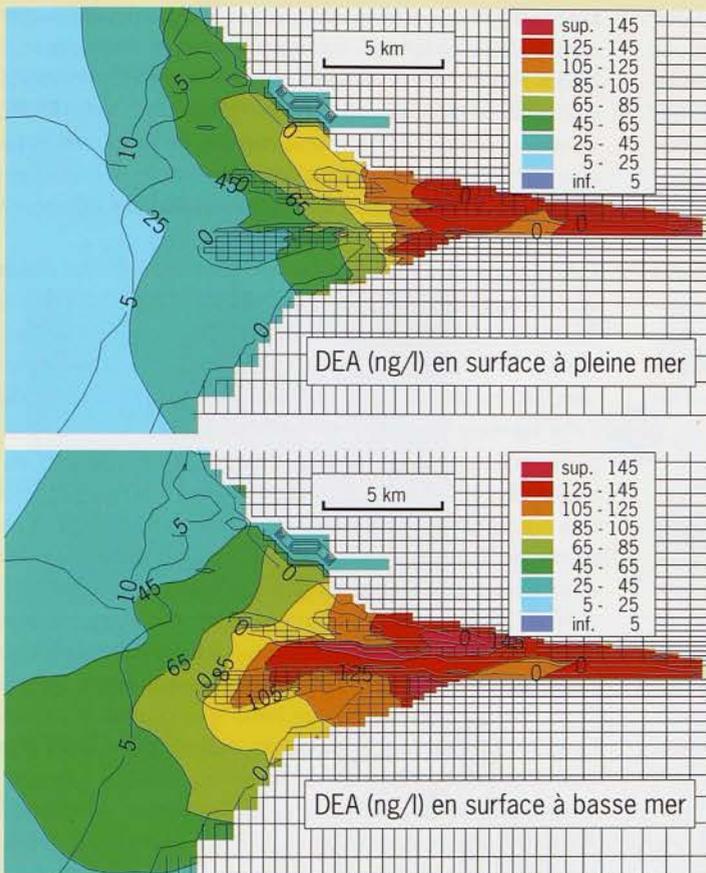
Le modèle de transport et de mélange multivariable SAM (2D ou 3D) peut être utilisé pour reproduire la dispersion des herbicides dans la baie en simulant le transport de ces contaminants entre l'amont et l'aval. Ces simulations ont deux applications possibles :

- l'une pour valider le modèle en comparant les résultats et les mesures dans la zone de mélange. Dans ce cas, le modèle

n'apporte pas d'informations nouvelles sur la connaissance de la dispersion de l'espèce étudiée. Ce sont les mesures qui sont utilisées pour mieux cerner les incertitudes du modèle. Cette utilisation doit être accompagnée d'une bonne connaissance de la variation des flux apportés ;

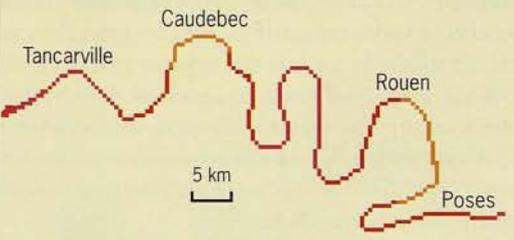
- l'autre pour visualiser et simuler les variations des concentrations dans l'espace et dans le temps.

Pour exemple, la figure représente deux images instantanées de la dispersion horizontale de la DEA en surface dans la baie de Seine orientale calculée par le modèle tridimensionnel de transport SAM-3D à pleine mer (en haut) et à basse mer (en bas), en période de crue en février 1995.



Temps : 3 176,0 h - Débit = 1 835,5

Temps : 3 170,0 h - Débit = 1 881,0



entre les concentrations des herbicides et la salinité dans les eaux de la baie de Seine (salinité 30 à 35) permet, par extrapolation de la droite à la salinité zéro, une estimation de la concentration effective à Poses (Boyle *et al.*, 1974). Cependant, il convient de préciser que les deux flux (net et brut) représentent deux échelles temporelles différentes et que, pour cette raison, leur comparaison directe peut s'avérer délicate. De plus, pour être pleinement représentatifs, les flux bruts devraient être établis en utilisant une concentration pondérée déterminée à Poses avant et pendant la période d'échantillonnage dans l'estuaire et dans la baie.

Par ailleurs, si tous les profils ont des allures générales très semblables, leur examen plus détaillé révèle d'autres renseignements sur la dynamique de la contamination par les herbicides du système fleuve-estuaire-baie de la Seine. Par exemple, on observe, surtout en février 1995, une plus forte variation des concentrations de l'atrazine et de la DEA dans la gamme des salinités inférieures à vingt. Une dispersion des points et écarts aux droites de dilution a également été observée dans les premières salinités en septembre 1997 et, dans une moindre mesure, en juin 1996. Ces écarts ont pour cause les variations temporelles des concentrations en herbicides en amont. La périodicité et l'amplitude de ces variations par rapport aux échelles de temps caractéristiques de l'estuaire (temps de renouvellement et de séjour de l'eau) déterminent l'ampleur des écarts à la droite (Loder & Reichard, 1981). Ceci souligne l'importance de la prise en compte des variations des concentrations au niveau de la référence fluviale de l'estuaire dans l'interprétation du comportement des herbicides au cours du mélange. Ces contraintes peuvent être intégrées dans les modèles de transport de l'estuaire pour simuler la dispersion des herbicides (voir p. 21).

Finalement, en septembre 1997, les prélèvements plus fréquents dans l'estuaire fluvial (entre Poses et Vieux-Port), effectués toujours au cours du jusant, font apparaître des concentrations amont de l'atrazine et de la terbuthylazine inférieures à celles enregistrées dans les premières salinités. Cette distribution signale des apports passés significatifs. En effet, les masses d'eau dans l'estuaire portent une signature chimique qui correspond vraisemblablement à une diminution progressive et importante des concentrations en amont. Cette diminution coïncide avec une variation saisonnière due aux épandages.

#### **Quelques éléments du cycle biogéochimique des PCB**

La dynamique de la contamination du milieu océanique hauturier par les PCB est essentiellement dominée par les apports et les échanges atmosphériques et par leur transfert vertical dans la colonne d'eau et le dépôt final dans les sédiments profonds. En zones côtières, les apports telluriques, la sédimentation et les échanges eau-atmosphère et eau-sédiment contrôlent le devenir biogéochimique des PCB.

Dans les estuaires macrotidaux tels que la Seine, le cycle érosion-dépôt induit par la marée, les zones de mélange et de turbidité maximale, et les activités de dragages jouent, en plus, un rôle important dans ce cycle. Dans chacun de ces réservoirs géochimiques océaniques (zones hauturières, côtières et estuariennes), le maillon biologique participe au cycle des PCB. Étant donné la grande affinité des PCB à être bioaccumulés, le monde vivant peut être perçu comme un réservoir dynamique temporel et également comme un vecteur de transfert dû à l'exploitation des ressources vivantes. L'effort continu de recherche sur le comportement et le devenir biogéochimiques des PCB se justifie par leur persistance dans l'environnement et par la toxicité de nombreux congénères. En effet, malgré la diminution de leur production mondiale depuis vingt ans, les concentrations des PCB dans l'environnement restent élevées et atteignent souvent des niveaux toxiques pour les organismes marins et parfois inadmissibles pour les consommateurs (Bernes, 1998). Cette contamination a désormais un caractère global par son ampleur géographique ainsi que par la contamination généralisée de la biosphère, incluant l'homme. Cependant, les bilans précis des émissions et des dépôts et l'importance des processus biogéochimiques respectifs dans le cycle des PCB ne sont que fragmentairement connus. Le problème se pose aussi actuellement en terme de connaissance des teneurs en PCB dans le biote, à savoir si elles continuent à baisser ou sont à l'état d'équilibre.

L'Amérique du Nord et l'Europe sont considérées comme deux sources dominantes de PCB à l'échelle globale. L'océan Atlantique Nord est supposé être leur principal réceptacle (voir p. 24). Tanabe (1985), dans une première approximation, estime en effet que, sur quelque 374 000 t émises dans l'environnement, 98 % se trouvent dans l'océan mondial principalement dans l'eau de mer (62 %) et dans les sédiments côtiers (35 %). Il est actuellement difficile d'accorder une signification réaliste à ces estimations. Le bilan plus récent de l'hémisphère nord propose une répartition différente : pour deux congénères individuels, CB28 et CB153, environ 80 % restent toujours dans les sols. Apparemment, ces stocks continueront à diffuser et à s'épuiser très longuement (pendant quelques décennies, sans nouveaux apports). Il ne faut pas perdre de vue aussi que ce sont les sources locales, continentales, urbaines et industrielles de PCB qui contribuent en définitive de façon importante à la contamination globale. Il s'avère donc important de mieux les identifier et les quantifier. L'estimation précise des flux océaniques de PCB représente toujours un challenge pour les recherches marines. En fait, le dosage fiable de congénères de PCB dans l'eau de mer reste un défi analytique considérable et les méthodes d'estimation des flux océaniques à grande échelle nécessitent des développements méthodologiques (traceurs géochimiques radioactifs naturels et anthropiques) et des moyens d'investigation importants.

**PCB : des contaminants toxiques persistants et bioaccumulables**

Les polychlorobiphényles existent sous la forme de mélanges de congénères (209 au total) constitués de deux cycles phényles substitués par un à dix atomes de chlore. Grâce à leurs propriétés physicochimiques (inertie chimique, inflammabilité, constante diélectrique élevée), ils sont utilisés dans diverses applications industrielles. Ainsi, on les retrouve essentiellement dans les transformateurs et condensateurs électriques, mais aussi dans les fluides caloporteurs, en tant qu'additifs aux peintures, ou encore dans les plastiques. Bien que leur production soit aujourd'hui stoppée dans la plupart des pays, ces composés résistants à la dégradation sont encore actuellement présents dans notre environnement à des concentrations élevées et représentent un groupe de contaminants bioaccumulables toujours très préoccupants. Les émissions annuelles en PCB en Europe (cinq pays) sont évaluées à environ 77 t pour l'année 1990, la France contribuant à 26 % de ces émissions.

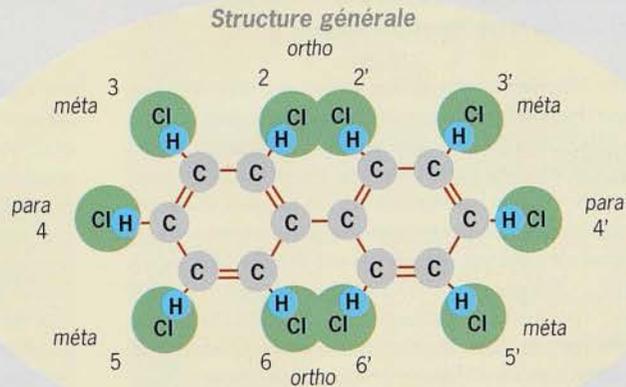
Le nombre et la position des atomes de chlore déterminent les propriétés physicochimiques et la toxicité des différents congénères vis-à-vis des organismes. Cette toxicité exprimée en équivalent dioxine varie de plus d'un facteur 1 000 entre

deux congénères possédant un même nombre d'atome(s) de chlore mais occupant différentes positions. Ainsi, les congénères ne possédant pas d'atome de chlore en position ortho (c'est-à-dire en position 2, 2', 6 ou 6') adoptent une configuration plane (exemple du CB126) : ils présentent alors une similarité de structure avec celle des dioxines et sont par conséquent plus toxiques que ceux bisubstitués en position ortho. L'encombrement stérique des atomes de chlore entraîne en effet la rotation d'un des cycles phényles comme indiqué pour le CB138. L'encombrement entraîné par cette rotation présente un facteur limitant à la diffusion passive au travers des membranes biologiques, inhibant ainsi la toxicité de la molécule.

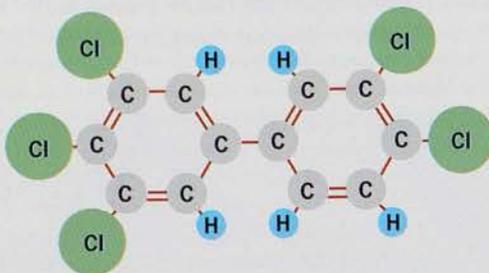
La toxicité des PCB, exprimée en  $\Sigma$ TEQ, en réalité peut s'avérer plus importante dans l'environnement que celle des dioxines car, même si leurs TEFs sont plus faibles, les concentrations des chlorobiphényles sont généralement beaucoup plus fortes. L'équivalence à la dioxine ( $\Sigma$ TEQ) s'exprime ainsi :

$\Sigma$ TEQ = TEF (facteur d'équivalent toxique d'un congénère) multiplié par la concentration d'un congénère.

**POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB) :  
209 CONGÉNÈRES**

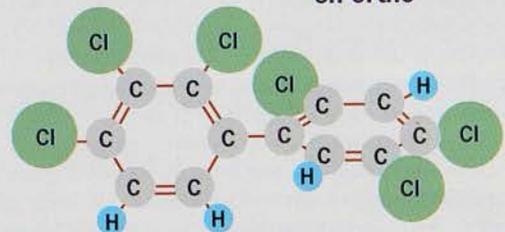


**Composé planaire  
non substitué en ortho**

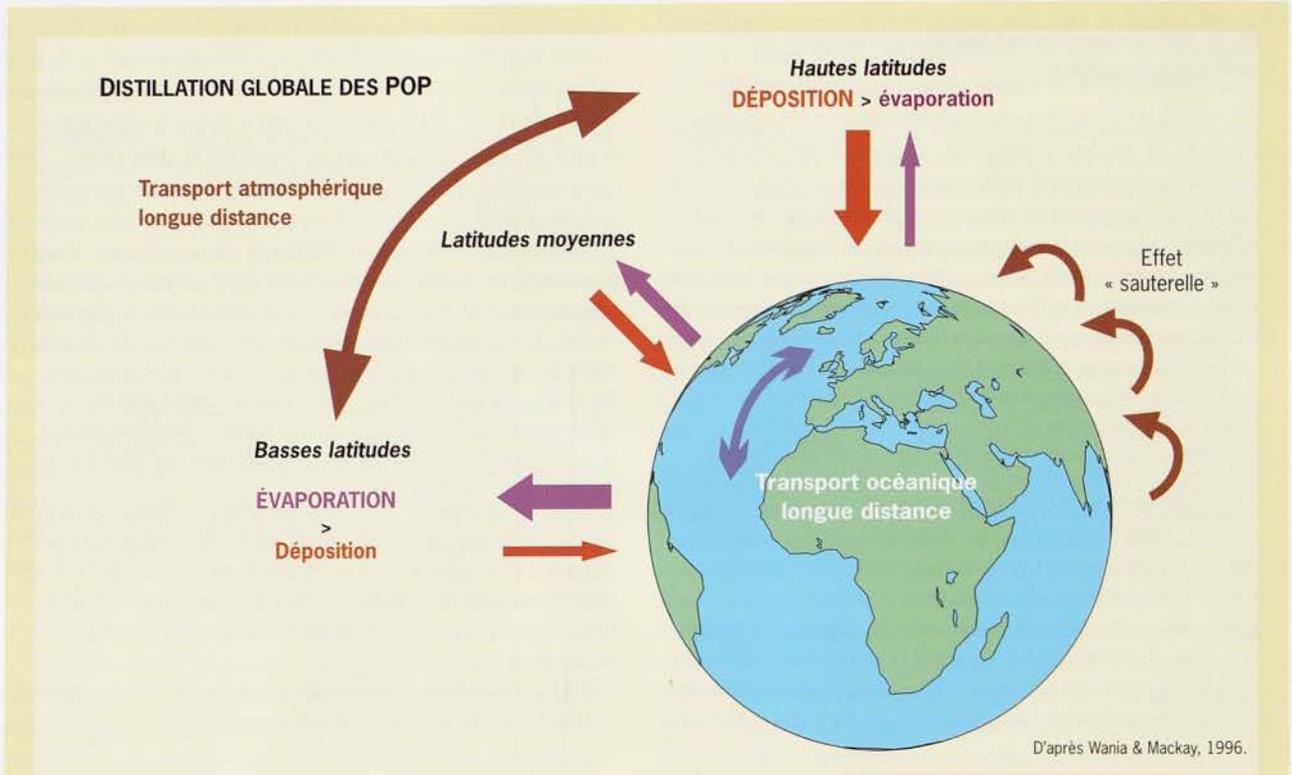


3,3',4,4',5 - pentachlorobiphényle  
(CB126)

**Composé bisubstitué  
en ortho**



2,2',3,4,4',5' - hexachlorobiphényle  
(CB138)



### « La règle du mur froid » - ou la contamination par les polluants organiques persistants (POP)

Déjà en 1974, pour expliquer les concentrations relativement fortes des pesticides organochlorés dans les organismes circumpolaires, Rappe (1974) a avancé l'hypothèse que ces composés utilisés dans les climats chauds et tempérés peuvent s'évaporer et être transportés sur de longues distances vers les zones froides où ils se « condensent » en rencontrant des masses d'air froid appelées le « mur froid » (en anglais « cold wall »). Goldberg (1975) a proposé le terme « global distillation » pour décrire le transfert du DDT des continents à l'océan *via* l'atmosphère. Les résultats obtenus pendant plus de deux décennies de recherche révèlent maintenant d'une manière incontestable une distribution et une contamination ubiquistes des écosystèmes océaniques et terrestres, incluant des populations humaines, par des composés organochlorés (notamment par les PCB et par les pesticides comme le HCB, le DDT et le lindane et ses isomères). Par ailleurs, les niveaux des concentrations de certains composés organiques persistants (HCB,  $\alpha$ -HCH, PCB faiblement chlorés) déterminés plus récemment dans des régions polaires apparaissent étonnamment élevés (Simonich & Hites, 1995). Notamment, les poissons, les mammifères marins et, en conséquence, leurs grands consommateurs, les populations locales se révèlent parfois fortement contaminés (Bernes, 1998). Il semble donc que les hypothèses et les intuitions scientifiques de Rappe et de Goldberg aient été justes mais ceci signifie-

t-il également que certains de ces contaminants sont plus facilement transportés vers les zones polaires ? Comment explique-t-on aujourd'hui cette contamination des zones reculées et éloignées des sources de la pollution ? Wania & Mackay (1996), dans un récent article, proposent un schéma général et résument les processus impliqués dans le transport et la distribution globale des contaminants organiques persistants. Ils considèrent que la volatilité (pression de vapeur) et la solubilité, qui dépendent de la température, sont deux des principales propriétés des POP impliquées dans leur tendance à être transportés et déposés dans les régions climatiques plus froides. En fait, ces composés pourraient être évaporés, transportés et déposés le long de gradients latitudinaux, altitudinaux et climatiques en fonction de la température de l'air, de leur volatilité et de leur persistance à la dégradation photochimique. Ceci devrait conduire effectivement à un fractionnement global des composés en fonction de leur volatilité et, dans les régions tempérées, à leur migration saisonnière par bonds relativement courts et généralement orientés vers les zones plus froides (effet « sauterelle »). Ces hypothèses impliquent également que les zones contaminées peuvent être des sources et des réservoirs de contaminants longtemps après l'arrêt total de leurs rejets ou de leur utilisation.

## L'estuaire de la Seine : un estuaire fortement contaminé par les PCB

La contamination importante de l'estuaire et de la baie de Seine a été reconnue par des travaux du réseau national d'observation (rapport interne ISTPM, 1980). Depuis, de nombreux autres travaux démontrent et confirment cette contamination aussi bien dans le système côtier qu'en amont sur le bassin versant de la Seine (Abarnou, 1988; Chevreuil *et al.*, 1988). Des évaluations des apports en chlorobiphényles ont aussi été entreprises à partir de ces travaux (Abarnou, 1988; Marchand *et al.*, 1990) et plus récemment par Cossa *et al.*, (1994). Les estimations varient entre 62 et 212 kg/an pour la somme des congénères mesurés ou entre 200 et 355 kg/an pour les mesures globales (exprimées en équivalent arochlor). Ces travaux s'accompagnent d'un progrès dans les techniques analytiques mais font également apparaître des lacunes toujours existantes dans les programmes de suivi et de surveillance.

La compréhension de la dynamique de la contamination de la Seine par les PCB reste encore fragmentaire. Ceci pose des problèmes quant aux prévisions des évolutions temporelle et spatiale de cette contamination. Des besoins se font ressentir dans la description quantitative des processus qui régissent le comportement des chlorobiphényles individuels dans l'estuaire. L'identification des principales sources de la contamination par les PCB est aussi nécessaire.

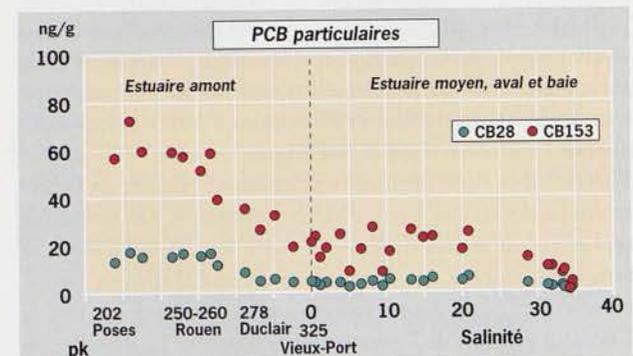
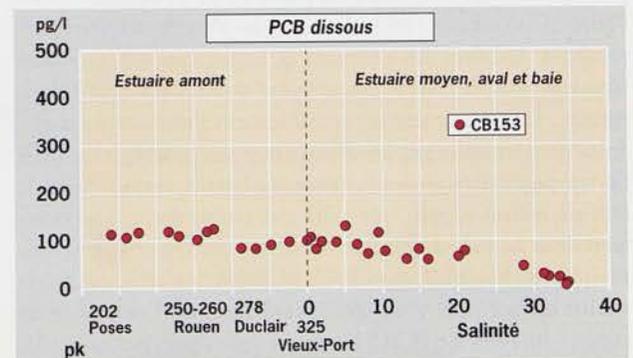
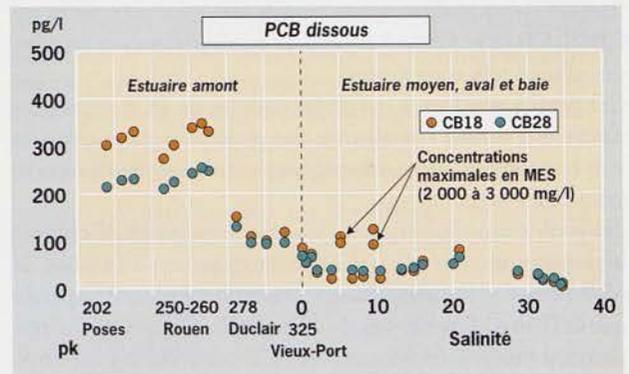
### Les PCB en solution et associés aux MES : équilibres complexes

Le comportement géochimique des congénères de chlorobiphényles dans l'estuaire de la Seine est abordé en étudiant leur distribution entre les phases liquide et solide le long de gradients de salinité complets. Les échanges, souvent perçus comme des distributions à l'état d'équilibre entre l'eau, les MES et les sédiments, sont déterminants quant à la dynamique environnementale des PCB dans les estuaires macrotidaux à forts gradients de paramètres physicochimiques et de MES (pour mieux comprendre les gradients dans l'estuaire de la Seine, voir fascicules « Courants, vagues et marées : les mouvements de l'eau » et « Matériaux fins : le cheminement des particules en suspension »). Les composés,

selon qu'ils sont en solution ou associés aux matières en suspension, ont généralement des comportements et des devenirs biogéochimiques très différents. Cette distribution entre le dissous et le particulaire détermine de plus les voies d'exposition et le taux d'assimilation des substances toxiques.

La reconnaissance des mécanismes et la description quantitative des processus de la sorption et de la désorption (voir p. 27) qui régissent la distribution des contaminants entre l'eau et les MES sont centrales dans la recherche environnementale. Ces processus sont en effet intensément étudiés et alimentent un débat scientifique animé.

Les répartitions des concentrations des chlorobiphényles dissous et particulaires ont été étudiées le long de l'estuaire de la Seine en juin 1996 et septembre 1997. Pour la première fois, à notre connaissance, des profils de salinité complets de concentrations en CB dissous ont été déterminés dans cet estuaire. Pour examiner les profils de répartition des concentrations en chlorobiphényles dissous et particulaires,



Répartitions des concentrations en chlorobiphényles dissous (CB18, CB28, CB153) et particulaires (CB28, CB153) en septembre 1997 en fonction de la distance (points kilométriques pk) et de la salinité (0 à 35).



Prélèvement de sédiment sur le N/O Thalia, campagne SEAV-96.



Rejet industriel dans l'estuaire de la Seine.

on choisit trois chlorobiphényles dont les propriétés physicochimiques (solubilité dans l'eau, coefficient de partage octanol-eau Kow) sont très différentes : les CB18 et CB28 (deux trichlorobiphényles, notation Iupac) et le CB153 (hexachlorobiphényle). Les profils des concentrations en CB18, CB28 et CB153 dissous et particulaires ont en effet des allures très contrastées.

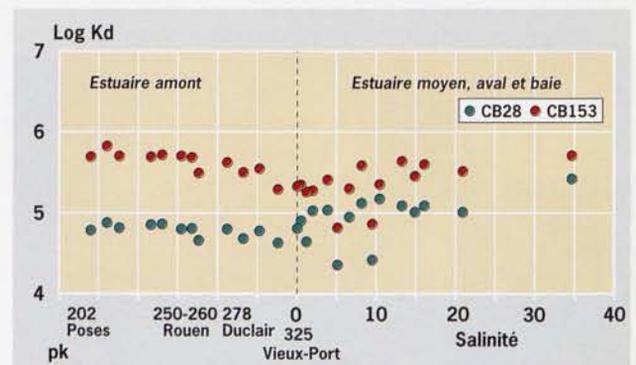
Ces profils révèlent à la fois les sources de PCB dans l'estuaire et l'action simultanée des processus physiques de leur transport et biogéochimiques de leur distribution entre l'eau et les MES.

Les profils montrent que les sources principales de chlorobiphényles dissous et particulaires sont situées à l'amont, là où les concentrations sont nettement plus fortes. Il apparaît que le fleuve alimente l'estuaire en PCB. Ceci confirme nos observations précédentes sur les PCB particulaires apportés par la Seine lors de crues en mars 1997 et en juin 1996 (Tronczyński *et al.*, 1998). En effet, les flux de matériel particulaire pendant les crues de la Seine, qui représentent souvent plus de 50 % des apports solides annuels (Guézennec, 1999), alimentent sensiblement l'estuaire en particules contaminées par les PCB. De plus, la teneur en PCB de ces particules en provenance du bassin versant semble être de même niveau que celle des particules qui se trouvent dans la zone du bouchon vaseux. Les apports des crues maintiennent ainsi les stocks de PCB particulaires dans l'estuaire moyen. Ces résultats n'excluent pas l'existence de sources internes de PCB à l'estuaire telles que, par exemple, celles signalées dans le rapport de 1991 par la cellule antipollution du service de la navigation de la Seine. Nous avons en effet également remarqué que les concentrations en PCB sont ponctuellement plus élevées dans la zone urbaine rouennaise en septembre 1997 et en juin 1996, ce qui indiquerait l'existence d'apports d'origine urbaine.

Plus de 90 % des chlorobiphényles dans l'estuaire de la Seine sont associés aux particules en suspension. On remarque cependant de nettes différences entre les CB faiblement et fortement chlorés. Les concentrations en CB dissous faiblement chlorés sont deux à trois fois plus élevées que celles de CB153 à l'amont de l'estuaire entre Poses et La Bouille (pk 202 à 260). Cette différence s'efface en zone de mélange et dans la baie. Inversement, les concentrations du CB153 par-

ticulaire sont plus de trois fois plus fortes que celles du CB28 particulaire dans la même partie amont de l'estuaire et cette différence se maintient à peu près en aval et dans la baie. Les différences de propriétés entre les chlorobiphényles se répercutent ainsi dans la distribution relative de leurs concentrations. Par ailleurs, les concentrations en CB dissous faiblement chloré dans l'estuaire amont, entre Poses et La Bouille (de 100 à 350 pg/l), sont nettement plus fortes que celles observées dans la zone de mélange et dans la baie (de 1 à 80 pg/l, à l'exception de deux points sur lesquels on reviendra plus tard), tandis que celles du CB153 dissous varient relativement peu jusqu'à la salinité 20 (de 100 à 125 et de 60 à 100 pg/l pour les parties amont et aval respectivement). Par contre, le profil du CB153 particulaire montre une chute de concentration entre la même zone amont et la zone de mélange. Comment explique-t-on des répartitions de concentrations aussi différentes d'un composé à l'autre ? Si on se rappelle les profils des herbicides dissous déterminés en septembre 1997 dans les mêmes échantillons et donc dans les mêmes conditions de l'estuaire, on constate que, dans la zone de mélange, les chlorobiphényles dissous n'obéissent pas à la même dilution que les herbicides. En effet, la répartition des concentrations de chlorobiphényles dissous suit, de manière générale, celle des composés associés aux particules : ce serait donc ces derniers qui réguleraient les concentrations des chlorobiphényles dissous. Cet équilibre est habituellement exprimé par le coefficient de distribution Kd, rapport des concentrations entre les espèces chimiques particulières et dissoutes (voir p. 28). Les déplacements de l'équilibre, dans l'un ou l'autre sens, sous l'influence par exemple d'un changement de température, de salinité ou de concentrations en MES, se traduisent en variations de Kd. Dans un estuaire à forts gradients physicochimiques, on peut donc s'attendre à observer des variations de l'équilibre de la distribution des espèces chimiques entre les phases particulaire et liquide. Les log Kd de deux chlorobiphényles, CB28 et CB153, ont été calculés et sont présentés le long du gradient de salinité complet.

Cet exemple montre que les Kd dans la zone amont de l'estuaire varient peu et ce malgré d'assez fortes variations des concentrations ; par contre, dans la zone turbide et de mélange, cette variation du Kd est beaucoup plus forte pour



Répartition du coefficient de distribution log Kd (logarithme du rapport entre les concentrations des espèces dissoutes et particulières) des chlorobiphényles (CB28, CB153) en fonction de la distance (points kilométriques pk) et de la salinité (0 à 35).

une plus faible variation des concentrations. Ces observations peuvent être nuancées davantage par l'examen des résultats obtenus lors d'un cycle de marée dans la zone de turbidité maximale. Les concentrations maximales en chlorobiphényles dissous ont été déterminées sur deux points caractérisés également par des concentrations maximales en MES (fig. p. 25). Les fortes concentrations en CB dissous n'ont pas été suivies par une augmentation équivalente des concentrations en CB particulaires et les  $K_d$  pour ces deux points ont été les plus faibles. Ce deuxième exemple montre que la variabilité des équilibres chimiques des chlorobiphényles dans cette partie de l'estuaire peut être importante,

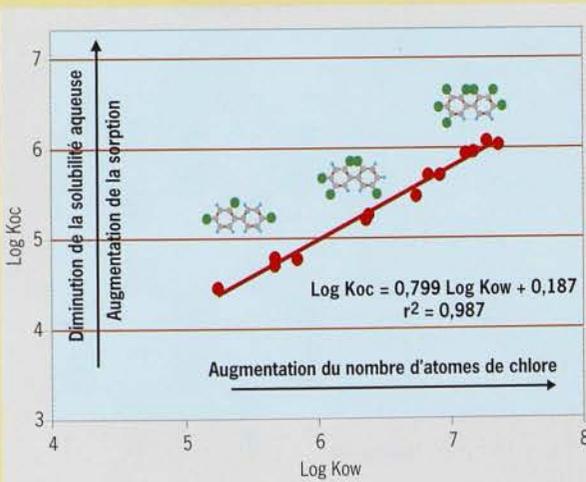
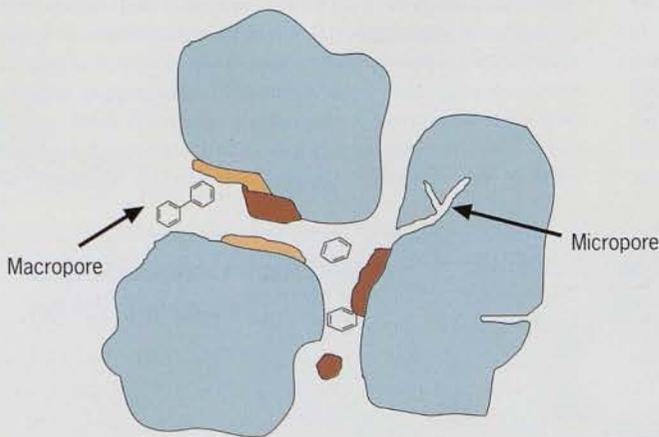
soumise par exemple aux cycles érosion-dépôt induits par la marée. On devrait dans ce cas-là également prendre en compte la remobilisation des PCB dissous ou colloïdaux avec les eaux interstitielles provoquée à chaque marée. Ces exemples illustrent le caractère complexe des processus d'échange et de distribution des chlorobiphényles dissous et particulaires dans le système estuarien de la Seine. Le nombre de données reste encore relativement limité. Une meilleure caractérisation de la matière organique semble être nécessaire pour mieux comprendre son rôle dans le cycle des PCB dans l'estuaire. Les échanges et les apports atmosphériques devraient également être étudiés.

### Sorption et désorption des contaminants organiques hydrophobes et neutres à l'interface eau - matériel particulaire

Les processus réversibles de sorption et désorption des contaminants organiques régissent leurs échanges entre l'eau et le matériel particulaire. Ces échanges tentent d'établir les concentrations à l'équilibre thermodynamique pour les composés dans chaque phase : liquide et particulaire. Pour les composés hydrophobes et neutres (composés apolaires tels que PCB, HAP et nombreux pesticides par exemple), on considère que la matière organique associée au matériel par-

ticulaire domine les processus de sorption-désorption. Dans l'étape de la sorption des composés organiques, deux phénomènes peuvent intervenir : leur absorption et leur adsorption. Dans le premier cas, l'absorption, les composés pénètrent à l'intérieur du sorbant (en l'occurrence de la matière organique) et ce partage dépend de la masse ou du volume du sorbant, tandis que, dans le second cas, l'adsorption s'effectue à l'interface et dépend de la surface du sorbant.

#### MÉCANISMES DE SORPTION



Cette distinction est importante car l'efficacité de la sorption dans les deux cas doit être considérée par rapport à deux paramètres du matériel particulaire très différents : sa masse ou sa surface. Pour évaluer les processus de la sorption, on étudie la relation entre les concentrations à l'équilibre dans les deux phases liquide et solide. Cette relation peut être exprimée sous la forme d'isotherme de Freundlich ( $C_s = KC_w^n$ ). L'étude des cinétiques des processus de la sorption et de la désorption apporte d'autres renseignements sur les mécanismes en jeu. En général, on considère que l'absorption des composés chimiques par la matière organique particulaire obéit au partage linéaire ( $n = 1$ ) et l'adsorption montre des courbes non linéaires. Les cinétiques rapides (de l'ordre de quelques minutes à plusieurs jours) sont attribuées à l'absorption par la matière organique naturelle amorphe alors que les cinétiques lentes sont plutôt imputées

à l'absorption dans la matière organique condensée et aux phénomènes d'adsorption dans les micropores et macropores du matériel particulaire. Les forces faibles (forces de Van der Waals) interviennent généralement dans les interactions entre les composés organiques hydrophobes neutres et la matière organique. Ceci signifie également que ces interactions ont un caractère non spécifique et non compétitif (Pignatello & Xing, 1996).

En pratique, la distribution des contaminants organiques non polaires et hydrophobes entre l'eau et les particules est considérée comme le partage avec la matière organique particulaire. Dans ce cas, on dit également que la matière organique agit comme un solvant pour les composés organiques. Le coefficient de distribution  $K_d$  est ainsi normalisé par rapport à la fraction de la matière organique du matériel particulaire (généralement le carbone organique particulaire COP). Le  $K_{oc}$ , coefficient de la distribution eau-carbone organique particulaire, peut être directement comparé aux propriétés connues des composés chimiques telles que, par exemple, leur solubilité dans l'eau ou le coefficient de par-

tage octanol-eau, le  $K_{ow}$ . On obtient ainsi une estimation de grandeur du  $K_{oc}$  pour différentes classes de composés et différents sorbants. Un exemple est présenté pour les 14 congénères des chlorobiphényles et les particules de l'estuaire amont de la Seine. Les  $K_{oc}$  obtenus *in situ* par les mesures des concentrations des chlorobiphényles dissous et particulaires montrent une droite de régression linéaire en fonction du  $K_{ow}$  de chaque congénère. La pente de cette relation exprime l'affinité relative de la matière organique particulaire de l'estuaire et de l'octanol pour les chlorobiphényles.

Il faut également rappeler que les sorbants naturels, appelés les géosorbants (sédiments, sols, particules, aérosols), ainsi que la matière organique associée ont un caractère fortement hétérogène aussi bien du point de vue de leurs compositions et structures physiques que de leur taille (Luthy *et al.*, 1997). Ceci confère aux matériels particulaires une réactivité variée à la sorption des contaminants organiques non polaires. En effet, on doit considérer que divers mécanismes de la sorption et de la désorption interviennent simultanément.

## Chapitre VI

# Les hydrocarbures aromatiques polycycliques : traceurs des origines de la contamination

Les HAP sont présents de façon ubiquiste dans l'environnement marin (voir ci-dessous). Les processus de combustion d'origine anthropique (production d'énergie à base de combustibles fossiles) ou naturelle (feux de forêts) et les produits pétroliers constituent des sources de HAP dans l'environnement. Même si, dans la série des HAP, certains composés ont également pour origines des processus naturels de la diagenèse précoce ou de la biosynthèse, on considère aujourd'hui que la majorité des HAP dans l'environnement provient des sources anthropiques. La multiplicité de ces processus de production conduit à la présence dans le milieu d'un mélange de composés qu'il est alors complexe de tracer pour remonter aux origines de la contamination. Il en est de même pour la détermination des sources locales dont les signaux se superposent.

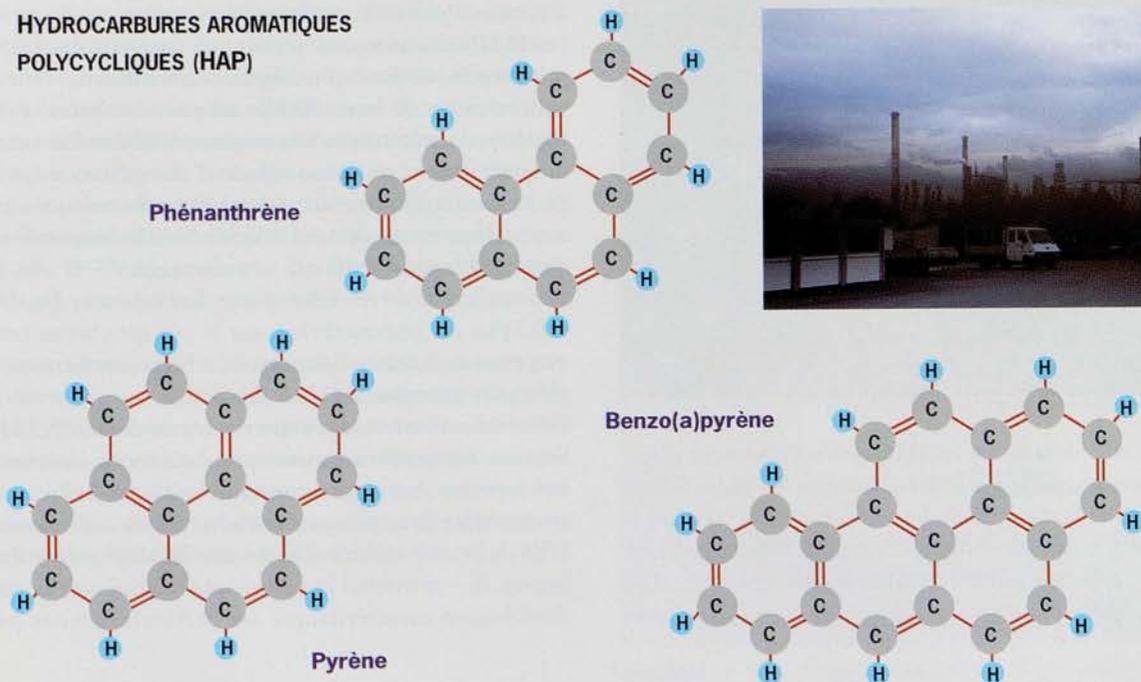
L'utilisation de marqueurs géochimiques caractéristiques permet, par comparaison avec des références connues, de déterminer les origines de la contamination (Saliot *et al.*, 1988; Bouloubassi & Saliot, 1991). Ces marqueurs permettent, en première approche, de distinguer de manière qualitative les composés ayant des origines pétrolières de ceux issus de processus de combustion. Les processus de production des HAP, parce qu'ils s'effectuent à différentes températures, génèrent en effet des composés présentant des structures chimiques qui diffèrent par leur niveau d'aromaticité et leur degré de substitution. Ces différences permettent de définir des empreintes caractéristiques qui constituent des signatures chimiques des origines de la contamination.

### HAP : composés mutagènes et carcinogènes reconnus

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) regroupent un ensemble de composés contenant au moins deux cycles. Ces composés sont formés lors de divers processus de combustion de la matière organique (production d'énergie à partir de combustibles fossiles, industries métallurgiques, trafic automobile) et sont contenus dans les produits d'origine pétrolière. Contrairement à une majorité des contaminants organiques présents dans l'environnement qui ont une origine exclusivement anthro-

pique, les HAP existent à l'état naturel. On estime à environ 15 000 t les émissions totales de HAP à l'atmosphère en Europe pour l'année 1990, la combustion de fuels fossiles et produits utilisés pour la préservation du bois comptant pour plus de 70 % de ces émissions. Leurs concentrations dans l'environnement peuvent atteindre des niveaux très élevés en particulier à proximité des sources. Certains HAP, comme le benzo(a)pyrène, sont reconnus comme étant mutagènes et cancérigènes.

#### HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

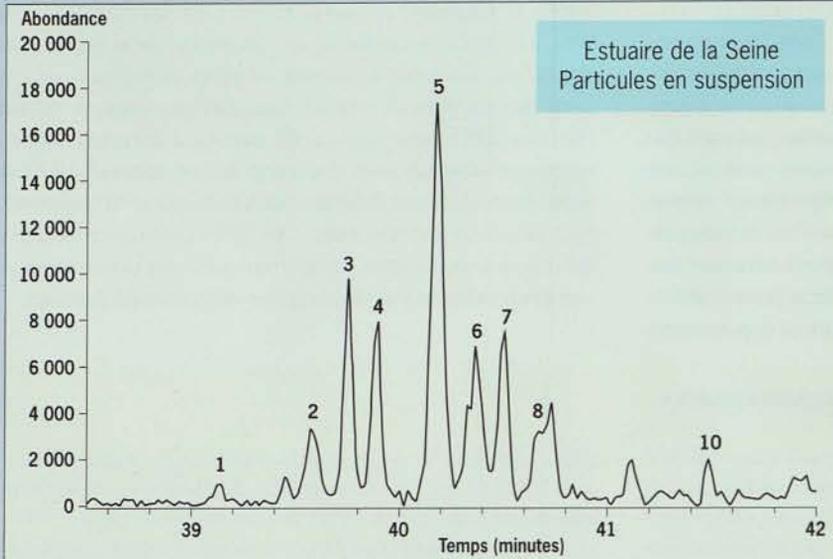
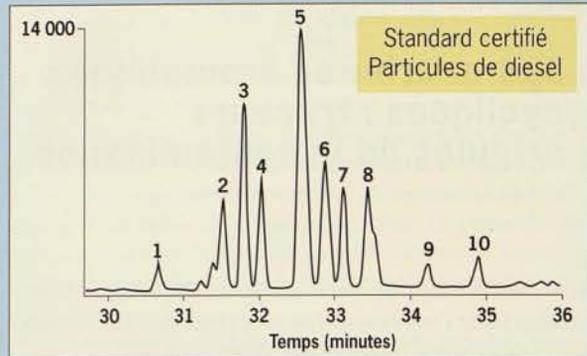


Hydrocarbures aromatiques polycycliques

IDENTIFICATION DES EMPREINTES

par spectrométrie de masse  
en mode scrutation d'ion sélectionné

$m/z = 206$



Alkyphénanthrènes

- 1 3-éthylphénanthrène
- 2 2- et 9- éthylphénanthrènes et 3,6- diméthylphénanthrène
- 3 2,6- diméthylphénanthrène
- 4 2,7- diméthylphénanthrène
- 5 1,3-, 2,10-, 3,9-, et 3,10- diméthylphénanthrènes
- 6 1,6- et 2,9- diméthylphénanthrènes
- 7 1,7- diméthylphénanthrène
- 8 2,3- diméthylphénanthrène
- 9 1,9- et 4,9- diméthylphénanthrènes
- 10 1,8- diméthylphénanthrène

Identification des empreintes des émissions de particules de diesel.



Dans l'estuaire de la Seine, les HAP quantitativement majoritaires dans les particules et les sédiments des zones amont et moyenne de l'estuaire sont des composés tétracycliques et pentacycliques de masses moléculaires 202 (fluoranthène et pyrène) et 252 (benzofluoranthènes et benzopyrènes). Ces composés non substitués de haut poids moléculaire sont

émis au cours de processus de combustion à hautes températures comme ceux se produisant lors de la production d'énergie à partir de combustibles fossiles.

Les HAP dissous se caractérisent au contraire par la prédominance de composés plus légers (naphtalène, fluorène, phénanthrène) et de leurs dérivés alkylés (méthylés et diméthylés) qui caractérisent une origine pétrolière. Par exemple, un prélèvement réalisé au niveau d'une raffinerie (pk 331) de l'estuaire montre une empreinte très marquée par le naphtalène et ses dérivés alkylés (méthylnaphtalènes et diméthylnaphtalènes) qui représentent 75 % des HAP totaux dissous de cet échantillon. Les rapports des dérivés méthylés du phénanthrène sur le phénanthrène sont en moyenne de 2,6 dans l'estuaire de la Seine, confirmant l'origine pétrogénique des HAP dissous.

Grâce à l'utilisation de la spectrométrie de masse, l'identification des marqueurs spécifiques de la contamination peut être très fine. Les empreintes spécifiques des hydrocarbures aromatiques polycycliques ont ainsi été identifiées dans les MES de la zone turbide. On montre les alkyphénanthrènes (mono, di, tri-méthyl et phényl-phénanthrènes) ayant une distribution caractéristique des particules émises par les

moteurs Diesel. Une comparaison avec un étalon certifié confirme la présence de composés caractéristiques des résidus de diesel. Ceci révèle donc des contaminations d'origine urbaine (eaux de lessivage des rues, combustion incomplète de fuel, gaz et particules d'échappement, etc.). Une évaluation de la contribution relative de ces sources dans l'ensemble de l'estuaire requiert l'utilisation d'autres indices géochimiques ainsi qu'une stratégie d'échantillonnage permettant une identification des principales sources.

### L'identification des sources internes en HAP dans l'estuaire

Si les origines de la contamination par les HAP sont déterminées grâce à l'utilisation de marqueurs spécifiques, les sources locales sont identifiées grâce à la réalisation d'un échantillonnage effectué dans les différents secteurs de l'estuaire, incluant ceux placés sous l'influence des zones urbaines, portuaires et industrielles. Les apports en provenance de l'amont sont quant à eux déterminés au niveau de la référence fluviale à Poses. Les figures montrent les concentrations particulières en contaminants relevées au cours de différentes campagnes de prélèvements dans les différentes zones de l'estuaire.

Les concentrations en HAP des particules y sont exprimées en masse de contaminant par unité de masse en poids sec des particules (ng/g) et par unité de volume d'eau (ng/l). Ces valeurs donnent la richesse des particules en contaminants et le contenu total en contaminants particulaires dans la masse d'eau qui est principalement fonction de la concentration en particules dans l'eau.

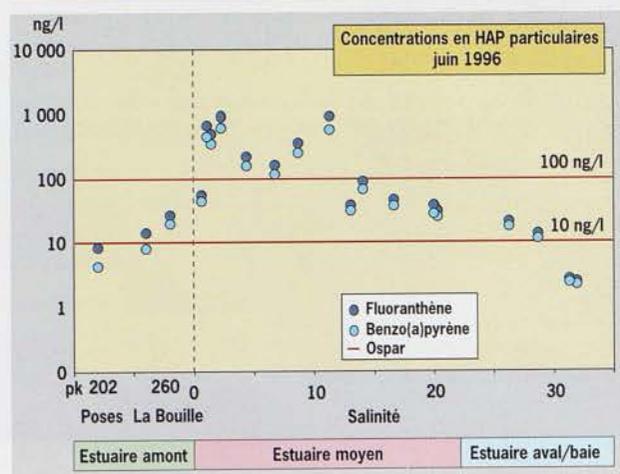
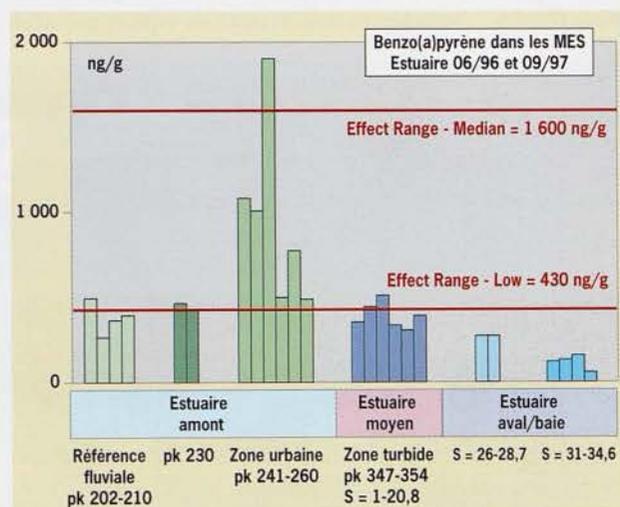
Les concentrations en HAP particulaires (pyrène, benzo(a)pyrène) montrent une nette diminution seulement dans l'estuaire aval. Elles reflètent un mélange de particules d'origine amont chargées en contaminants avec des particules marines moins contaminées. Cette situation est généralement observée dans les sites placés sous l'influence des activités anthropiques. Au niveau des zones urbaines, portuaires et industrielles (Rouen, Grand-Couronne, La Bouille), les concentrations en HAP observées en juin 1996 et en septembre 1997 montrent des valeurs plus élevées que dans les autres zones de l'estuaire amont et moyen, mettant en évidence l'existence de sources internes significatives de ces contaminants dans l'estuaire. Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées à La Bouille en juin 1996, avec 1 904 ng/g pour le benzo(a)pyrène et 3 128 ng/g pour le pyrène.

Les concentrations en HAP exprimées en nanogrammes par litre présentent une répartition dans l'estuaire qui est différente de celle observée pour les teneurs en contaminants des particules puisqu'elles sont fortement corrélées à la charge en particules de l'eau. Les concentrations en contaminants les plus élevées sont en effet observées au niveau des sites où les concentrations en MES sont les plus fortes.

## Chapitre VII

### Les niveaux en HAP et PCB dans les différentes zones de l'estuaire : leur signification en terme d'effets biologiques

Afin de déterminer si les niveaux rencontrés dans l'estuaire de la Seine présentent une signification en terme d'effets sur les organismes, on compare les concentrations déterminées avec les valeurs limites établies selon différentes approches. Dans les sédiments, deux valeurs limites ont été déterminées statistiquement à partir d'une compilation de données : ER-L (effect range low) qui correspond à un niveau où des effets commencent à être observés et ER-M (effect range median) qui représente un niveau à partir duquel des effets sont fréquemment ou toujours observés. La commission d'Oslo et de Paris pour la prévention de la pollution marine (Ospar) a établi des critères d'évaluation écotoxicologiques (EAC) pour certains HAP et PCB dans l'eau et les sédiments (Long *et al.*, 1995).



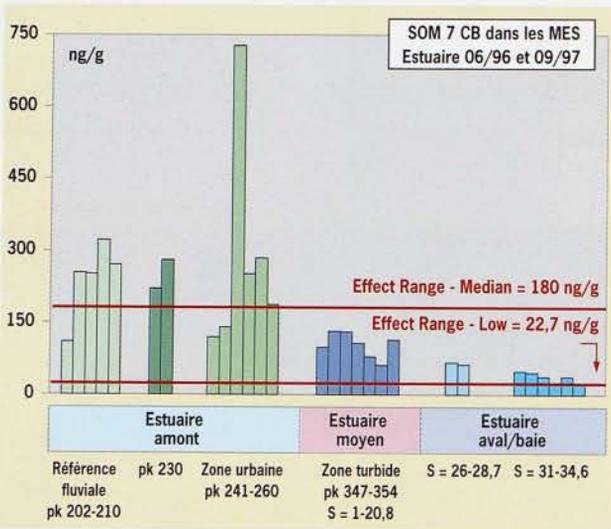
Concentrations (ng/g et ng/l) en HAP particulaires dans l'estuaire et valeurs seuils d'effets biologiques (ER-L, ER-M et Ospar, voir ci-dessus).

Les résultats obtenus au niveau des MES de l'estuaire montrent que la valeur ER-L du benzo(a)pyrène est atteinte ou dépassée au niveau des zones amont et moyenne de l'estuaire et ce en particulier au niveau des zones urbaines et industrielles. Les concentrations en benzo(a)pyrène à La Bouille en juin 1996 dépassent le seuil ER-M (voir p. 31).

Pour les PCB, la valeur seuil ER-L (22,7 ng/g) est dépassée dans tout l'estuaire. La valeur ER-M (180 ng/g) est franchie dans l'ensemble de l'estuaire amont. Ces comparaisons semblent indiquer que les niveaux en PCB sont plus préoccupants que ceux des HAP, alors que ces derniers présentent des concentrations d'un ordre de grandeur plus élevé. Cependant, les valeurs seuils dont on dispose ne tiennent pas compte des effets à long terme mutagènes ou cancérigènes tels que ceux engendrés par les HAP.

Par ailleurs, les concentrations en HAP particulières exprimées en nanogrammes par litre pour la campagne de juin 1996 dans l'estuaire sont comparées aux critères EAC de la convention Oskar. Cette comparaison fait apparaître une certaine contradiction avec les valeurs ER-L et ER-M. La valeur seuil la plus élevée de 100 ng/l pour le fluoranthène et le benzo(a)pyrène est dépassée dans la zone de forte turbidité de l'estuaire pour des salinités comprises entre 1 et 11. La valeur seuil inférieure (10 ng/l) est franchie dans tout l'estuaire sauf à Poses et pour les échantillons de salinités élevées.

La comparaison des valeurs seuils reportées dans la littérature aux concentrations mesurées présente d'autres limites. Ces dernières sont liées au fait que l'on compare à une même valeur différents sites susceptibles de présenter différentes conditions environnementales influant sur la toxicité et la réponse des organismes. Les méthodes d'évaluation des valeurs limites ne tiennent généralement pas compte non plus de paramètres pouvant influencer sur la biodisponibilité des contaminants, comme la teneur en carbone organique. De plus, elles ne prennent parfois en compte que les effets de contaminants individuels et non ceux de mélanges de contaminants plus représentatifs des conditions réelles d'exposition des organismes. Ces valeurs doivent par conséquent être considérées comme indicatives pour une première identification des zones et des substances préoccupantes.



Concentrations (ng/g) des PCB particulières et valeurs seuils d'effets biologiques (ER-L et ER-M, voir p. 31). SOM 7 CB = CB (28 + 31 + 52 + 118 + 138 + 153 + 180).

## Chapitre VIII

# Le comportement biogéochimique, exposition et effets<sup>(1)</sup>

La mise en évidence de la contamination de l'environnement par un mélange de contaminants toxiques conjointement à l'observation d'effets sur les organismes vivants posent la question des relations existant entre les deux. Les recherches menées à la fois par les chercheurs en biogéochimie et en écotoxicologie visent à déterminer l'existence de ces relations et à les décrire.

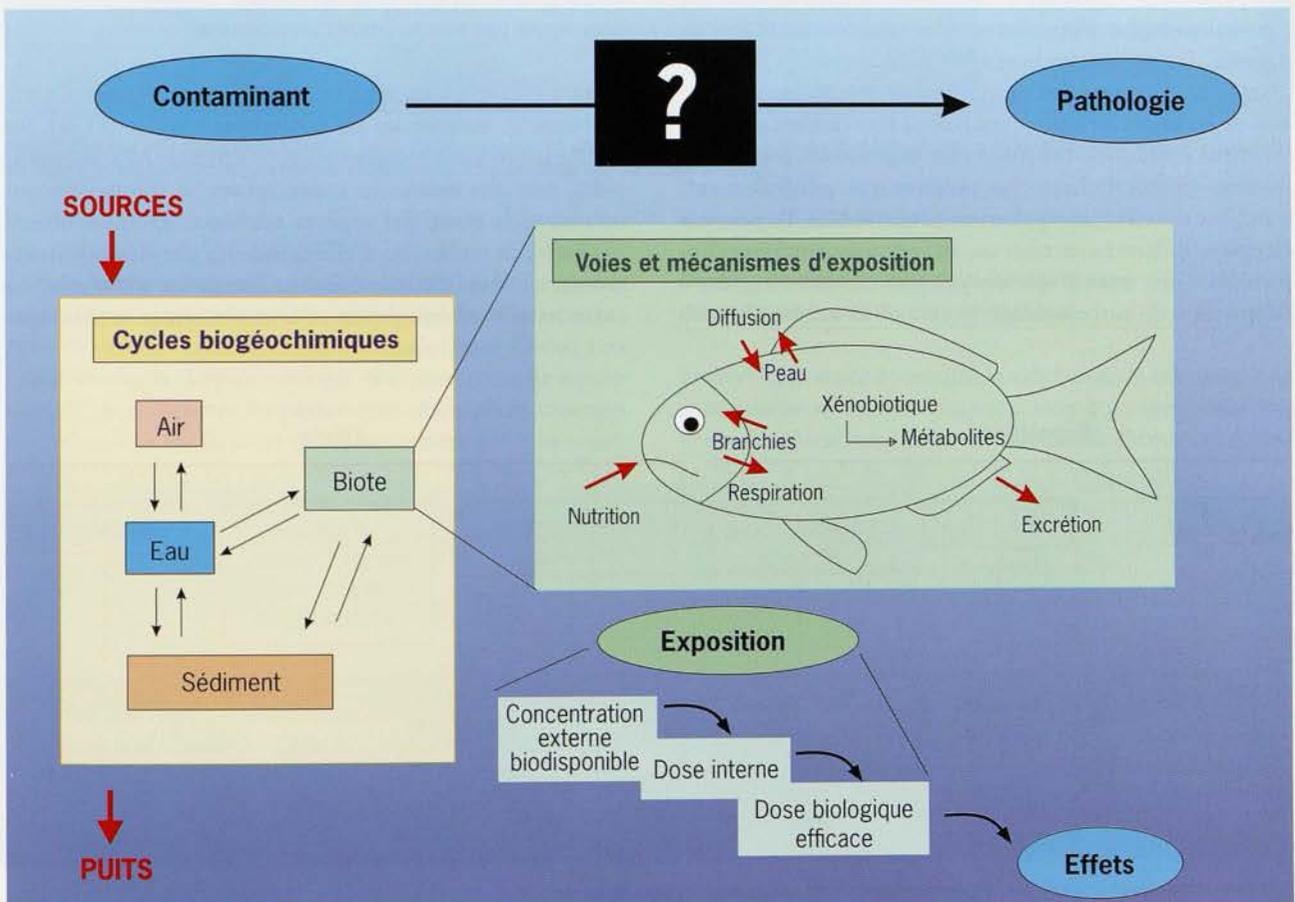
### Voies et mécanismes d'exposition

Dans un environnement naturel dynamique comme les estuaires, l'étude de ces relations est extrêmement complexe. L'exposition chronique des organismes à un mélange de contaminants chimiques toxiques soulève la question des effets de ces contaminants qui peuvent agir de façon additive, synergique ou antagoniste.

L'exposition des organismes vivants aux contaminants pré-

sents dans l'environnement constitue un préalable à l'apparition d'un effet. Elle dépend du mode de vie de l'organisme et de la distribution des composés dans les compartiments abiotiques de l'environnement (colonne d'eau, sédiments, air), elle-même gouvernée par les propriétés physicochimiques des molécules parmi lesquelles interviennent essentiellement leur solubilité aqueuse, leur caractère lipophile et leur pression de vapeur.

L'exposition se produit lorsque le contaminant est présent sous une forme dite biodisponible, c'est-à-dire s'il est disponible pour être pris en charge passivement ou activement par l'organisme. Pour exercer leurs effets, les molécules hydrophobes doivent en effet pénétrer dans les cellules par diffusion passive ou par transport facilité au travers des membranes cellulaires. La taille des molécules et leur caractère hydrophobe sont des facteurs limitant le transport par diffusion passive au travers de la membrane.

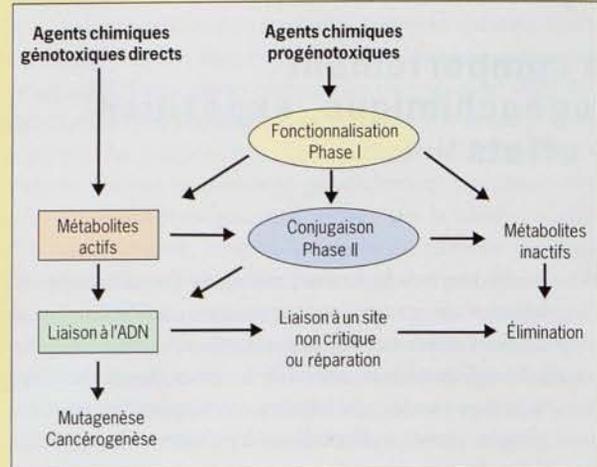


Voies et mécanismes d'exposition des organismes aux contaminants.

(1) Concernant les effets biologiques, le lecteur pourra également se référer aux fascicules « Les contaminants organiques : quels risques pour le monde vivant? » et « Des organismes sous stress ».

### Schéma général de l'activation des agents génotoxiques

La plupart des agents chimiques cancérigènes agissent en se fixant à l'ADN pour former un adduit à l'ADN. Ces adduits peuvent conduire à des mutations (modifications du patrimoine génétique) dont une des conséquences peut être sa transformation en cellule cancéreuse. Certains agents chimiques agissent directement (génotoxiques directs), d'autres, les progénotoxiques, doivent subir une activation métabolique dont les étapes sont représentées ci-contre. Dans les deux cas, l'agent génotoxique direct ou le produit d'activation est un composé électrophile (métabolite actif) susceptible de se lier de façon covalente aux sites nucléophiles de l'ADN. Les HAP, les PCB non orthosubstitués sont activés et deviennent alors potentiellement génotoxiques.



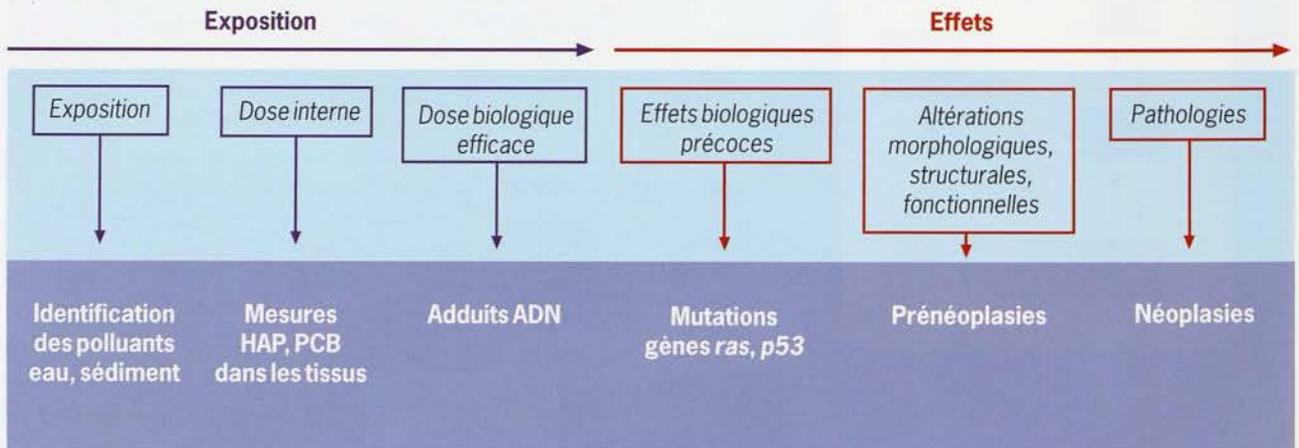
Dans le milieu aquatique, l'exposition peut se produire par contact avec l'eau ou le sédiment et son eau interstitielle, par le biais de la respiration ou celui de la nutrition. La connaissance de la part relative des différentes voies et modes d'exposition est importante pour évaluer l'exposition réelle des organismes.

La concentration externe biodisponible d'un contaminant qui passe dans l'organisme détermine la dose interne. Ce contaminant peut alors s'accumuler dans les tissus ou être dégradé. Les molécules lipophiles pour lesquelles les organismes ne disposent pas de système enzymatique permettant de les dégrader auront tendance à être concentrées dans les tissus lipidiques. Les molécules dégradables sont transformées en métabolites plus polaires qui, généralement, sont plus réactifs mais également plus solubles. Ils peuvent être plus facilement excrétés ou, au contraire, entraîner l'apparition d'une cascade d'effets pouvant conduire à terme à l'apparition de pathologies.

Les concentrations en contaminants dans les organismes résultent donc de processus combinés liés à la biodisponibilité des contaminants, à leur tendance à être bioaccumulés dans les tissus lipidiques, à l'existence de systèmes enzymatiques de dégradation au mode de vie, et aux capacités d'excrétion des organismes.

### Effets génotoxiques et cancérigènes provoqués par des polluants organiques

La plupart des polluants chimiques identifiés dans l'environnement, comme les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides, sont des molécules cancérigènes ou mutagènes qui menacent la santé des espèces sauvages. D'une manière générale, la recherche d'effets induits par des polluants montre qu'il est difficile d'établir l'existence d'une relation entre les effets biologiques et la contamination chimique.

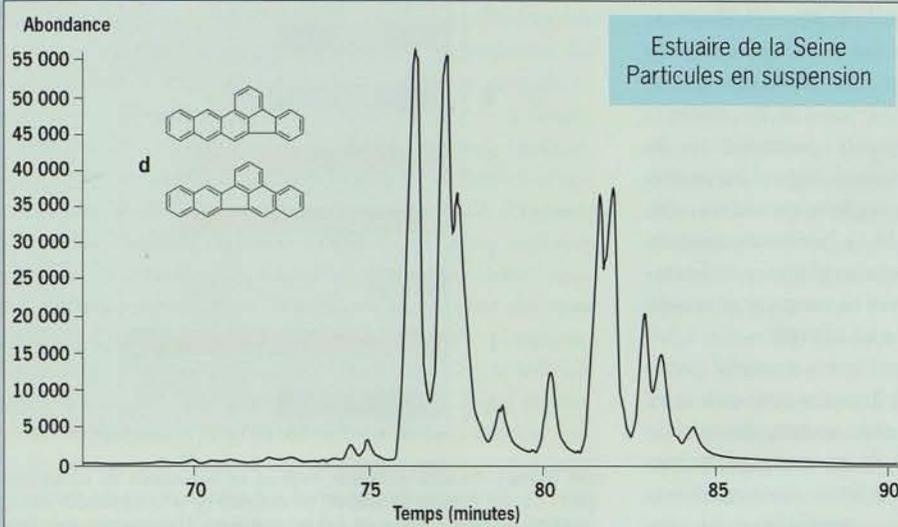
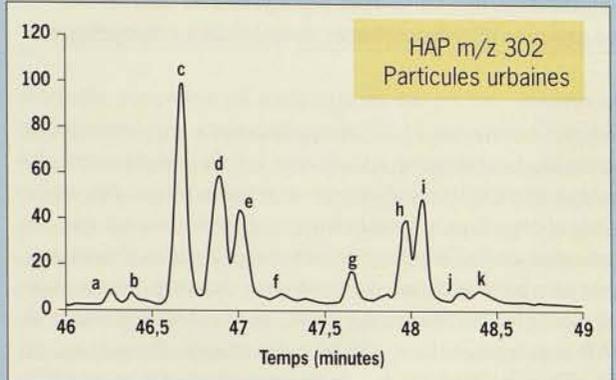


Stratégie adoptée pour le développement de marqueurs d'effets mutagènes : études de terrain.

## IDENTIFICATION DES HAP MUTAGÈNES PUISSANTS DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION

par spectrométrie de masse  
en mode scrutation d'ion sélectionné

$m/z = 302$



### HAP mutagènes

- a HAP-302a non identifié
- b HAP-302b non identifié
- c naphto[1,2-b]fluoranthène  
naphto[1,2-k]fluoranthène
- d naphto[2,3-b]fluoranthène  
dibenzo[b,k]fluoranthène
- e HAP-302e non identifié
- f naphto[2,3-k]fluoranthène
- g naphto[2,3-e]pyrène
- h dibenzo[a,e]pyrène
- i naphto[2,1-a]pyrène/  
dibenzo[e,1]pyrène
- j naphto[2,3-a]pyrène
- k dibenzo[a,i]pyrène

Identification des HAP mutagènes. L'analyse par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et la recherche de l'ion 302 spécifique aux HAP à six noyaux aromatiques révèlent une empreinte caractéristique des particules urbaines.

de l'environnement pour les raisons citées plus haut ; ces difficultés sont accrues lorsqu'il s'agit d'espèces migratrices. Afin de préciser cette relation, l'écotoxicologie évolue vers l'épidémiologie. L'épidémiologie environnementale a pour objectif de rechercher les pathologies des espèces sauvages et d'identifier les facteurs de risque (chimique, physique, microbiologique). Ce paragraphe sur les effets illustre l'approche que nous avons adoptée pour étudier les effets mutagènes et cancérigènes potentiellement induits par la pollution du milieu.

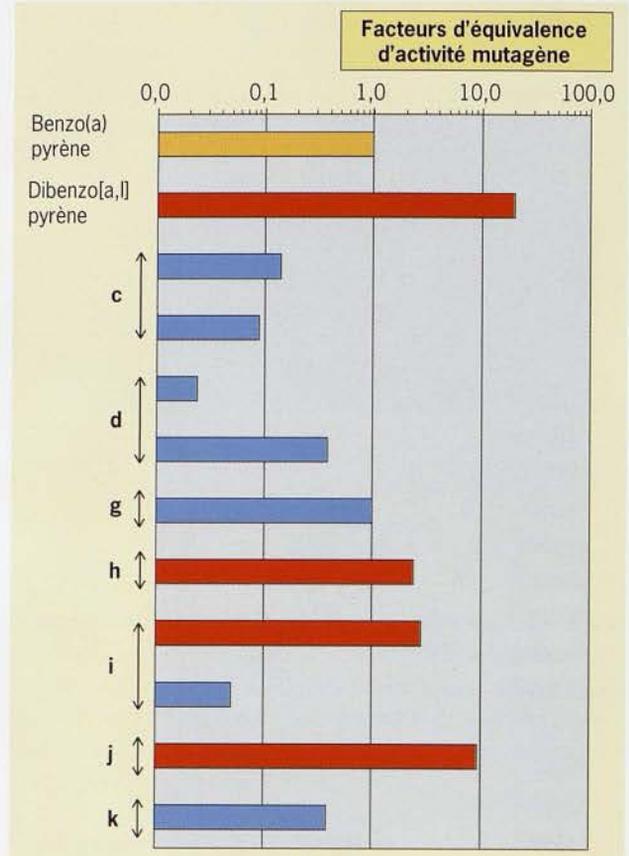
### Développement et validation de marqueurs de mutagenèse et de cancérogenèse

Le développement et ensuite la validation de marqueurs de mutagenèse et de cancérogenèse sont à intégrer dans une approche pluridisciplinaire comprenant la chimie des contaminants, la biologie des espèces et la pathologie. La stratégie adoptée pour rechercher les effets mutagènes et cancérigènes chez le flet avait déjà été développée chez le dragonnet en baie de Seine (Vincent *et al.*, 1998). Elle s'inspire de l'épidémiologie moléculaire du cancer chez l'homme ; elle est représentée sur la figure page 34. Elle consiste à confronter des « marqueurs d'exposition » et des « marqueurs d'effets mutagènes ». Si une corrélation est observée entre « marqueurs d'exposition » et « marqueurs d'effets », nous pourrions alors valider un biomarqueur de mutagenèse et mettre en évidence un facteur de risque (contaminant organique majoritaire, par exemple).

### Identification des composés mutagènes au sein des groupes d'hydrocarbures aromatiques polycycliques

On termine cet exposé en signalant les nouveaux résultats d'identification des HAP mutagènes dans les particules de l'estuaire. Ceci montre encore une fois la complémentarité de deux démarches en chimie et en écotoxicologie des contaminants organiques. Nous avons vu précédemment que des particules de la Seine contiennent des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui montrent des empreintes révélatrices de leurs sources. Au total, un nombre important de HAP non substitués et alkylés a été trouvé. Parmi eux, on identifie formellement la présence de composés mutagènes reconnus tels que le benzo(a)pyrène et le benzo(b)fluoranthène. L'identification préliminaire fait aussi apparaître la présence d'agents mutagènes encore plus actifs tels que le cyclopenta(c,d)pyrène, les méthylchrysènes et les méthylbenzo(a)pyrènes. Cette recherche par la spectrométrie de masse nous a permis de distinguer un groupe d'au moins une dizaine d'autres composés mutagènes puissants, des HAP à six noyaux aromatiques ( $C_{24}H_{14}$ ). L'identification de ces derniers composés dans des aérosols urbains aux États-Unis, à Boston et à Washington, a été récemment communiquée (Allen *et al.*, 1998 ; Durant *et al.*, 1998).

La comparaison d'empreintes obtenues sur le matériel particulaire dans l'estuaire de la Seine (île Lacroix) avec celles des particules urbaines de la ville de Boston montre des similitudes spectaculaires. L'identification de ces composés mutagènes puissants devra être confirmée, leurs concentrations déterminées et leurs activités mieux cernées vis-à-vis des organismes abrités par l'estuaire.



Les facteurs d'activité mutagène minimale en équivalence de benzo(a)pyrène (MEF) ont été calculés en utilisant les données de la concentration mutagène minimale pour les cultures de cellules humaines. On remarque que plusieurs composés sont des mutagènes plus puissants que le benzo(a)pyrène.

## Conclusions et perspectives

La contamination chimique de l'estuaire de la Seine par les contaminants organiques anthropiques se pose en termes d'identification des sources et de détermination des concentrations, du comportement et du devenir géochimiques des composés dans l'estuaire. Le constat de la contamination chimique élevée et chronique de l'estuaire soulève également la question de ses effets sur les organismes et les ressources écologiques.

L'identification des composés organiques et la détermination de leurs gradients de concentrations renseignent à la fois sur les origines, les historiques et les principales sources de contamination de l'estuaire de la Seine. Ainsi, l'identification de pesticides dissous, tels que les herbicides de la famille chimique des chlorotriazines, ou de l'insecticide lindane, tous actuellement en usage important, est indicatrice d'apports récents, essentiellement d'origine agricole. À l'opposé, la détermination dans les eaux et dans les MES de l'estuaire de la Seine de certains pesticides organochlorés dont l'usage est sévèrement restreint depuis presque trente ans (par exemple le DDT et ses dérivés, ou le dieldrine) témoigne de l'existence d'apports résiduels liés à une contamination plus ancienne. Par ailleurs, les concentrations plus élevées de tous les pesticides étudiés au niveau de la référence fluviale de l'estuaire à Poses désignent pour ces contaminants des sources en provenance du domaine continental.

Les apports issus de l'amont ont également été mis en évidence pour les PCB et les HAP. En effet, les apports des MES en périodes de crue semblent alimenter et maintenir les stocks de PCB particulaires au niveau de l'estuaire moyen, dans la zone de turbidité maximale. Pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques, on note également dans l'estuaire des sources internes significatives au niveau des zones portuaire, urbaine et industrielle de Rouen. En effet, l'identification dans le matériel particulaire des empreintes de HAP caractéristiques de résidus de diesel révèle des contaminations principalement d'origines urbaine et portuaire. L'influence de la contamination par les hydrocarbures fossiles d'origine pétrolière est montrée surtout dans la fraction dissoute des HAP.

Plus généralement, les apports significatifs des PCB et des HAP en provenance du bassin versant devraient être maintenant comparés aux multiples rejets internes dans l'estuaire. L'évaluation des apports internes est indispensable pour mieux cerner l'importance relative des sources de la contamination de l'estuaire et pour la prise de mesures visant à diminuer leurs apports à l'estuaire. Ces bilans doivent être menés en utilisant une stratégie d'échantillonnage et des techniques analytiques adaptées et fiables.

Les contaminants organiques étudiés présentent une importante diversité de structures et de propriétés physicochimiques et, en conséquence, montrent des comportements géochimiques très contrastés au cours de leur transport estuarien. Ainsi, les herbicides triazines et leurs produits de dégradation, présents seulement à l'état dissous dans les eaux de la Seine, transigent dans l'estuaire de façon conservative : ces composés ne subissent ni dégradation ni échange avec les phases particulaire et sédimentaire lors de ce transport. Les chlorobiphényles montrent quant à eux une dynamique complexe liée à l'action simultanée des processus physiques de leur transport et des processus biogéochimiques de leurs échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments. Dans l'eau, la phase particulaire joue un rôle essentiel dans la distribution des concentrations à l'équilibre des chlorobiphényles dissous et particulaires. Dans la zone de mélange, les forts gradients physicochimiques ainsi que les intenses remaniements des sédiments perturbent ces équilibres chimiques.

Pour mieux comprendre à quel point ces facteurs et ces processus gouvernent le devenir et influencent les bilans des PCB dans l'estuaire, on devrait davantage préciser la variabilité des équilibres chimiques des chlorobiphényles en zone de mélange lors des cycles érosion-dépôt. Notamment, la remobilisation des PCB dissous et colloïdaux et la remise en suspension des PCB particulaires, induites par les remaniements des sédiments, semblent être déterminantes quant à leur rétention dans l'estuaire ou leur export vers la mer. Par ailleurs, une meilleure caractérisation de la matière organique, en tant que phase qui confère aux matériels particulaires une réactivité variée pour la sorption des contaminants organiques non polaires, semble être nécessaire pour mieux comprendre son rôle dans le cycle des PCB dans l'estuaire. Finalement, le caractère semi-volatil et fortement hydrophobe d'un nombre important de chlorobiphényles rend ces composés particulièrement prompts aux échanges atmosphériques. Ces échanges sont actuellement largement méconnus dans l'estuaire et dans la baie de Seine.

La détermination des concentrations élevées des contaminants toxiques (herbicides, HAP et PCB) place l'embouchure de la Seine parmi les estuaires européens les plus fortement contaminés. La mise en évidence de cette contamination chimique soulève les questions de l'exposition chronique des organismes aux composés toxiques et des relations entre l'exposition et les effets biologiques. Les recherches menées à la fois par les chercheurs en biogéochimie des contaminants organiques et en écotoxicologie visent à déterminer et à décrire ces relations. La stratégie consiste, dans un premier

temps, à confronter les données sur les concentrations des composés avec les valeurs seuils d'apparition des effets biologiques. Ainsi, les niveaux des PCB et des HAP dans l'estuaire de la Seine apparaissent comme capables d'induire des effets biologiques. L'identification préliminaire de composés mutagènes puissants dans la série des HAP pose également la question de leur action sur les organismes de l'estuaire. Les recherches en cours visent notamment le développement d'une approche permettant, d'une part, de préciser la fraction des contaminants biodisponibles pour mieux connaître les voies et les mécanismes d'exposition des organismes, et, d'autre part, de développer et valider des biomarqueurs d'exposition et d'effets.

L'ensemble des résultats mis à jour dans le programme Seine-Aval fait apparaître la nécessité d'aborder les problèmes de la contamination des estuaires selon une approche intégrée. En effet, nul doute que l'ensemble des connaissances sur la contamination chimique (flux et biogéochimie des contaminants, bioaccumulation et toxicologie environnementale, hydrodynamique et transport sédimentaire) apporte des éléments pertinents pour la gestion prospective des estuaires. Le programme Seine-Aval a livré à cet égard des connaissances et des outils importants.

## Références bibliographiques

- Abarnou A., 1988. Les polychlorobiphényles en baie de Seine. Ifremer/Dero-Del 88.06, 119 p.
- Adams C.D., Thurman E.M., 1991. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *J. Environ. Qual.*, 20, 540-547.
- Allen J.O. *et al.*, 1998. Measurement of C<sub>24</sub>H<sub>14</sub> polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1928-1932.
- Alzieu C., Sanjuan J., Deltreil J.-P., Borel B., 1986. Tin contamination in Arcachon Bay : effects on oyster shell anomalies. *Mar. Pollut. Bull.*, 17, 494-498.
- Bernes C., 1998. Persistent Organic Pollutants : a Swedish view of an international problem. *Swed. Environ. Prot. Agency, monitor 16.*
- Bouloubassi I., Saliot A., 1991. Composition and sources of dissolved and particulate PAH in surface waters from the Rhône delta (NW Mediterranean). *Mar. Pollut. Bull.*, 22, 588-594.
- Boyle E., Collier A.T., Dengler A.T., 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 38, 1719-1728.
- Chevreuil M., Chesterikoff A., Letolle R., 1988. Modalités du transport des PCB dans la rivière Seine (France). *Rev. Sci. Eau*, 43, 321-337.
- Cossa D., Meybeck M., Idlafkih Z., Bombled B., 1994. Étude pilote des apports en contaminants par la Seine. Ifremer/Del 94.13/Nantes, 151 p.
- Durant J.-L. *et al.*, 1998. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1894-1906.
- Goldberg E.D., 1975. Synthetic organohalides in the sea. *Proc. Royal Soc. Lond.*, 189, 277-289.
- Gough M.A., Fothergill J., Hendrie J.D., 1994. A survey of southern England coastal waters for the s-triazine antifouling compound Irgarol 1051. *Mar. Pollut. Bull.*, 28, 613-620.
- Guézennec L., 1999. Hydrodynamique et transport en suspension du matériel particulaire fin dans la zone fluviale d'un estuaire macrotidal : l'exemple de l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat, université de Rouen, 222 p. + annexes.
- Herberer T., Dünnbier U., 1999. DDT metabolite bi(chlorophenyl)acetic acid: The neglected environmental contaminant. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2346-2351.
- Loder T.C., Reichard R.P., 1981. The dynamics of conservative mixing in estuaries. *Estuaries*, 4, 1, 64-69.
- Long E.R., Mac Donald D.D., Smith S.L., Calder F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.*, 19, 1, 81-97.

- Luthy R. G. *et al.*, 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3341-3347.
- Marchand M., Abarnou A., Marcaillou-Lebaut C., 1990. Les polychlorobiphényles (PCB) en milieu marin. *Biogéochimie et écotoxicologie*. Éd. Ifremer, Rapp. Sci. Techn., 18, 162 p.
- Michel P., Averty B., 1996. Bilan 1992 de la contamination des côtes françaises par les composés organostanniques. Ifremer/Del 96.06/Nantes, 12 p.
- Mills M.S., Thurman E.M., 1994. Preferential dealkylation reactions of s-triazine herbicides in the unsaturated zone. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 600-605.
- Munschy C., 1995. Comportement géochimique des herbicides et de leurs produits de dégradation en milieu estuarien et marin côtier. Thèse de doctorat, université de Paris VI, 264 p.
- Officer C.B., Lynch D.R., 1981. Dynamics of mixing in estuaries. *East. Coast. Shelf Sci.*, 12, 525-533.
- Pereira W.E., Rostad C.E., 1990. Occurrence, distributions and transport of herbicides and their degradation products in the lower Mississippi river and its tributaries. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1400-1406.
- Pignatello J.J., Xing B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1-11.
- Rappe C., 1974. Chemical behaviour of pesticides. *In: Ecological problems of the Circumpolar area*. Bylund E., Linderholm H. & Rune H. (eds), 29-32.
- Readman J.W., Kwong L.L.W., Grondin D., Bartocci J., Villeneuve J.-P., Mee L.D., 1993a. Coastal water contamination from a triazine herbicide used in antifouling paints. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1940-1942.
- Readman J.W., Albanis T.A., Barcelo D., Galassi S., Tronczyński J., Gabrielides G.P., 1993b. Herbicides contamination of mediterranean estuarine waters: results from a MED-POL pilot study. *Mar. Pollut. Bull.*, 25.
- Salot A., Tronczyński J., Scribe P., Letolle R., 1988. The application of isotopic and biogeochemical markers to the study of the biochemistry of organic matter in a macrotidal estuary, the Loire, France. *East. Coast. Shelf Sci.*, 27, 645-669.
- Simonich S.L., Hites R.A., 1995. Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science*, 269, 1851-1854.
- Steen R.J.C.A., Leonards P.E.G., Brinkman U.A.T., Cofino W.P., 1997. Ultra-trace-level determination of the antifouling agent Irgarol 1051 by GC with tandem MS detection. *J. Chromatogr. A*, 766, 153-158.
- Steen R.J.C.A., Leonards P.E.G., Brinkman U.A.T., Barcelo D., Tronczyński J., Albanis T.A., Cofino W.P., 1999. Ecological risk assessment of agrochemicals in European estuaries. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 1574-1581.
- Stumm W., Schwarzenbach R.P., Sigg L., 1983. From environmental analytical chemistry to ecotoxicology - A plea for more concepts and less monitoring and testing. *Angew. Chem.*, 22, 380-389.
- Tanabe S., 1985. Distribution, behaviour and fate of PCBs in the marine environment. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 41, 358-370.
- Tronczyński J., 1993. An overview of atrazine in the estuarine environment. ICES/MCWG 1993/8.2.6/ACMP, 12 p.
- Tronczyński J., Munschy C., Durand G, Barcelo D., 1993. Monitoring of trace-levels of herbicides and their degradation products in the Rhône river, France, by gas chromatography-mass spectrometry. *The Science of the Total Environ.*, 132, 327-337.
- Tronczyński J., Munschy C., Moisan K., 1994. Transport and fate of triazines herbicides in the French estuaries. *Book of Abstracts*, ACS Publication.
- Tronczyński J., Moisan K., 1996. Contaminants organiques organo-azotés et organochlorés dissous et particulaires dans le Rhône; suivi annuel juin 1994 - août 1995 à Arles : niveaux des concentrations et évaluation des flux bruts du Rhône à la Méditerranée. Ifremer Del/CCM, 96 p.
- Tronczyński J., Moisan K., Munschy C., Le Bourdon G., 1998. Contribution à la caractérisation des contaminants organiques de l'estuaire de la Seine : bilan des PCB; transport et distribution des composés organochlorés dissous; inventaire qualitatif et identification d'empreintes. *Rapport scientifique Seine-Aval*, 1997, 102-126.
- Vincent E., de Boer J., Pfohl-Lezkowicz A., Cherel Y., Galgani E., 1998. Two cases of *ras* mutation are associated with liver hyperplasia in *Callionymus lyra* exposed to polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Mol. Carcinogen.*, 21, 121-127.
- Wania F., Mackay D., 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 390-396.

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

Achevé d'imprimer sur les presses de Cloître Imprimeurs

ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval  
ISBN 2-84433-029-0/Dépôt légal 4<sup>e</sup> trimestre 1999

© 1999, Ifremer. Tous droits de reproduction, même partielle,  
par quelque procédé que ce soit, sont réservés pour tous pays.

Crédit photos : O. Barbaroux, p. 4, 11, 18, 25 - R. Goujon, couverture  
C. Munsch, p. 5, 6, 14, 23, 29, 30 - J. Tronczyński p. 9 - E. Vincent p. 26.



## 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<sup>e</sup> 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



## 12 ▸ Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir

La contamination chimique de l'estuaire de la Seine par les contaminants organiques (HAP, PCB, pesticides) a été étudiée pour déterminer leurs sources, concentrations, comportement et devenir géochimiques. Les résultats placent l'estuaire de la Seine parmi les estuaires européens les plus contaminés. Les concentrations plus élevées à l'amont pour la plupart des composés désignent des sources continentales. Des sources internes de HAP sont également identifiées. Les contaminants étudiés montrent des comportements géochimiques très contrastés au cours de leur transport estuarien. Les herbicides triazines et leurs produits de dégradation transitent à l'état dissous de façon conservative dans l'estuaire. Les PCB montrent une dynamique complexe. La phase particulaire joue un rôle essentiel dans leur distribution à l'équilibre, perturbée dans la zone de mélange par les forts gradients physico-chimiques. La contamination élevée et chronique de l'estuaire soulève la question de ses effets sur les organismes et les ressources écologiques.

*The chemical contamination of the Seine estuary by organic contaminants (PAHs, PCBs, and pesticides) was studied to identify sources and to determine their concentrations, biogeochemical behavior and fates. The levels of contaminant concentrations place the Seine estuary among the most contaminated of European estuaries. The higher concentrations determined upstream for most of the compounds indicate continental sources. The internal sources for PAHs were also identified. The contaminants studied show diverse geochemical behavior during their transport in the estuary. The triazine herbicides and the products of their degradation exhibit conservative transport in the aqueous phase. The PCBs show complex dynamics. The particulate matter plays a key role in the equilibrium distribution of the PCBs. These equilibria are disturbed by strong physico-chemical gradients in the mixing zone. High and chronic contamination of the Seine estuary poses a problem concerning its effects on organisms and ecological resources.*

**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  
**eine-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 Edouard 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 2-84433-029-0

**45 F - 6,86 €**



9 782844 330291