

Caractérisation de l'exposition de la sole (*Solea solea L.*) aux polychlorobiphényles (PCB) via le sédiment

Rapport final

*Céline Tixier, Catherine Munschy,
Karine Héas-Moisan, Lara Boulesteix*
Ifremer, Nantes

Marie-Laure Bégout, Didier Leguay,
Ifremer, La Rochelle

Mars 2011

Contexte de programmation et de réalisation

Ce document présente les résultats finaux de l'action n°10 de la convention IFREMER-ONEMA 2010 portant sur la caractérisation de l'exposition de la sole (*Solea solea* L.) aux polychlorobiphényles (PCB) via le sédiment. Il s'agit en particulier d'étudier la bio-disponibilité de ces contaminants accumulés dans le compartiment sédimentaire, en relation avec des processus physico-chimiques spontanés ayant lieu dans les sédiments (diffusion, sorption et partage des contaminants entre la phase solide et la phase liquide).

Cette étude d'une durée de un an a été coordonnée et réalisée par le Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques (LBCO) de l'IFREMER de Nantes, en collaboration avec le Laboratoire IFREMER Ressources Halieutiques de la Rochelle (LRH-LR). Elle apporte des données complémentaires au projet SoleBEMol (financé dans le cadre de l'appel d'offre ANR-VMC 2007), qui a porté, entre autre, sur la caractérisation de la bioaccumulation des PCB chez la sole *via* l'alimentation. Cette étude contribue également à l'axe 2 du Plan national d'actions sur les PCB, portant sur « l'amélioration des connaissances scientifiques sur le devenir des PCB dans les milieux aquatiques ».

Les auteurs

Céline Tixier

Cadre de recherche

celine.tixier@ifremer.fr

Ifremer - Département Biogéochimie et Ecotoxicologie

Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques

BP 21105 - 44311 Nantes Cedex

Catherine Munschy

Cadre de recherche

catherine.munschy@ifremer.fr

Même affiliation

Karine Héas-Moisan / Lara boulesteix

Techniciens analyses chimiques

karine.moisan@ifremer.fr

Même affiliation

Marie-Laure Bégout

Cadre de recherche

Marie.Laure.Begout@ifremer.fr

Ifremer - Département Halieutique Gascogne Sud

Laboratoire Ressources Halieutiques de la Rochelle

Place Gaby Coll

BP 7 - 17137 L'HOUMEAU

Didier Leguay

Technicien aquaculture

Didier.leguay@ifremer.fr

Même affiliation

Les correspondants

Onema : Olivier Perceval, olivier.perceval@onema.fr

Partenaire : Céline Tixier, Ifremer - Nantes, ctixier@ifremer.fr

Référence du document :

Tixier C., Munschy C., Héas-Moisan K., Boulesteix L., Bégout M.L., Leguay D. 2011. Caractérisation de l'exposition de la sole (*Solea solea* L.) aux polychlorobiphényles (PCB) *via* le sédiment. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2010, 31 pages

Droits d'usage :	Accès restreint : utilisation des données communiquées dans ce rapport à des fins de publication proscrite sans autorisation préalable des auteurs.
Couverture géographique :	Sans objet
Niveau géographique :	Sans objet
Niveau de lecture :	Experts, chercheurs
Nature de la ressource :	Document

**CARACTERISATION DE L'EXPOSITION DE LA SOLE (*SOLEA SOLEA L.*) AUX
POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB) VIA LE SEDIMENT**

Rapport Final

C. Tixier, C. Munsch, K. Héas-Moisan, L. Boulesteix, M.L. Bégout, D. Leguay

SOMMAIRE

RESUME	4
ABSTRACTS	5
SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE	6
CORPS DU DOCUMENT	8

**CARACTERISATION DE L'EXPOSITION DE LA SOLE (*SOLEA SOLEA L.*) AUX
POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB) VIA LE SEDIMENT**

C. Tixier, C. Munsch, K. Héas-Moisan, L. Boulesteix, M.L. Bégout, D. Leguay

RESUME

Résumé

Cette étude vise à une meilleure compréhension des phénomènes complexes de transfert des polychlorobiphényles (PCB) des sédiments vers les poissons benthiques (tels que la sole commune). Le compartiment sédimentaire représente en effet le récepteur naturel majeur des contaminants organiques hydrophobes tels que les PCB. Il se comporte à la fois comme puits et comme source de contamination pour l'ensemble de la chaîne trophique. Il s'agit donc en particulier d'étudier la bio-disponibilité des PCB accumulés dans le compartiment sédimentaire, en relation avec des processus physico-chimiques spontanés ayant lieu dans les sédiments (diffusion, sorption et partage des contaminants entre la phase solide et la phase liquide).

L'espèce cible est la sole commune (*Solea solea L.*). Son mode de vie benthique et la localisation de ses nourriceries en zones côtières et estuariennes en font un organisme particulièrement vulnérable aux pollutions chroniques et accidentelles.

Des expérimentations d'exposition de soles à des sédiments provenant d'une zone contaminée par les PCB ont été réalisées en conditions contrôlées. Les sédiments, collectés en vaseuse nord de l'estuaire de la Seine, ont été placés dans des aquariums avec de l'eau de mer pendant un mois afin d'atteindre l'équilibre chimique. Les soles ont ensuite été placées dans ces aquariums au contact des sédiments contaminés. Des échantillonneurs passifs de type membrane en polyéthylène basse densité (LDPE, Low Density PolyEthylene) ont également été exposés à mi-hauteur dans l'eau de l'aquarium afin de suivre les échanges en contaminants entre le sédiment et l'eau. Les soles et les membranes ont ensuite été prélevées à différents intervalles de temps sur une durée de 3 mois. La part des contaminants considérés comme « disponibles » pour les soles à partir du sédiment a également été évaluée dans une autre expérimentation, par l'exposition aux mêmes sédiments contaminés d'échantillonneurs passifs de type membrane LDPE.

Les niveaux et les profils de contamination observés chez la sole ont alors été comparés avec ceux déterminés pour le sédiment total et pour la fraction en contaminants disponibles dans le sédiment. L'exposition de juvéniles de soles à des sédiments naturels prélevés dans une zone contaminée (Estuaire de la Seine) par les PCB a conduit à une augmentation significative du niveau de contamination de ces soles par rapport à des soles témoins exposées à du sable calciné à 450°C exempt de toute contamination en PCB. Si l'on considère les concentrations normalisées par rapport à la teneur en lipides des tissus, le niveau de contamination (somme de 12 PCB : CB 31, CB 28, CB 52, CB 101, CB 110, CB 118, CB 153, CB 105, CB 138, CB 156, CB 180 et CB 189) dans les muscles et la peau, observé après 3 mois d'exposition aux sédiments, est environ huit fois supérieur à celui des témoins et ce, quel que soit le tissu considéré. Par ailleurs, une modification significative du profil de contamination est observée dans les muscles et la peau au cours de l'expérimentation : une augmentation significative du pourcentage relatif de trois congénères majoritaires dans le profil de contamination des sédiments (CB 101, CB 110 et CB 118) et du CB 156 a été mise en évidence dans les poissons exposés.

L'exposition à des sédiments contaminés constitue donc une source non négligeable de contamination des poissons benthiques tels que la sole.

Cette étude vient en complément au projet SoleBEMol (financé dans le cadre de l'appel d'offre de l'ANR-VMC 2007), qui a porté, entre autres, sur la caractérisation de la bioaccumulation des PCB chez la sole via l'alimentation

Mots clés (thématique et géographique)

Sédiments, polychlorobiphényles (PCB), échantillonneurs passifs, disponibilité, poissons benthiques

**ASSESSMENT OF THE EXPOSURE OF SOLE (*SOLEA SOLEA L.*)
TO POLYCHLOROBIPHENYLS (PCBs) VIA SEDIMENTS**

C. Tixier, C. Munsch, K. Héas-Moisan, L. Boulesteix, M.L. Bégout, D. Leguay

ABSTRACTS

ABSTRACT

In the coastal marine environment, the sediment compartment may act as a burial sink and also as a diffusive source of persistent hydrophobic organic contaminants to water and benthic organisms. This study aims at a better understanding of the transfer of polychlorinated biphenyls (PCBs) from marine sediment to benthic fish. It focuses on the bio-availability of PCBs accumulated in the sediments, in relation to spontaneous physico-chemical processes such as diffusion, sorption or partitioning.

Common sole (*Solea solea L.*) was chosen as the target species for this study in view of its benthic habitat and of its potential exposure to sediment-associated persistent organic contaminants such as PCBs.

Under controlled conditions in aquarium, soles were exposed to natural sediments collected in an area contaminated by PCBs, the Seine Estuary. In order to assess contaminant exchanges between the sediment and the water, low-density polyethylene (LDPE) strips were also exposed in the water of the aquarium. Soles and LDPE strips were sampled after different exposure times over a period of three months. Control experiment consisted in the exposure of soles to sand free from PCB contamination (baked in the oven at 450°C). Passive sampling experiments with LDPE strips exposed to sediments were also carried out under laboratory conditions to determine the freely dissolved concentration of contaminants in the pore water (available fraction) of these sediments.

PCB levels and congener patterns in various tissues of soles (muscle and skin) were compared with those obtained for total sediment, porewater, water column and LDPE strips. Over the whole period of experiment, PCB levels in fish exposed to sediment were significantly higher than those of control fish. Lipid-normalized concentrations in muscles and skin were quite similar and after three months of exposure, the contamination levels (sum of 12 PCBs: CB 31, CB 28, CB 52, CB 101, CB 110, CB 118, CB 153, CB 105, CB 138, CB 156, CB 180 et CB 189) was around eight times higher in exposed fish than in control fish. Moreover, PCB congener patterns in muscles and skin were significantly different than those of control fish over the exposure time period: the relative amounts of three congeners present at a high concentrations in sediments (CB 101, CB 110 et CB 118) and of CB 156 significantly increased in exposed fish.

Exposure of benthic fish to PCBs accumulated in sediments leads to a significant accumulation of contaminants in fish tissues.

Key words (thematic and geographical area)

Sediments, polychlorobiphenyls, passive samplers, availability, benthic fish

**CARACTERISATION DE L'EXPOSITION DE LA SOLE (*SOLEA SOLEA L.*) AUX
POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB) VIA LE SEDIMENT**
C. Tixier, C. Munsch, K. Héas-Moisan, L. Boulesteix, M.L. Bégout, D. Leguay

SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE

Contexte général

Le dépassement des teneurs maximales réglementaires en polychlorobiphényles (PCB), récemment révélé chez des espèces de poissons d'eaux douces et estuariennes ont conduit les services de l'Etat à prendre des mesures d'interdiction d'exploitation de ces poissons sur plusieurs bassins versants de grands fleuves, notamment sur le Rhône et la Seine. Les pouvoirs publics ont également mis en place en 2008 un Plan national interministériel d'actions sur les PCB visant entre autres au développement de connaissances scientifiques sur les PCB. La présente étude s'inscrivait donc dans l'axe 2 de ce Plan, portant sur « l'amélioration des connaissances scientifiques sur le devenir des PCB dans les milieux aquatiques.

De manière plus spécifique, cette étude visait à une meilleure compréhension des phénomènes complexes de transfert des PCB des sédiments vers les poissons benthiques (tels que la sole commune). Le compartiment sédimentaire représente le récepteur naturel majeur des contaminants organiques hydrophobes tels que les PCB. Il se comporte à la fois comme puits et comme source de contamination pour l'ensemble de la chaîne trophique. Il s'agissait donc en particulier d'étudier la bio-disponibilité des PCB accumulés dans le compartiment sédimentaire, en relation avec des processus physico-chimiques spontanés ayant lieu dans les sédiments (diffusion, sorption et partage des contaminants entre la phase solide et la phase liquide). Cette étude a apporté des données complémentaires au projet SoleBEMol (financé dans le cadre de l'appel d'offre de l'ANR-VMC 2007), qui avait porté, entre autres, sur la caractérisation de la bioaccumulation des PCB chez la sole *via* l'alimentation.

Objectifs généraux

Cette étude visait donc à une meilleure caractérisation du phénomène de bioconcentration des PCB à partir du sédiment. L'espèce cible est la sole commune (*Solea solea L.*). Son mode de vie benthique et la localisation de ses nourriceries en zones côtières et estuariennes en font un organisme particulièrement vulnérable aux pollutions chroniques et accidentelles.

Des expérimentations d'exposition de soles à des sédiments prélevés sur une zone contaminée en PCB ont été réalisées en conditions contrôlées. La part des contaminants considérés comme « disponibles » pour les soles à partir du sédiment, a également été évaluée par l'exposition d'échantillonneurs passifs au sédiment contaminé. Les niveaux et les profils de contamination observés chez la sole ont été comparés avec ceux déterminés pour le sédiment total et pour la fraction en contaminants disponibles dans le sédiment.

Méthodologie

Deux types d'expériences ont été menés en parallèle dans des conditions contrôlées : la détermination de la concentration en contaminants organiques dissous dans l'eau interstitielle (contaminants « disponibles » pour les soles à partir du sédiment) et le suivi de l'exposition des soles au sédiment contaminé.

La détermination de la concentration en contaminants organiques dissous dans l'eau interstitielle a été réalisée à l'aide d'échantillonneurs passifs de type membrane en polyéthylène à basse densité (LDPE, Low density PolyEthylene) exposés à du sédiment naturel contaminé (prélevé en estuaire de Seine). Les échantillonneurs passifs de type membrane LDPE accumulent les PCB de manière sélective et par simple diffusion à partir de l'eau interstitielle. A partir de la concentration en PCB dans la membrane LDPE à l'équilibre, il est possible de déterminer la concentration en PCB dans l'eau interstitielle.

L'exposition des soles à des sédiments contaminés a été menée dans l'enceinte du Laboratoire IFREMER Ressources Halieutiques de la Rochelle (LRH-LR). Les sédiments ont été placés dans des aquariums avec de l'eau de mer pendant un mois afin d'atteindre l'équilibre chimique. Les soles ont

ensuite été placées dans ces aquariums au contact des sédiments contaminés. Des membranes LDPE ont également été exposées à mi-hauteur dans l'eau de l'aquarium afin de suivre les échanges en contaminants entre le sédiment et l'eau. Les soles et les membranes ont ensuite été prélevées à différents intervalles de temps sur une durée de 3 mois.

Principaux acquis

Les résultats acquis concourent à l'amélioration des connaissances sur le devenir des PCB dans l'environnement et plus particulièrement sur leur transfert des sédiments vers les espèces benthiques. Cette étude a mis en évidence que les transferts directs des PCB des sédiments vers les poissons benthiques constituaient une source de contamination non négligeable pour les poissons benthiques. Cette étude a par ailleurs confirmé l'intérêt d'utiliser des échantillonneurs passifs de type membrane en polyéthylène pour le suivi des contaminants organiques hydrophobes dans l'environnement : ces outils permettent en effet d'accéder à la fraction en contaminants dissous libre en milieu aqueux mais également dans les sédiments (eau interstitielle). Or les méthodes conventionnelles ne permettent pas d'accéder à cette fraction de contaminant.

Cette expérimentation a permis de mettre en évidence la « disponibilité » de tous les PCB présents dans les sédiments étudiés. Une étude comparative avec des expositions de soles à des sédiments présentant des teneurs et des natures de matière organique différentes aurait été plus « représentative » et pourrait être envisagée dans le futur. De nombreux travaux ont ainsi mis en évidence que la concentration totale en contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments était peu représentative de l'exposition des organismes : la disponibilité des COH dépend ainsi de la teneur et de la nature de cette matière organique, en particulier de la présence de matière organique condensée qui présente des capacités de sorption importante.

Pour en savoir plus

C. Tixier, C. Munsch, K. Héas-Moisan, L. Boulesteix, M.L. Bégout, D. Leguay. 2011. Caractérisation de l'exposition de la sole (Solea solea L.) aux polychlorobiphényles (PCB) via le sédiment. Rapport convention ONEMA -IFREMER 2010, 31 pages.

Contact : ctixier@ifremer.fr

[Tous les articles scientifiques et techniques, communications scientifiques, doivent comporter la formule suivante sous forme de remerciements en fin de publication ou d'articles : « L'auteur (ou les auteurs) remercie(nt) l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (partenariat ONEMA – XXX 200X) pour sa participation ». Des adaptations peuvent être proposées au correspondant Onema.]

**CARACTERISATION DE L'EXPOSITION DE LA SOLE (*SOLEA SOLEA L.*) AUX
POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB) VIA LE SEDIMENT**
C. Tixier, C. Munsch, K. Héas-Moisan, L. Boulesteix, M.L. Bégout, D. Leguay

CORPS DU DOCUMENT

SOMMAIRE

1. Problématique – Objectifs	10
1.1 Problématique	10
1.2 Objectifs	10
2. Approche	11
2.1 Contaminants organiques hydrophobes étudiés	11
2.2 Site de prélèvement du sédiment	11
2.3 Echantillonneur passif : membrane LDPE	11
3. Mise en place des expérimentations	13
3.1 Détermination de la concentration en polychlorobiphényles dissous libres dans l'eau interstitielle	13
3.2 Suivi de l'exposition des soles aux sédiments contaminés	13
4. Matériels et méthodes	14
4.1. Membrane en polyéthylène à basse densité	14
4.1.1. Préparation des membranes LDPE avant exposition	14
4.1.2. Récupération après exposition et extraction des membranes LDPE	14
4.2. Protocole général d'analyse des échantillons (sédiment, extraits de membranes LDPE et biote)	14
4.3. Analyse statistique des données	15
5. Résultats et discussion	16
5.1. Sources de contamination pour la sole	16
5.1.1. Alimentation des soles	16
5.1.2. Sable calciné / Sédiment	16
5.2. Disponibilité des PCB dans l'eau interstitielle	17
5.3. Disponibilité des PCB dans l'eau de l'aquarium:	19
5.4. Contamination de la sole par les PCB	19
5.4.1 Paramètres de croissance et de santé des poissons	19
5.4.2. Accumulation des PCB dans les tissus	21
5.4.3. Profil de contamination en PCB chez la sole après exposition	23
5.5. Caractérisation de l'exposition des soles	26
6. Conclusions et perspectives	27

Références bibliographiques

Annexe

1. Problématique – Objectifs

1.1 Problématique

Le dépassement des teneurs maximales réglementaires en polychlorobiphényles (PCB), récemment révélé chez des espèces de poissons d'eaux douces et estuariennes, ont conduit les services de l'Etat à prendre des mesures d'interdiction d'exploitation de ces poissons sur plusieurs bassins versants de grands fleuves, notamment sur le Rhône et la Seine. Les pouvoirs publics ont également mis en place en 2008 un plan national interministériel d'actions visant entre autres au développement de connaissances scientifiques sur le devenir des PCB dans les milieux aquatiques continentaux.

Le compartiment sédimentaire représente le récepteur naturel majeur des contaminants organiques hydrophobes (COH) tels que les PCB. Il se comporte à la fois comme puits et comme source de contamination pour l'ensemble de la chaîne trophique. En effet, les contaminants accumulés dans le sédiment sont associés à la phase particulaire de manière plus ou moins réversible. Une fraction de ces contaminants peut donc être remobilisée sous forme dissoute et devenir ainsi disponible pour divers processus tels que la bioaccumulation, les échanges diffusifs et la dégradation.

Dans le cas des espèces benthiques vivant au contact du sédiment, deux sources principales de contamination sont alors possibles : la source trophique par ingestion de nourriture et/ou la source sédimentaire. Selon Mackay et Fraser (2000), la bioaccumulation pour un organisme aquatique peut en effet être définie comme « une augmentation des concentrations en contaminants dans un organisme vivant par rapport à celle de l'eau environnante, résultant de toutes les voies d'exposition : ingestion de nourriture, transport au travers des branchies et absorption dermique ». La bioaccumulation peut donc être vue comme le résultat de la bioconcentration combinée à l'ingestion de nourriture.

Afin de mieux comprendre les phénomènes complexes de transfert des PCB des sédiments vers les poissons benthiques, il est donc nécessaire de mieux appréhender ce processus de bioconcentration.

Depuis une quinzaine d'années, le développement des échantillonneurs passifs de type membrane semi-perméable (SPMD) a permis d'améliorer nos connaissances sur le processus de bioconcentration des COH chez les organismes aquatiques (Huckins *et al.*, 2006). Cet échantillonneur a pour objectif de mimer l'accumulation des COH par des membranes d'organismes vivants. En effet, ces échantillonneurs accumulent, de manière passive et sélective, les contaminants par simple diffusion selon un gradient de concentration du milieu environnant vers la membrane. Divers travaux ont donc porté sur la comparaison de l'accumulation de COH par des membranes semi-perméables et par des organismes vivants dans le milieu aquatique (pour revue voir Huckins *et al.*, 2006). Meadows *et al.* (1998) ont ainsi observé des cinétiques d'accumulation et des profils de contamination en polychlorobiphényles (PCB) similaires dans des membranes SPMD et dans la truite brune (*Salmon trutta*) après une exposition pendant un mois à des eaux souterraines contaminées. La membrane SPMD semble bien mimer la bioconcentration des COH pour ces organismes aquatiques. Cependant, d'autres études (Echols *et al.*, 2000 ; Verweij *et al.*, 2004) sur des espèces différentes (poisson-chat ou carpe) ont mis en évidence quelques différences entre la bioconcentration des COH chez les organismes aquatiques et leur accumulation dans des membranes SPMD exposées dans les mêmes conditions. Ces différences proviendraient d'une possible métabolisation ou élimination de certains congénères de PCB, les moins chlorés. De plus, la durée d'exposition pourrait ne pas avoir été assez suffisante pour que les poissons soient en équilibre avec le milieu environnant, contrairement à la membrane.

1.2. Objectifs

Cette étude visait donc à une meilleure caractérisation du phénomène de bioconcentration des PCB à partir du sédiment. L'espèce cible est la sole commune (*Solea solea L.*). Son mode de vie benthique et la localisation de ses nurseries en zones côtières et estuariennes en font un organisme particulièrement vulnérable aux pollutions chroniques et accidentelles.

Des expérimentations d'exposition de soles à des sédiments naturels prélevés sur une zone contaminée ont été réalisées en conditions contrôlées. La part des contaminants considérés comme « disponibles » pour les soles à partir de ces sédiments, a également été évaluée par l'exposition d'échantillonneurs passifs aux sédiments.

Les niveaux et les profils de contamination observés chez la sole ont alors été comparés avec ceux déterminés pour le sédiment total (extraction chimique classique) et pour la fraction en contaminants

disponibles dans le sédiment (eau interstitielle).

Cette étude vient en complément au projet SoleBEMol (financé dans le cadre de l'appel d'offre de l'ANR-VMC 2007), qui a porté, entre autres, sur la caractérisation de la bioaccumulation des PCB chez la sole via l'alimentation.

2. Approche

2.1 Contaminants organiques hydrophobes étudiés

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés organiques de synthèse semi-volatils fortement chlorés faisant partie de la liste des Polluants Organiques Persistants (POP) de l'UNEP (United Nations Environment Programme), et de la liste des substances prioritaires OSPAR (Commission d'Oslo et de Paris). Ils forment une famille de 209 composés, appelés congénères, qui présentent le même squelette carboné (Figure 1) et diffèrent par le nombre et la position des atomes de chlore.

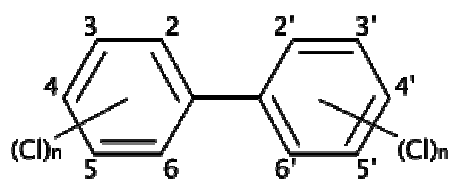


Figure 1: Formule générale des PCB

Produits industriellement depuis 1929, les PCB ont fait l'objet de multiples utilisations essentiellement dans les transformateurs et condensateurs électriques (forte constante diélectrique) mais aussi comme additifs dans les peintures, les encres et les apprêts destinés aux revêtements muraux. Le devenir des PCB dans l'environnement s'explique par leurs propriétés physico-chimiques : ce sont des composés semi-volatils, lipophiles ($\log K_{ow}$ compris entre 4,09 et 8,18) et persistants. Ils s'accumulent dans les organismes et se biomagnifient le long des chaînes alimentaires.

Leur restriction dans la plupart des pays européens a commencé vers 1970. Leur commercialisation et leur fabrication ont été interdites en 1987 en France. Un plan d'élimination des PCB a été mis en place dans le protocole de Stockholm qui prévoit que tous les pays signataires s'engagent à ne plus produire ni utiliser de PCB d'ici 2025. De plus, le décret du 18 janvier 2001 transcrit en droit français la directive 96/99/CE du 16 septembre 1996 concernant l'élimination et la décontamination des appareils contenant des PCB. Il prévoit un plan d'élimination dont l'échéance était fixée au 31 décembre 2010.

2.2 Site de prélèvement du sédiment

Nous avons choisi de travailler avec des sédiments naturels provenant d'une zone contaminée. En effet, plusieurs études ont montré que la disponibilité des contaminants natifs était différente de celle de contaminants additionnés à des sédiments naturels (Alexander, 2000) en raison des phénomènes de vieillissement et de piégeage par la matière organique condensée (Luthy *et al.*, 1997).

L'estuaire de la Seine est une zone d'étude privilégiée en raison de sa contamination chimique plus élevée en divers polluants organiques persistants (RNO, 2006). Outre la métropole parisienne qui contribue fortement aux apports amont de contaminants, l'estuaire de la Seine est un lieu où les activités urbaines et industrielles sont relativement importantes avec deux agglomérations riveraines majeures (le Havre et Rouen) comportant également deux ports maritimes et quatre grandes zones industrielles (Elbeuf, Rouen, Port Jérôme et Le Havre).

L'estuaire de la Seine constitue également une zone de nourricerie importante pour les soles sur les côtes françaises (Riou *et al.*, 2001).

La zone de prélèvement du sédiment se trouve au niveau du Pont de Normandie, dans la vasière nord de l'estuaire comme le montre la carte page suivante (figure 2).



Figure 2: Site de prélèvement des sédiments

2.3 Echantillonneur passif : membrane LDPE

Les premiers échantillonneurs utilisés pour évaluer la biodisponibilité des contaminants organiques hydrophobes (COH) pour les organismes aquatiques ont été les membranes semi-perméables de type SPMD. Cependant, Booij *et al.* (1998, 2003b) ont montré qu'une simple membrane en polyéthylène accumule les COH de la même façon que les SPMD et peut ainsi constituer un échantillonneur passif aussi performant qu'une SPMD. L'utilisation de la membrane en LDPE présente plusieurs avantages (Adams *et al.*, 2007). En effet, elle permet de s'affranchir des inconvénients liés à la préparation de la SPMD et à la purification de l'extrait obtenu avant l'analyse. Par ailleurs, dans ces systèmes membranaires semi-perméables, la diffusion des contaminants se fait de manière sélective, l'accumulation des contaminants dans les membranes en LDPE se faisant par dissolution dans les zones amorphes du polymère, qui présentent des cavités de 10 Å en moyenne. Il est ainsi admis qu'un contaminant lié à la matière organique dissoute ou au matériel colloïdal ne peut passer au travers de la membrane et que seuls les composés « dissous libres » peuvent être échangés (Huckins *et al.*, 2006). Ces systèmes vont donc nous permettre d'isoler la fraction en contaminants « dissous libres » qui est difficile à déterminer pour les COH présents à l'état de traces et qui est représentative de l'exposition pour les organismes vivants. De plus, la solidité des membranes LDPE et leur facilité de manipulation permet de les exposer aux sédiments. Cette technique a ainsi permis d'accéder à la concentration dissous libre de divers COH dans l'eau interstitielle (Booij *et al.*, 2003a ; Lohman *et al.* 2004 ; Tomaszewsky et Luthy, 2008 ; Fernandez *et al.* 2009). En parallèle, d'autres études ont porté sur la comparaison entre l'accumulation de COH dans des membranes LDPE exposées à des sédiments et dans des organismes benthiques, en particulier des polychaetes. Vinturella *et al.* (2004) ont ainsi mené une étude comparative sur l'accumulation de COH dans des organismes benthiques (vers de type *Nereis virens sp.*) et des membranes LDPE exposées à du sédiment marin contaminé. La membrane apparaît comme un bon indicateur de l'exposition de l'organisme benthique même si la quantité accumulée dans les vers est toujours supérieure à celle observée dans la membrane. En effet, l'accumulation dans des organismes vivants dépend également de divers facteurs biologiques (habitudes nutritionnelles...) alors que l'accumulation dans la membrane est liée principalement aux propriétés physicochimiques des contaminants.

Cinétique d'échantillonnage de la membrane

L'accumulation des COH dans la membrane LDPE suit une loi cinétique de premier ordre représentée par l'équation suivante (Huckins *et al.*, 2006) :

$$C_{mb}(t) = C_{mb}^{eq} [1 - \exp(-k_e t)] \quad (\text{Equation 1})$$

avec, C_{mb}^{eq} (ng/g), la concentration dans la membrane en LDPE à l'équilibre et k_e (j^{-1}), la constante de vitesse d'échange.

La courbe d'accumulation des contaminants est caractérisée par trois parties distinctes : linéaire, curviligne et à l'équilibre (figure 3) :

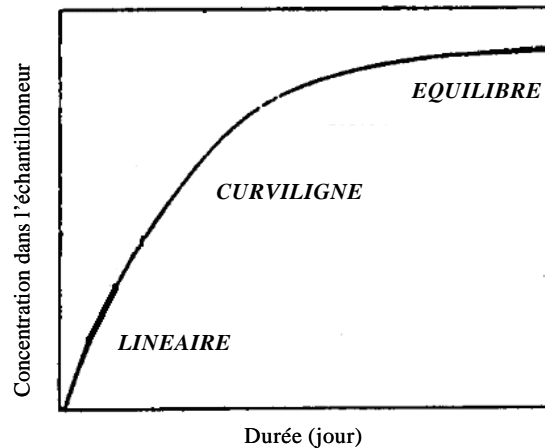


Figure 3: Cinétique d'accumulation des COH dans l'échantillonneur

A partir des courbes d'accumulation des COH dans les membranes, il est possible de calculer la concentration en COH dissous libres, C_{eau} :

- **Dans le cas où l'équilibre est atteint**, la concentration dans l'eau C_{eau} peut être calculée à partir de la concentration en contaminants dans la membrane LDPE à l'équilibre, et du coefficient de partage membrane_eau selon la formule suivante (Huckins *et al.*, 2006) :

$$C_{eau} = \frac{C_{mb}^{équilibre}}{K_{mb_eau}} \quad (\text{Équation 2})$$

C_{eau} : Concentration en COH dissous libres dans l'eau (pg/L)

$C_{mb}^{équilibre}$: Concentration en COH dans la membrane à l'équilibre (pg/g)

K_{mb_eau} : Coefficient de partage membrane_eau (L/g)

- Dans le cas où **l'accumulation des COH est dans la phase cinétique**, l'accumulation des contaminants est régie par la vitesse d'échange R_s (L/j) selon l'équation suivante :

$$C_{mb}(t) = C_{eau} \cdot K_{mb_eau} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-R_s \cdot t}{K_{mb_eau} \cdot M_{mb}}\right) \right] \quad (\text{Équation 3})$$

Pour déterminer cette vitesse d'échange, des contaminants dits « composés de référence de performance » (PRC, Performance Reference Compounds), sont introduits dans la membrane avant exposition et leur diffusion vers l'eau suit la loi cinétique suivante:

$$C_t = C_0 [1 - \exp(-k_e t)]$$

où C_t est la concentration en PRC dans la membrane au temps t et C_0 est la concentration au temps initial.

A partir des concentrations des PRC, nous pouvons calculer la constante de vitesse d'échange, k_e , de ces composés d'après l'équation suivante.

$$k_e = \frac{\ln C_t / C_0}{t}$$

Où C_t est la concentration au temps t et C_0 est la concentration au temps initial.

A partir de la constante de vitesse d'échange, il est alors possible de calculer la vitesse d'échantillonnage R_s de chaque PRC en connaissant la masse de la membrane, M_{mb} et le coefficient

de partage membrane_eau, K_{mb_eau} :

$$R_s = k_e \cdot K_{mb_eau} \cdot M_{mb}$$

A partir des vitesses d'échantillonnage des PRC, les concentrations dans l'eau des divers contaminants sont déterminées, selon l'équation 3, à partir du coefficient de partage membrane_eau, K_{mb_eau} , et de la concentration en contaminant dans la membrane C_{mb} (Huckins *et al.* 2006).

3. Mise en place des expérimentations

Deux types d'expériences ont été menés en parallèle dans des conditions contrôlées : la détermination de la concentration en contaminants organiques dissous dans l'eau interstitielle et le suivi de l'exposition des soles aux sédiments prélevés en Baie de Seine.

3.1 Détermination de la concentration en polychlorobiphényles dissous libres dans l'eau interstitielle

Cette expérimentation, réalisée en conditions contrôlées au LBCO de Nantes, a été menée à l'aide d'échantillonneurs passifs de type membranes LDPE exposées à des sédiments naturels en provenance d'un site contaminé. Elle avait pour objectif de déterminer la concentration en PCB dissous libres dans l'eau interstitielle.

Les membranes LDPE vont accumuler les PCB de manière exponentielle jusqu'à atteindre l'équilibre par simple diffusion à partir de l'eau interstitielle. A partir de la concentration en PCB dans la membrane LDPE à l'équilibre, il a été possible de calculer la concentration dans l'eau interstitielle à l'aide du coefficient de partage membrane_eau (équation 2).

Ces expérimentations ont été effectuées dans des bocaux contenant chacun environ 280 ml de sédiment et une membrane LDPE (figure 4). Les bocaux ainsi préparés, ont été placés sur un agitateur rotatif (figure 5) pendant trois mois et régulièrement retirés au cours de la période d'exposition (après 1, 4, 7, 14, 21, 30, 45, 70 et 91 jours).



Figure 4: Mise en place des membranes LDPE



Figure 5: Agitateur rotatif

3.2. Suivi de l'exposition des soles aux sédiments

Ces expérimentations ont été menées dans l'enceinte du LRH-LR de la Rochelle. Elles visaient à la caractérisation de l'exposition des soles aux PCB *via* les sédiments naturels.

Les sédiments (6-7 L), prélevés sur la vasière Nord de l'estuaire de la Seine, ont été conservés au frais et placés rapidement dans des aquariums (120 L) avec de l'eau de mer provenant des pertuis Charentais pendant un mois afin d'atteindre l'équilibre chimique. Les soles ont ensuite été placées dans ces aquariums (figure 6). Chaque aquarium contenait dix soles. Des membranes LDPE ont également été exposées à mi-hauteur dans l'eau de l'aquarium afin de suivre les échanges en contaminants entre les sédiments et l'eau. Les soles et les membranes ont ensuite été prélevées à différents intervalles de temps. (14, 30, 65 et 91 jours). De un à quatre aquariums ont été mis en place pour chaque temps d'exposition.

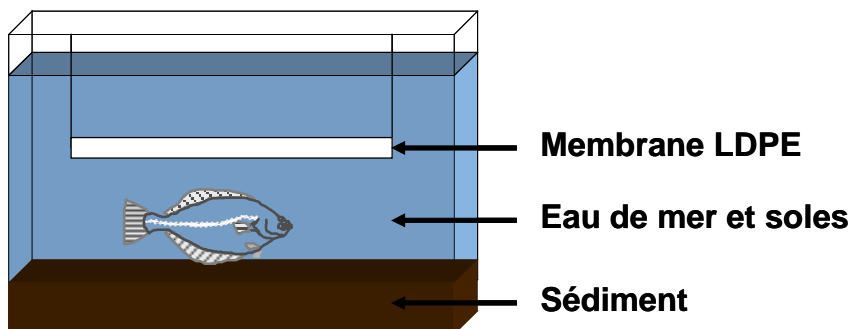


Figure 6: Représentation schématique du dispositif expérimental

Afin d'obtenir une référence dans des conditions d'exposition à un sédiment non contaminé, des dispositifs similaires ont également été mis en place avec des soles exposées à du sable calciné. Les soles et les membranes de ces dispositifs témoins ont ensuite été prélevées après 30 et 91 jours d'exposition.

Tous les aquariums ont été placés dans une salle où la température était maintenue à 20°C, température optimale pour la croissance des soles.

4. Matériels et méthodes

4.1 Membrane en polyéthylène à basse densité

4.1.1 Préparation des membranes LDPE avant exposition

Avant exposition, les membranes ont été préparées suivant une méthode similaire à celle décrite par Booij *et al.* (2002).

Les membranes LDPE (figure 7) ont préalablement été découpées puis placées dans un bain d'hexane afin d'éliminer toute trace de monomères qui pourrait gêner ultérieurement les analyses. Les membranes ont alors été pré-contaminées avec les cinq PRC suivants : CB 10, CB 14, CB 29, CB 112 et CB 204. Pour cela, les membranes ont été placées pendant une nuit dans un bain méthanol/eau (80/20) contenant les PRC choisis. Elles ont ensuite été retirées de ce bain, séchées et conservées au congélateur à -20°C jusqu'à utilisation.

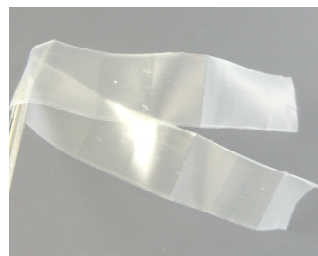


Figure 7: Membrane LDPE

4.1.2 Récupération après exposition et extraction des membranes LDPE

Après exposition, les membranes LDPE ont été nettoyées avec de l'eau Milli-Q-UV dans le but d'enlever les particules de sédiments pouvant rester adsorbées en surface. Deux extractions successives ont été réalisées dans le cyclohexane, la première pendant une nuit et la deuxième durant quatre heures. Les extraits récupérés ont été dopés avec des étalons de rendement (CB 30, TCN (tétrachloronaphtalène), CB 198 et CB 209) puis concentrés à l'évaporateur rotatif avant de procéder à la purification et séparation sur colonne silice-alumine et à l'élimination du soufre élémentaire. Le traitement de ces extraits a été le même que celui utilisé en routine au laboratoire pour les échantillons de sédiment.

4.2 Protocole général d'analyse des échantillons (sédiment, extraits de membranes LDPE et biote)

Après le prélèvement des échantillons de sédiments ou de soles, ceux-ci ont été conservés au congélateur à une température de -20 °C. Après dissolution, les tissus (muscle, peau et foie) des soles issues d'un même aquarium ont été rassemblés, broyés et homogénéisés avant lyophilisation. Le poids humide ainsi que le poids sec après lyophilisation ont été déterminés. Les échantillons ont alors été stockés dans des piluliers à l'abri de la lumière et de l'humidité.

Le protocole général du traitement des échantillons a été décrit de façon détaillée dans Johansson *et al.* (2006) ainsi que dans des fascicules méthodologiques rédigés par le LBCO (Tronczynski *et al.* 2005 ; Munsch *et al.*, 2005). Brièvement, les échantillons sont extraits par extraction accélérée par solvant (ASE, Dionex), purifiés séquentiellement par chromatographie de perméation de gel (pour les échantillons de biote) et chromatographie d'adsorption sur colonne de silice/alumine. Dans le cas des sédiments, on procède également à l'élimination du soufre élémentaire.

Les échantillons ont ensuite été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD) (Johansson *et al.*, 2006) en utilisant deux colonnes de polarité différentes : une colonne DB-5 (5% phenylmethylpolysiloxane, 60 m x 0,25 mm ; 0,25 µm épaisseur de phase), et une colonne HT8 (8% phenyl-polysiloxanecarborane, 50 m x 0,25 mm ; 0.25 µm épaisseur de phase). L'utilisation de deux colonnes permet de confirmer l'identification et la quantification de certains congénères mal ou non résolus sur une des deux colonnes. Les analyses ont été réalisées pour 25 congénères de PCB (cf Annexe). Les limites de quantification des différents congénères ont été calculées en considérant la limite de quantification instrumentale et la quantité d'échantillon extrait. Toutes les analyses ont été effectuées en suivant des procédures d'assurance qualité rigoureuses : analyse de blancs, de matériaux certifiés, de répliqués, participation à des exercices d'intercomparaison pour le milieu marin (Quasimeme) et obtention de Z-scores satisfaisants.

Détermination de paramètres auxiliaires :

Le pourcentage de carbone organique présent dans le sédiment a été déterminé selon la méthode décrite par Tronczynski *et al.* (2005) sur un analyseur élémentaire (Thermoquest CHNS-O elemental analyzer).

Le pourcentage de lipides totaux (matière organique extractible) a également été déterminé dans les échantillons de matière vivante par gravimétrie après extraction par un mélange hexane-acétone (80/20). Les extraits récupérés sont transférés en flacon d'injection puis évaporés à sec et séchés à l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

4.3 Analyses statistiques des données

Les régressions linéaires et non linéaires des données ont été effectuées avec le logiciel Origin System 7.5 SR2 version 7 (OriginLab Corporation, MA, USA). Les tests statistiques ont été réalisés pour un niveau de significativité $p = 0.05$ en utilisant le logiciel Statistica version 7.1 s (StatSoft Inc., USA).

5. Résultats et discussion

5.1 Sources de contamination pour la sole

Dans notre dispositif expérimental, différentes sources de contamination sont à prendre en compte pour l'exposition des soles aux PCB : l'alimentation donnée aux soles et le support (sable calciné ou sédiments) auquel les soles ont été exposées. L'eau de mer utilisée dans les aquariums peut également être une source mineure de contamination, étant donnée la faible solubilité aqueuse des composés étudiés. Aucune analyse directe n'a été réalisée sur cette eau. Cependant, les soles utilisées comme témoins d'exposition ont également été exposées à cette eau de mer, ce qui permet de prendre en compte cette éventuelle source de contamination. De plus, l'exposition des membranes LDPE à l'eau des aquariums nous a permis d'estimer la disponibilité des PCB à partir de l'eau (cf section 5.3).

5.1.1 Alimentation des soles

Pendant la durée d'exposition, les soles ont été nourries avec de la nourriture constituée de vers de vase (Boschetto- Frozen fish food). Cette alimentation peut ainsi être une source de contamination à prendre en compte chez les soles.

Sur les trois mois d'expérimentation, chaque sole a été nourrie avec une moyenne de 0,11 g p.s. (poids sec) d'alimentation par semaine. Le tableau 1 indique les concentrations en PCB déterminées dans cette alimentation.

Tableau 1: Concentrations (en ng/g p.s.) en PCB dans l'alimentation : concentration moyenne \pm deviation standard déterminée sur 3 replicats de 10 g (poids sec) environ de nourriture

Congénère	Concentration (ng / g p.s.)	Congénère	Concentration (ng / g p.s.)
CB 18	0,068 \pm 0,005	CB 118	0,743 \pm 0,020
CB 31	0,164 \pm 0,005	CB 153	0,907 \pm 0,026
CB 28	0,212 \pm 0,016	CB 105	0,251 \pm 0,027
CB 52	0,178 \pm 0,029	CB 138	0,604 \pm 0,063
CB 49	0,209 \pm 0,028	CB 183	< 0,066
CB 44	< 0,066	CB 167	< 0,066
CB 103	< 0,066	CB 174	0,106 \pm 0,002
CB 66	< 0,066	CB 156	< 0,066
CB 60	< 0,066	CB 180	0,309 \pm 0,014
CB 101	0,465 \pm 0,026	CB 170	0,113 \pm 0,016
CB 87	0,136 \pm 0,011	CB 189	< 0,066
CB 110	0,411 \pm 0,047	CB 194	< 0,066
CB 151	< 0,066		

D'après les résultats obtenus, on observe des concentrations en PCB qui varient de moins de 66 pg/g à 907 pg/g p.s. pour le CB 153.

Au bout de trois mois d'expérimentation, en considérant une ingestion de 100% de la nourriture distribuée et une assimilation des contaminants de 100%, chaque sole a ingéré environ 1,4 g p.s. d'alimentation soit une quantité totale assimilée de PCB (somme totale des congénères) de 7,8 ng par sole en moyenne. Ce calcul représente une valeur estimée maximale.

5.1.2 Sable calciné / Sédiment

L'autre source de contamination potentielle des soles par les PCB est le support (sédiment ou sable calciné) auquel elles sont exposées.

Le sable calciné auquel les soles des aquariums témoins ont été exposées s'est révélé exempt de toute trace de congénères de PCB, avec une limite de quantification de 5 pg/g p.s.

Le profil de contamination des sédiments, présenté en figure 8, révèle une contamination en PCB dans l'estuaire de la Seine relativement importante par rapport à celle déterminée dans d'autres zones de nourricerie de la sole (V. Loizeau, communication personnelle). Le CB 153 apparaît comme le congénère majoritaire dans cette matrice avec une concentration égale à 12,5 ng/g p.s. Les pentachlorobiphényles (CB 101, CB 110 et CB 118), l'hexachlorobiphényle CB 138 ainsi que l'heptachlorobiphényle CB 180 présentent également de fortes concentrations, supérieures à 5 ng/g

p.s. Une teneur relativement importante en carbone organique de 2,8 % a été déterminée pour ces sédiments.

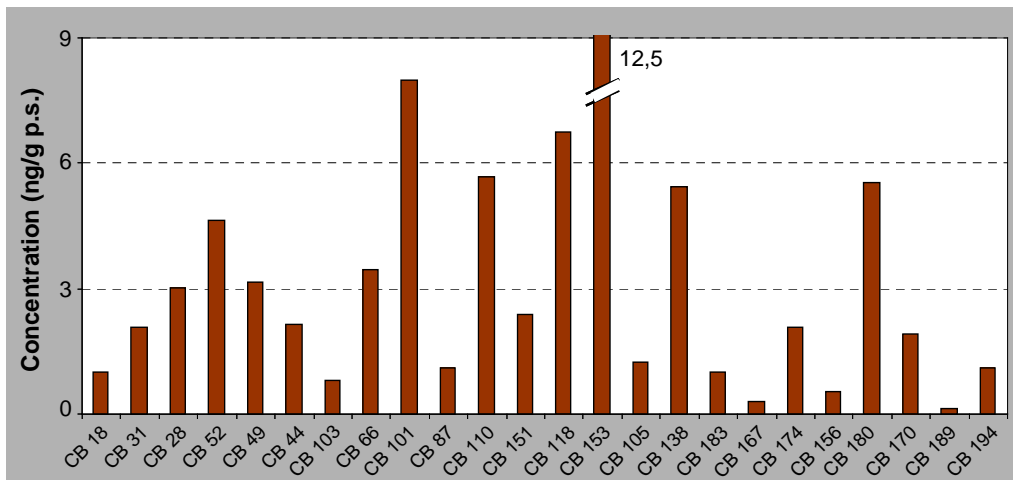


Figure 8: Profil de contamination par congénère individuel (concentration en ng/g p.s.) de PCB des sédiments prélevés en Baie de Seine

5.2 Disponibilité des PCB dans l'eau interstitielle

La quantité totale en contaminants organiques présents dans le sédiment n'est pas représentative de l'exposition des soles. En effet, pour une bonne estimation de l'exposition, il est nécessaire de prendre en compte la spéciation de ces contaminants : dissous, liés à des ligands particulières ou dissous, minéraux ou organiques (Alexander, 2000). Toutes ces formes physico-chimiques ne sont pas susceptibles de passer de façon similaire à travers les membranes biologiques. L'hypothèse généralement faite est que seule la fraction dissoute libre du contaminant dans l'eau interstitielle est potentiellement disponible à l'accumulation dans un organisme vivant (Kraaij *et al.*, 2003).

Afin de déterminer la concentration en PCB dissous libres dans l'eau interstitielle, des membranes LDPE ont été exposées au sédiment en conditions contrôlées de laboratoire.

Comme illustré sur la figure 9 pour quatre congénères de PCB, l'accumulation des contaminants dans la membrane suit une loi cinétique du premier ordre comme décrit par Huckins *et al.* (2006) et à l'instant t , la concentration dans la membrane est:

$$C_{mb}(t) = C_{mb}^{eq} [1 - \exp(-k_e t)]$$

avec, C_{mb}^{eq} (ng/g), la concentration dans la membrane en LDPE à l'équilibre et k_e (j^{-1}), la constante de vitesse d'échange.

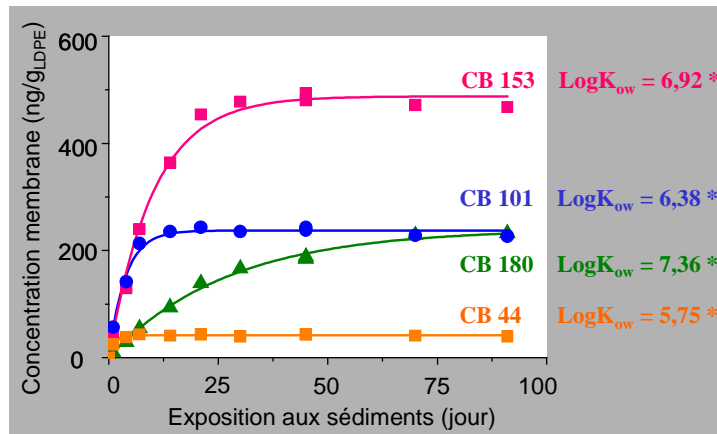


Figure 9: Cinétique d'accumulation de quatre congénères de PCB dans la membrane LDPE (* Hawker et Connell, 1988)

Les analyses de deux essais similaires (réplicats) après 40 jours montrent un très faible coefficient de

variation (CV) et une bonne reproductibilité. En effet, selon le congénère considéré, le CV est compris entre 1 et 6 % (non représenté sur la figure).

Pour les PCB les plus faiblement chlorés, CB 44 et CB 101, l'équilibre est atteint respectivement au bout d'une et deux semaines. Pour le PCB le plus fortement chloré (CB 180), l'équilibre de sorption ne semble pas avoir été atteint en 91 jours. Quant au CB 153, il semble avoir atteint l'équilibre au bout de 50 jours. Les cinétiques obtenues indiquent donc que l'équilibre est atteint plus rapidement pour les congénères ayant une faible hydrophobicité c'est-à-dire un faible coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}). Des résultats similaires ont été obtenus par Booij *et al.* (2003a) en exposant des membranes LDPE à des sédiments portuaires. Les cinétiques d'accumulation dans les membranes pour huit congénères de PCB étaient essentiellement liées à l'hydrophobicité du congénère.

A partir des courbes d'accumulation des PCB dans la membrane, nous avons calculé, pour chaque congénère, la constante de vitesse d'échange k_e par régression non linéaire.

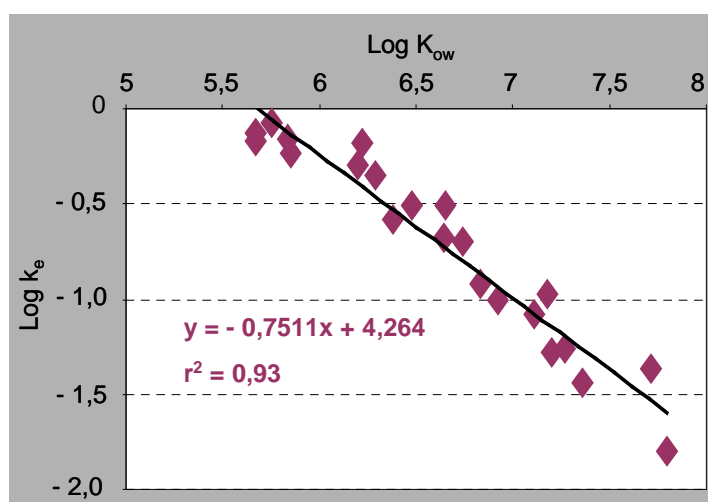


Figure 10: Représentation du logarithme de la constante de vitesse d'échange (k_e) des congénères en fonction du logarithme des coefficients de partage octanol-eau (K_{ow} - Hawker et Connell, 1988)

La figure 10 montre la corrélation linéaire obtenue entre les valeurs logarithmiques de la constante de vitesse d'échange (k_e) des PCB et du coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}). Le caractère hydrophobe du congénère semble donc déterminant pour la cinétique d'échange entre la membrane et l'eau. L'échelle de temps pour atteindre l'équilibre pour l'ensemble des congénères étudiés s'étend de 5 jours pour le CB 18 à 290 jours pour le CB 194 qui correspond au congénère le plus chloré considéré.

La concentration dans la membrane à l'équilibre pour chaque congénère a également été déterminée par régression non linéaire. Comme nous l'avons vu précédemment, cette concentration est reliée à la concentration dans l'eau interstitielle par le coefficient de partage membrane_eau (équation 2). A partir des coefficients de partage membrane_eau décrits dans la littérature (Smedes *et al.*, 2009), nous avons déterminé pour chaque congénère sa concentration dans l'eau interstitielle. Les concentrations obtenues varient de 1 pg/L pour le CB 194 (congénère le plus chloré) à 226 pg/L pour le CB 52. Pour les 25 congénères analysés, la concentration totale en PCB (somme totale des congénères) dans l'eau interstitielle est d'environ 1,4 ng/L.

Les profils de contamination en PCB par congénère individuel (% de la somme des PCB) des sédiments et de l'eau interstitielle sont ainsi présentés sur la figure 11.

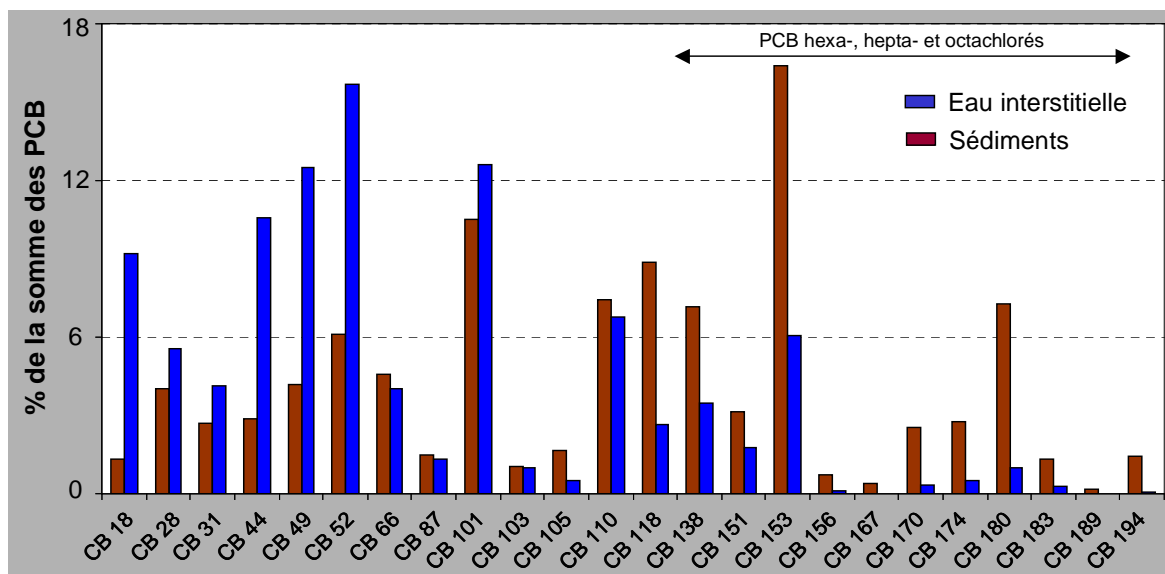


Figure 11: Profil de contamination en PCB par congénère individuel (% de la somme des PCB) dans l'eau interstitielle et dans le sédiment

L'eau interstitielle apparaît plus riche en PCB présentant moins de 6 atomes de chlore que ne le sont les sédiments. Ces PCB représentent ainsi 87 % des PCB présents (somme des 25 congénères analysés) dans l'eau interstitielle, alors qu'ils représentent seulement 57% dans les sédiments. Les congénères les moins hydrophobes sont donc plus disponibles pour des échanges diffusifs, et représentent donc une source potentielle de contamination pour la sole.

5.3 Disponibilité des PCB dans l'eau de l'aquarium

La remise en suspension des sédiments par les soles entraîne des échanges de contaminants entre les sédiments et l'eau de l'aquarium. Afin de suivre ces échanges entre les particules et la phase aqueuse, des membranes LDPE ont également été placées à mi-hauteur dans l'eau de l'aquarium. Pour des raisons de viabilité des poissons, des renouvellement partiels (50 à 75%) de l'eau des aquariums ont été effectués deux fois par mois environ et peuvent donc avoir entraîné une élimination des PCB échangés entre les sédiments et l'eau.

A partir des vitesses d'échantillonnage déterminées pour les différents PRC utilisés dans les membranes LDPE et des concentrations en PCB déterminées dans les membranes, nous avons pu calculer la concentration en PCB dissous dans l'eau (Equation 3). A noter que ces concentrations dans l'eau de l'aquarium sont des concentrations intégrées sur la période d'exposition et prenant en compte les changements d'eau.

Dans les aquariums contenant du sédiment, au bout de trois mois d'exposition, les concentrations obtenues varient de 2 pg/L pour le CB 194 (congénère le plus chloré) à 151 pg/L pour le CB 52. Pour les 25 congénères analysés, la concentration totale en PCB (somme totale des congénères) dans l'eau au bout de trois mois est d'environ 1,1 ng/L. L'analyse des membranes exposées dans l'eau des aquariums témoins a révélé une concentration totale en PCB (somme totale des 25 congénères) de 0,07 ng/L avec une concentration maximale de 15 pg/L pour le CB 28. L'eau de mer utilisée dans les aquariums pourrait être à l'origine de cette contamination. Cependant, les niveaux mesurés sont négligeables par rapport à ceux mesurés dans les aquariums contenant du sédiment.

Le sédiment, et plus particulièrement l'eau interstitielle, constitue donc la principale source de contamination de l'eau de l'aquarium.

5.4 Contamination de la sole par les PCB

5.4.1 Paramètres de croissance et de santé des poissons

Les soles juvéniles proviennent d'une ferme aquacole hollandaise (Solea BV, Ijmuiden, Pays-Bas). Différents paramètres de croissance et de santé des poissons ont été déterminés au début et tout au long de l'expérimentation : taux de mortalité, teneur en lipides dans le muscle et la peau, taux de

croissance spécifique (TCS), rapport hépatosomatique (RHS) et indice de condition.

Le tableau 2 présente ces paramètres pour chaque aquarium et pour les trois pools de 20 poissons (T0 pool A, B et C) analysés avant exposition.

Tableau 2 : Paramètres de croissance et de santé des soles à l'instant initial (T0) et aux divers temps d'exposition au sable calciné (témoins, T) ou aux sédiments (exposées, exp.)

Types de sole	Mortalité (%)	TCS moy. (% / jour)	Lipides (% muscle)	Lipides (% peau)	RHS +/- sd (%)	Indice de condition
T0 Pool A	-	-	5,77	6,94	1,03 ± 0,33	1,05 ± 0,09
T0 Pool B	-	-	5,07	5,3	1,03 ± 0,39	1,01 ± 0,20
T0 Pool C	-	-	5,98	6,56	0,95 ± 0,25	1,01 ± 0,15
T 30 jours	0	-0,22	3,48	9,03	0,97 ± 0,32	0,92 ± 0,08
T 91 jours	30	-0,27	2,21	3,43	1,22 ± 0,23	0,81 ± 0,10
Exp. 14 jours	0	-0,52	3,49	10,92	0,94 ± 0,25	1,00 ± 0,07
Exp. 30 jours	0	-0,34	4,13	8,55	0,97 ± 0,17	0,96 ± 0,08
	20	-0,34	5,03	7,70	1,03 ± 0,39	0,95 ± 0,12
Exp. 65 jours	30	-0,34	2,48	4,65	0,97 ± 0,26	0,83 ± 0,10
	0	-0,28	2,65	2,57	0,51 ± 0,26	0,82 ± 0,07
Exp. 91 jours	30	-0,09	1,98	1,75	0,48 ± 0,27	0,93 ± 0,19
	50	-0,02	2,40	2,22	0,73 ± 0,31	0,98 ± 0,07
	30	-0,17	1,98	1,75	0,57 ± 0,20	0,87 ± 0,06
	10	-0,13	2,40	2,22	0,53 ± 0,28	0,91 ± 0,09

TCS moy. = $[\ln(\text{poids moyen})_t - \ln(\text{poids moyen})_{t=0}] * 100 / t$, calculé à partir du poids moyen frais de chaque pool de soles
 RHS : $(\text{masse foie}) * 100 / (\text{masse totale})$ en poids frais (p. f.), calculé pour chaque sole d'un pool
 Indice de condition : $[(\text{masse totale p.f.}) / (\text{longueur standard})^3] * 100$, calculé pour chaque sole d'un pool

Pour un même type de condition et temps d'exposition, une grande variabilité a été observée entre aquariums, notamment au niveau du taux de mortalité. La remise en suspension en continu des sédiments par les soles rend le suivi de ces expérimentations très difficile et le retrait des soles mortes impossible. Les tissus des soles mortes se sont lentement dégradés dans l'aquarium, ce qui a modifié le cycle des nutriments et entraîné une réaction en chaîne de mortalité dans certains aquariums.

D'importants taux de mortalité (jusqu'à 50%) ont ainsi été observés dans certains aquariums après 91 jours d'exposition aux sédiments naturels contaminés : l'expérimentation a donc été arrêtée après ces prélèvements. Un taux de mortalité de 30% a également été observé dans l'aquarium témoin à cette date. Par ailleurs, la valeur négative du taux de croissance spécifique (TCS), aussi bien dans les soles témoins que dans les soles exposées aux sédiments, montre que les soles ont perdu du poids au cours de l'expérimentation et que l'état de santé des poissons n'était pas optimal au cours de ces expérimentations menées en aquarium et en circuit fermé.

D'autres paramètres viennent confirmer la dégradation de l'état général des poissons au cours des expérimentations aussi bien dans les aquariums témoins que dans les aquariums avec des sédiments :

- une très nette diminution du taux de lipides dans les muscles
- une diminution du rapport hépatosomatique (RHS), en particulier en fin d'expérience
- une diminution de l'indice de condition dans certains aquariums

A noter que ces deux derniers indices n'ont pu être déterminés que sur les soles ayant « survécu » à l'expérimentation : les soles mortes n'ont pas été retrouvées en fin d'expérience, leurs tissus s'étant complètement dégradés.

Etant donné les fortes mortalités observées après 91 jours d'exposition aux sédiments, l'expérimentation a donc été arrêtée et les soles des quatre aquariums restant ont été rassemblées deux à deux afin de disposer d'une quantité de tissu suffisante pour l'analyse.

5.4.2 Accumulation des PCB dans les tissus

L'expérimentation du suivi de l'exposition des soles avait pour objectif d'évaluer la bioaccumulation des contaminants dans différents tissus de la sole : le muscle, le foie et la peau. Le muscle constitue la zone de stockage la plus importante en masse dans l'organisme et le foie est connu comme étant un organe très riche en lipides et donc montrant des concentrations importantes en COH. Quant à la peau, nous avons voulu vérifier si elle constituait une voie d'entrée et de stockage importante des COH pour ces organismes benthiques qui vivent à l'interface eau-sédiment. Etant donné le faible état de santé des soles et leur absence de croissance, les analyses sur le foie n'ont pas pu être réalisées faute de masse de tissu suffisante.

Les résultats sont présentés pour douze congénères de PCB : sept PCB indicateurs (CB 28, CB 52, CB 101, CB 118, CB 153, CB 138, CB 180), trois PCB mono-substitués en position *ortho* (CB 105, CB 156, CB 189) et deux congénères présents dans les empreintes environnementales de sédiment et de biote (CB 31, CB 110).

Muscles :

La figure 12 présente l'accumulation de ces 12 congénères dans les muscles des soles exposées aux sédiments contaminés et dans les soles témoins pour les différents temps d'exposition. Au cours de l'expérimentation, les muscles des soles témoins présentent un niveau de contamination stable d'environ $15 \pm 2,5$ ng/g p.s (somme de 12 congénères \pm déviation standard sur toute la durée d'exposition). Pour les soles exposées aux sédiments, une augmentation régulière du niveau de contamination des muscles est observée au cours du temps : au bout de trois mois d'exposition, le niveau de contamination des muscles est environ huit fois supérieur (121 ng/g p.s) à celui des soles témoins. Des niveaux très différents de contamination entre les deux aquariums ont été observés dans les muscles des soles prélevées après 65 jours d'exposition.

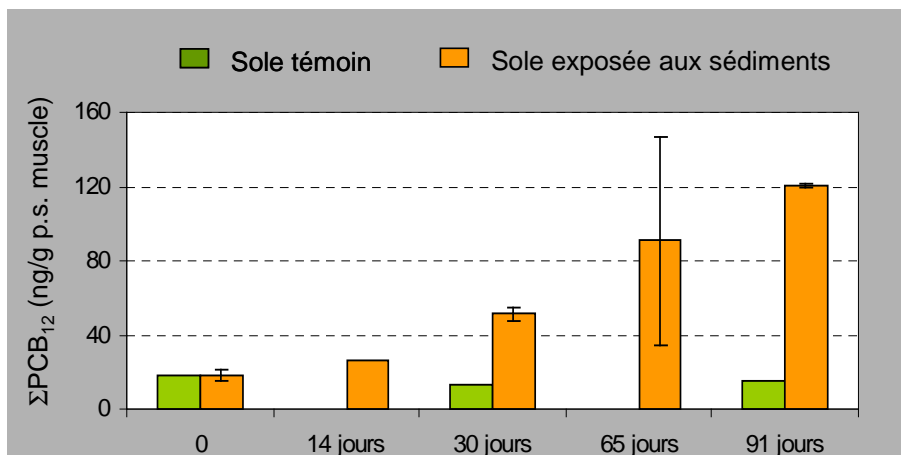


Figure 12 : Accumulation des PCB dans le muscle des soles témoins ou exposées au sédiment pour divers temps d'exposition. Somme de 12 congénères \pm déviation standard (2 réplicats) : CB 31, CB 28, CB 52, CB 101, CB 110, CB 118, CB 153, CB 105, CB 138, CB 156, CB 180 et CB 189

Au cours des trois mois d'exposition, l'accumulation des PCB dans le muscle des soles exposées aux sédiments suit une cinétique linéaire (comme illustré figure 13 pour trois congénères de PCB): les taux d'accumulation (en ng/g/jour) sont présentés dans le tableau 3 pour chacun des douze congénères de PCB. Pour les CB 31 et CB 28, le niveau de contamination des muscles des soles est stable sur la période d'exposition et inférieur à celui mesuré dans les soles avant exposition. Aucune corrélation linéaire significative n'a été observée entre l'accumulation de ces deux congénères et le temps d'exposition. Contrairement à ce que nous avons observé pour l'accumulation dans la membrane LDPE, le taux d'accumulation dans les muscles n'est pas directement lié au caractère hydrophobe des contaminants. Cependant, les deux modes d'exposition sont très différents : la membrane est exposée aux sédiments sous agitation ; quant aux soles, elles sont exposées non seulement de manière passive par diffusion au travers de la peau et des branchies mais également par ingestion de particules. Les taux d'accumulation les plus faibles ont été observés pour les congénères de PCB présentant un atome de chlore en position *ortho* (à l'exception du CB 118) et donc présentant un encombrement stérique important: CB 105, CB 156 et CB 189.

	log K _{ow} *	Accumulation (10 ⁻² ng/g _{muscle} /jour)
CB 31	5,67	nd
CB 28	5,67	nd
CB 52	5,84	6,4 ± 0,3
CB 101	6,38	18,6 ± 1,0
CB 105	6,65	3,5 ± 0,4
CB 110	6,48	14,7 ± 2,5
CB 118	6,74	14,7 ± 0,8
CB 138	6,83	20,6 ± 0,2
CB 153	6,92	28,8 ± 2,2
CB 156	7,18	1,2 ± 0,1
CB 180	7,36	7,9 ± 0,5
CB 189	7,71	0,10 ± 0,02

* Hawker et Connel, 1988

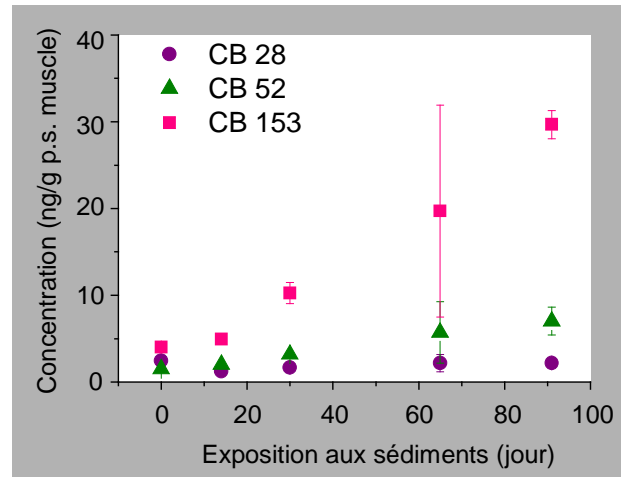


Tableau 3 : Taux d'accumulation (10⁻² ng/g_{muscle}/jour ± déviation standard) dans le muscle pour douze congénères de PCB

Figure 13 : Accumulation en fonction du temps d'exposition dans le muscle du CB 28, CB 52 et CB 153 à partir des concentrations moyennes exprimées en ng/g p.s .

Peau :

Le niveau de contamination en PCB dans la peau augmente également avec le temps d'exposition pour atteindre au maximum un niveau quatre fois plus élevé dans les soles exposées aux sédiments (88 ng/g p.s.) par rapport aux soles témoins (figure 14).

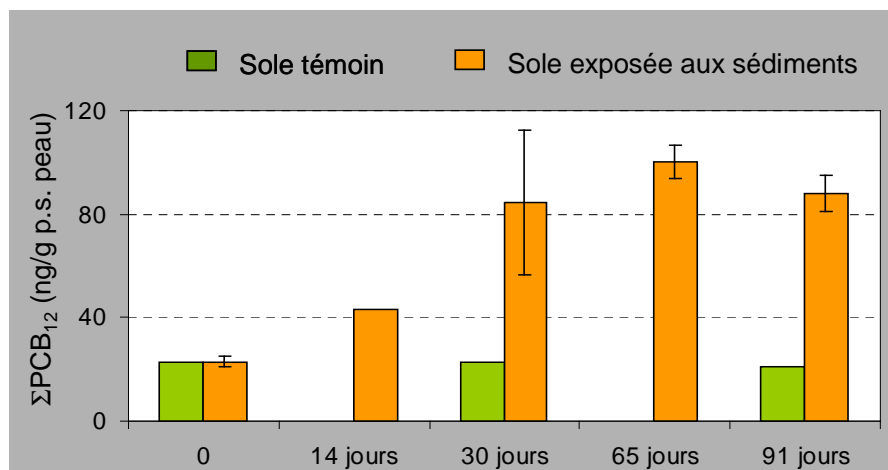


Figure 14 : Accumulation des PCB dans la peau des soles témoins ou exposées au sédiment pour divers temps d'exposition. Somme de 12 congénères ± déviation standard (2 réplicats) : CB 31, CB 28, CB 52, CB 101, CB 110, CB 118, CB 153, CB 105, CB 138, CB 156, CB 180 et CB 189

D'après les courbes cinétiques individuelles d'accumulation des congénères (figure 15), suivant le congénère considéré, le niveau de contamination semble atteindre un maximum puis diminuer avec le temps (comme illustré pour le CB 101) ou, atteindre une valeur seuil (comme illustré pour CB 180). Cependant, si l'on considère les concentrations en PCB normalisées par rapport à la teneur en lipides (cf tableau 2), cette tendance n'est plus observée et l'accumulation des PCB dans les lipides de la peau se fait de manière continue sur toute la période d'exposition. La diminution (ou stabilisation) observée lorsque les concentrations sont exprimées en ng/g ps est donc liée à la diminution (ou stabilisation) des teneurs en lipides.

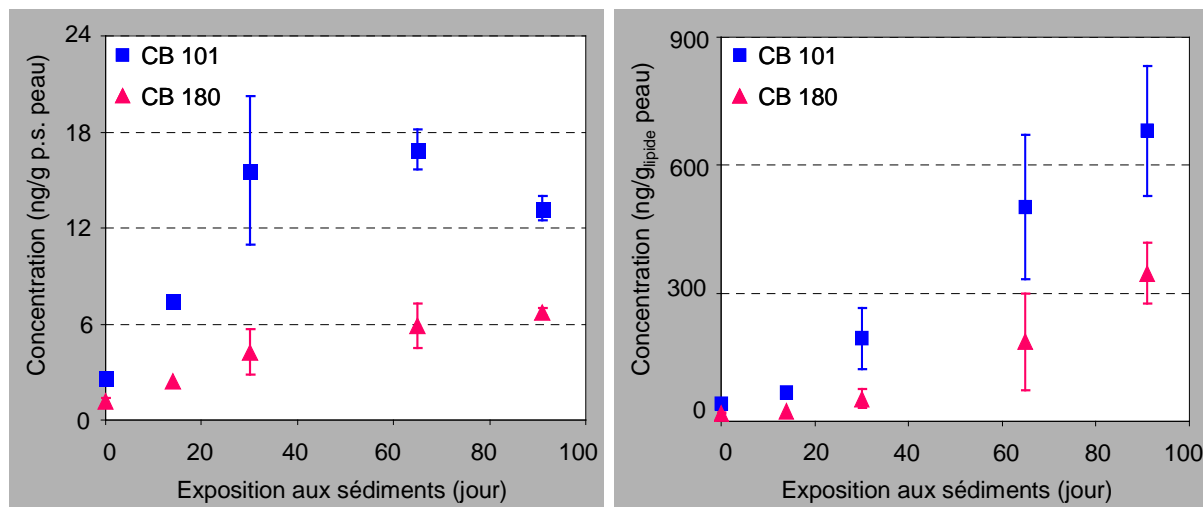


Figure 15 : Accumulation en fonction du temps d'exposition dans la peau du CB 101 et CB 180 à partir des concentrations moyennes (à gauche) et des concentrations normalisées par rapport à la teneur en lipides (à droite)

Quel que soit le tissu considéré, une augmentation des concentrations de PCB est donc observée pendant la durée de l'exposition des soles aux sédiments. Si l'on considère les concentrations normalisées par rapport à la teneur en lipides des tissus, le niveau de contamination (somme des 12 PCB) observé après 3 mois d'exposition aux sédiments est similaire dans les muscles et la peau. Et ce niveau de contamination est environ huit fois supérieur à celui des témoins et ce, quel que soit le tissu considéré.

A partir des concentrations en PCB obtenues dans les muscles et la peau et des masses de chaque tissu, nous avons estimé la quantité totale moyenne des PCB dans une sole (individu entier). En moyenne, sur la base des soles étudiées, une sole est constituée, en poids frais, de 16 % de peau, de 1 % de foie et de 83 % de muscles et autres (carcasse, viscères, ...). Ne disposant pas des concentrations dans le foie et compte tenu de la masse relative faible de foie, nous avons négligé la masse du foie pour les calculs en individu entier. Pour les douze congénères étudiés, la concentration totale moyenne en PCB dans une sole est de 3,9 ng/g en poids frais (p.f.) en début d'expérience (témoins à T0) et de 18,9 ng/g p.f. au bout de trois mois d'exposition aux sédiments. Dans les aquariums témoins, la concentration totale moyenne en PCB (somme des 12 congénères) dans les soles reste stable autour de 2,8 ng/g p.f. après 65 et 91 jours d'exposition. Or, en considérant une ingestion de l'alimentation et une assimilation des PCB de 100 %, la concentration totale moyenne en PCB (somme des 12 congénères) attendue dans les soles au bout de trois mois serait au maximum de 4,6 ng/g p.f. (incluant la concentration à T0), dans les soles exposées comme dans les soles témoins. Il semble donc que les soles n'ont pas mangé l'alimentation fournie et que, exposées à du sable non contaminé, elles se sont même décontaminées.

5.4.3 Profil de contamination en PCB chez la sole après exposition

La figure 16 présente l'évolution du profil de contamination des muscles des soles témoins tout au long de l'expérimentation. Nous observons une diminution de la proportion des PCB comportant moins de 5 atomes de chlore (CB 31, CB 28 et CB 52) qui représente 32% de la somme des 12 congénères avant exposition et seulement 13 % à la fin de l'expérimentation. Une nette augmentation de la proportion du CB 138 est également observée. La proportion des autres congénères reste relativement stable. Cette variation dans le profil de contamination indique vraisemblablement un changement qualitatif de la source d'exposition aux PCB avant et pendant l'expérimentation (changement d'alimentation, milieu environnant...).

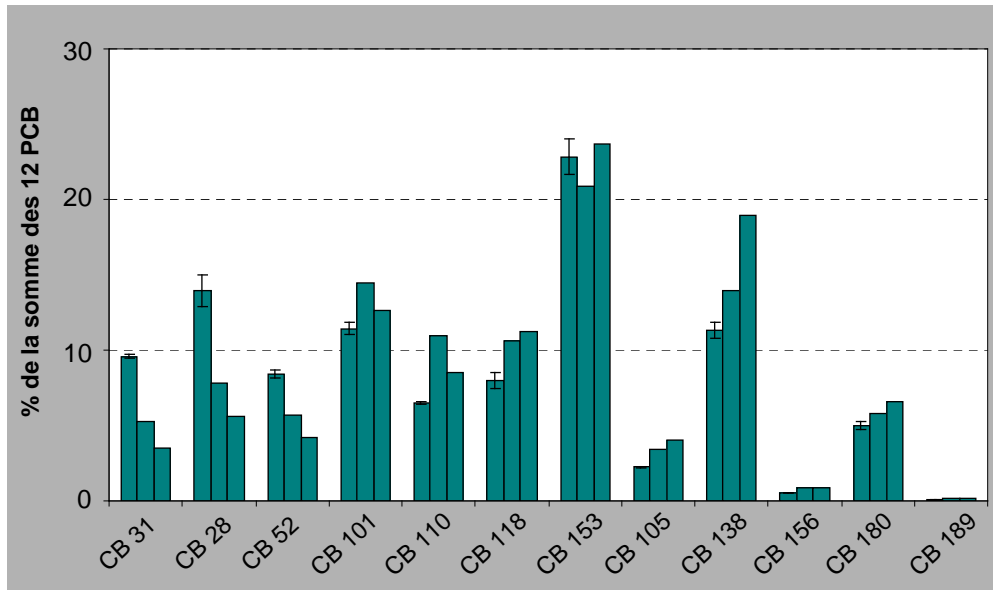


Figure 16: Profil de contamination (% de la somme des 12 congénères présentés) dans les muscles pour les soles témoins après 0, 30 et 91 jours d'exposition au sable calciné.

La figure 17 présente la comparaison entre le profil moyen (sur la durée de l'exposition) de contamination dans les muscles des soles témoins et celui obtenu dans les muscles des soles après divers temps d'exposition aux sédiments. Comme pour les soles témoins, une très nette diminution des PCB les plus faiblement chlorés (CB 31, CB 28) est observée (test T significatif à $p < 0.05$). Une augmentation significative (test T significatif à $p < 0.05$) du pourcentage des CB 101, CB 110, CB 118 (tous trois majoritaires dans le profil de contamination du sédiment) et du CB 156 est également observée. ***L'exposition aux sédiments se traduit donc par une modification significative du profil de contamination des muscles des soles par rapport aux soles témoins.***

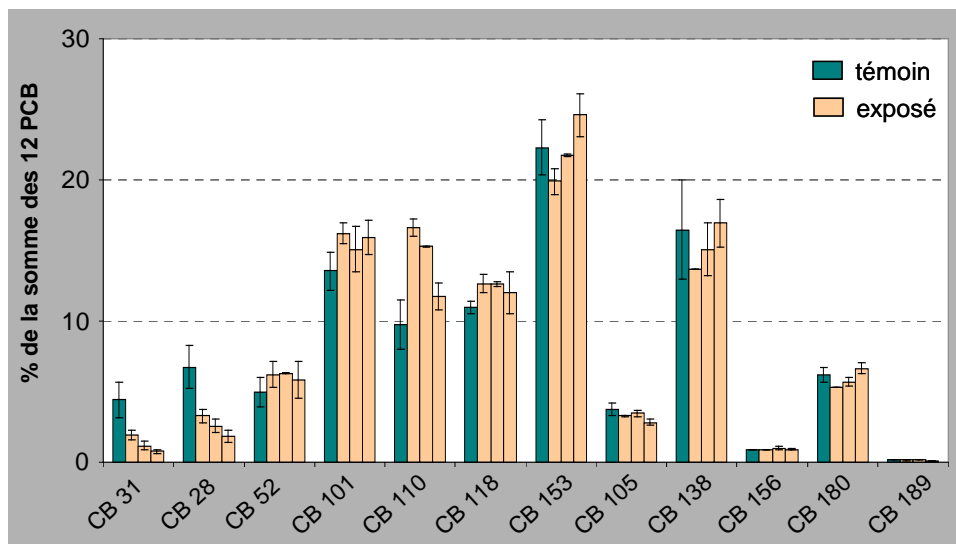


Figure 17: Profil de contamination (% de la somme des 12 congénères présentés) dans les muscles pour les soles témoins (moyenne +/- sd pour 0, 30 et 91 jours d'exposition) et pour les soles après 30, 65 et 91 jours d'exposition aux sédiments

La figure 18 présente le profil de contamination moyen sur toute la durée d'exposition (14 à 91 jours) pour les 12 PCB considérés pour le muscle et la peau des soles exposées aux sédiments. Les deux tissus présentent le même profil moyen de contamination avec pour congénères majoritaires le CB 153, CB 101, CB 110, CB 118 et CB 138, congénères également majoritaires dans le profil de contamination du sédiment. Aux échelles de temps observées, il ne semble pas y avoir de dynamique différente entre l'accumulation dans la peau et le muscle.

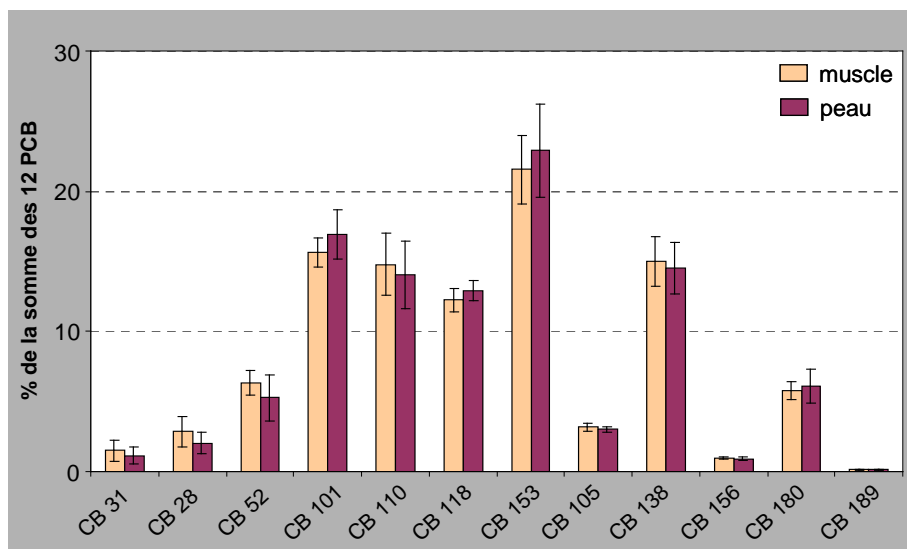


Figure 18: Profil moyen de contamination (% de la somme des 12 congénères présentés) dans les lipides des muscles et de la peau des soles (moyenne +/- déviation standard pour une exposition de 14, 30, 65 et 91 jours aux sédiments).

Comme nous l'avons vu, des membranes LDPE ont été exposées aux sédiments (lors d'expérimentations complémentaires) et à l'eau de l'aquarium en même temps que les soles. La figure 19 présente les profils de contamination des muscles des soles avec ceux des membranes LDPE après trois mois d'exposition. L'accumulation des PCB dans les muscles ne semblent pas due uniquement à des phénomènes passifs tels que la diffusion passive des contaminants dissous libres vers une matrice hydrophobe (illustrée par l'accumulation dans les membranes). D'autres processus, tels que l'ingestion de particules, sont à prendre en compte.

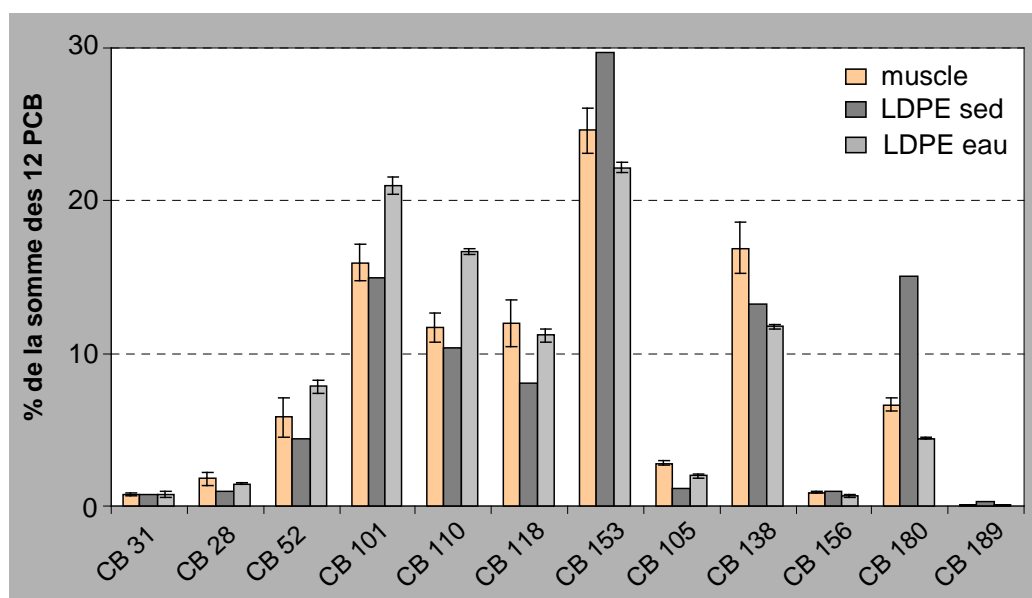


Figure 19: Profil moyen de contamination (% de la somme des 12 congénères présentés) pour une exposition de 91 jours aux sédiments dans les muscles des soles (moyenne +/- déviation standard sur les deux pools), dans la membrane LDPE représentative de l'eau interstitielle (LDPE sed) et dans les membranes LDPE exposées à l'eau de l'aquarium (moyenne +/- déviation standard sur les quatre aquariums)

5.5 Caractérisation de l'exposition des soles

Dans le but de caractériser l'exposition des soles, nous avons comparé les profils de contamination en PCB obtenus dans les sédiments, l'eau interstitielle, l'eau de l'aquarium et les muscles des soles après trois mois d'exposition (figure 20). Les profils de contamination dans les phases aqueuses correspondent aux concentrations en contaminants dissous libres qui ont été déterminées à partir des cinétiques d'accumulation des PCB dans les membranes LDPE exposées au sédiment ou à l'eau de l'aquarium.

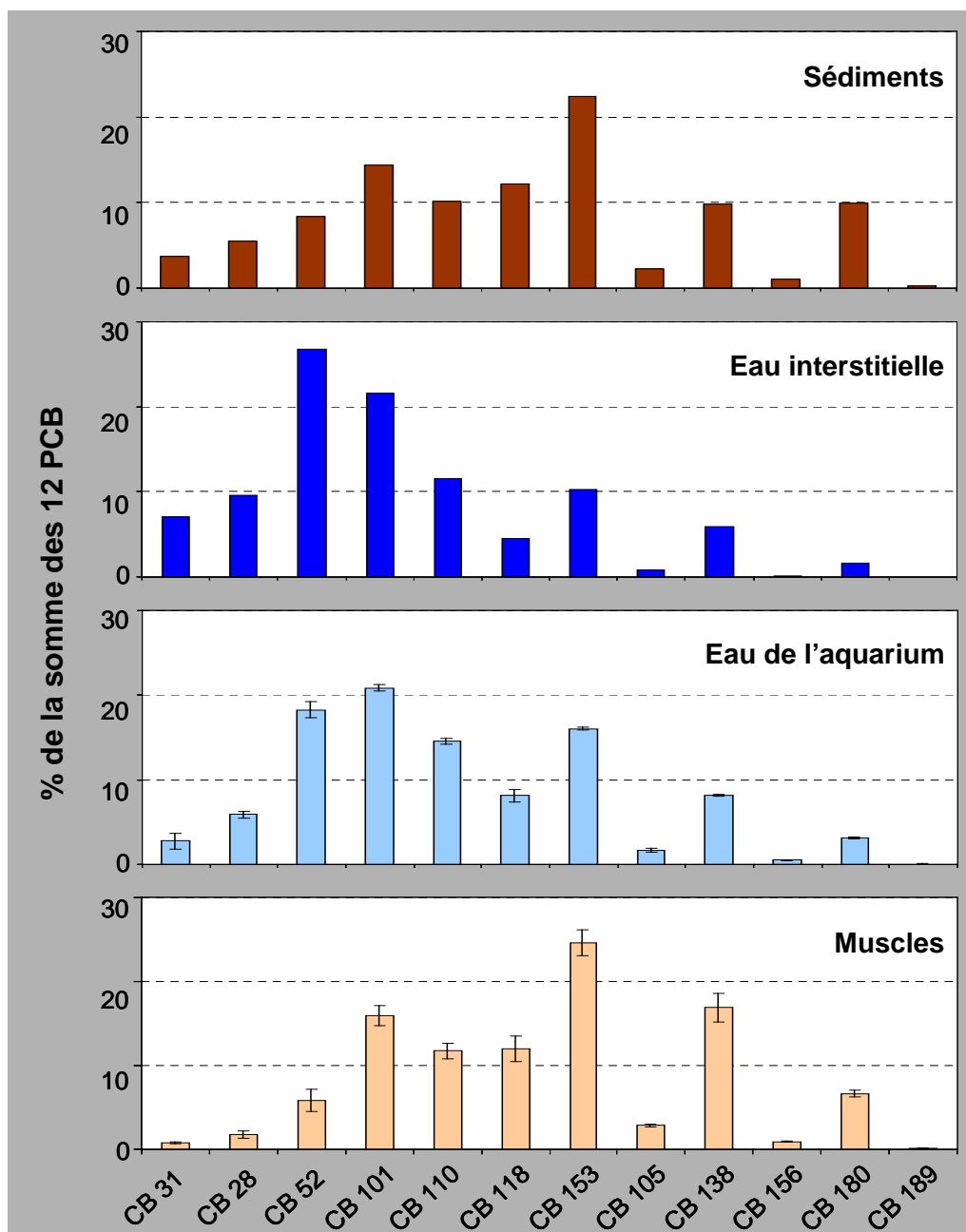


Figure 20 : Empreintes en PCB (% de la somme de 12 congénères PCB) dans le sédiment, l'eau interstitielle, l'eau de l'aquarium et les muscles des soles après trois mois d'exposition. Les profils moyens \pm l'écart-type (n=2 à 4) sont représentés.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'eau interstitielle est enrichie en congénères faiblement chlorés par rapport au sédiment. Ces contaminants présents sous forme dissous libres dans l'eau interstitielle sont donc disponibles pour des échanges diffusifs avec les soles.

Le profil de contamination en PCB de l'eau de l'aquarium paraît similaire à celui de l'eau interstitielle avec cependant une plus faible proportion en PCB faiblement chlorés.

Bien que les congénères présentant moins de cinq atomes de chlore apparaissent comme particulièrement disponibles dans l'eau interstitielle et l'eau de l'aquarium (comme illustré sur la figure 20 pour CB 31, CB 28 et CB 52), ces congénères ne correspondent qu'à 14 % des PCB présents dans les muscles des soles (somme des 25 congénères analysés). Une possible biotransformation ou élimination de ces congénères pourrait expliquer cette faible accumulation dans les soles (Verweij *et al.* 2004). Le profil de contamination des muscles des soles est ainsi très proche de celui du sédiment total. Les PCB présents dans ces sédiments semblent donc particulièrement disponibles pour des échanges avec les organismes benthiques.

6. Conclusions et perspectives

L'exposition de juvéniles de soles à des sédiments naturels prélevés dans une zone contaminée (Estuaire de la Seine) par les PCB a conduit à :

- **une augmentation significative du niveau de contamination** de ces soles par rapport à des soles témoins exposées à du sable calciné exempt de toute contamination en PCB. Si l'on considère les concentrations normalisées par rapport à la teneur en lipides des tissus, le niveau de contamination (somme de 12 PCB) dans les muscles et la peau, observé après 3 mois d'exposition aux sédiments, est environ huit fois supérieur à celui des témoins et ce, quel que soit le tissu considéré. Les taux d'accumulation déterminés dans les muscles au cours de cette expérimentation ne semblent pas directement liés au caractère hydrophobe des contaminants. Les taux d'accumulation les plus faibles ont été observés pour les congénères de PCB présentant un atome de chlore en position *ortho* (à l'exception du CB 118) et donc présentant un encombrement stérique important: CB 105, CB 156 et CB 189.

- **une modification significative du profil de contamination** observé dans les muscles et la peau au cours de l'expérimentation : une augmentation significative du pourcentage relatif de trois congénères majoritaires dans le profil de contamination des sédiments (CB 101, CB 110 et CB 118) et du CB 156 a été observée.

L'exposition à des sédiments contaminés constitue donc une source non négligeable de contamination des poissons benthiques tels que la sole.

Cette expérimentation a permis de mettre en évidence la « disponibilité » de tous les PCB présents dans les sédiments étudiés. Une étude comparative avec des expositions de soles à des sédiments présentant des teneurs et des natures de matière organique différentes aurait été plus « représentative » et pourrait être envisagée dans le futur. De nombreux travaux ont ainsi mis en évidence que la concentration totale en contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments était peu représentative de l'exposition des organismes : la disponibilité des COH dépend ainsi de la teneur et de la nature de cette matière organique, en particulier de la présence de matière organique condensée qui présente des capacités de sorption importante (Cornelissen *et al.* 2005).

Références bibliographiques

- Adams R. G., Lohmann R., Fernandez L. A., Macfarlane J. K., Gschwend P. M.. 2007. Polyethylene Device: Passive samplers for Measuring Dissolved Hydrophobic Organic Compounds in Aquatic Environments. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1317-1323.
- Alexander M. 2000. Bioavailability and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4259-4265.
- Booij K., Sleiderink H. M., Smedes F. 1998. Calibrating the uptake kinetics of semi-permeable membrane devices using exposure standards. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17, 1236-1245
- Booij K., Smedes F., Van Weerlee E. M. 2002. Spiking of performance reference in low density polyethylene and silicone passive samplers. *Chemosphere*, 46, 1157-1161.
- Booij K., Hoedemaker J. R., Bakker J. F. 2003a. Dissolved PCBs, PAHs, and HCB in Pore Water and Overlying Waters of Contaminated Harbor Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4213-4220.
- Booij K., Hofmans H. E., Fischer C. V., Van Weerlee E. M. 2003b. Temperature-Dependent Uptake Rates of Nonpolar Organic Compounds by Semipermeable Membrane Devices and Low Density Polyethylene Membranes. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2), 361-366
- Cornelissen G., Gustafsson O., Bucheli T. D., Jonker M. T. O., Koelmans, A. A., vanNoort P. C. M. 2005. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6881-6895.
- Echols K. R., Gale R. W., Schwartz T. R., Huckins J. N., Williams L. L., Meadows J.C., Morse D., Petty J. D., Orazio C. E., Tillitt D. E. 2000. Comparing Polychlorinated Biphenyl Concentrations and Patterns in the Saginaw River Using Sediment, Caged Fish, and Semipermeable Membrane Devices. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4095-4102.
- Fernandez L. A., MacFarlane J. K., Tcaciuc A. P., Gschwend P. M. 2009. Measurement of freely dissolved PAH Concentrations in sediment beds using passive sampling with low-density polyethylenestrips. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (5), 1430-1436.
- Hawker D. W., Connell D. W. 1988. Octanol-Water Partition Coefficients of Polychlorinated Biphenyl Congeners. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 382-387.
- Huckins J. N., Petty J. D., Booij K.. 2006. Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Device. Springer. 221p
- Johansson I., Héas-Moisan K., Guiot N., Munsch C., Tronczyński J., 2006. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites : 1981-2003. *Chemosphere*, 64, 296-305.
- Kraaij R., Mayer P., Busser F. J. M., Van Het Bolscherb M., Seinen W., Tolls J., Belfroid A.. 2003. Measured pore water concentrations make equilibrium partitioning work-a data analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 268-274.
- Lohmann R., Burgess R., Cantwell M., Ryba S., MacFarlane J., Gschwend P. 2004. Dependency of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation in *Mya arenaria* on both water column and sediment bed chemical activities. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23 (11), 2551-2562.
- Luthy R. G., Aiken G. R., Brusseau M. L., Cunningham S. D., Gschwend P. M., Pignatello J. J., Reinhard M., Traina S. J., Weber W. J., Westall J. C. 1997. Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents., *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3341-3347.
- Mackay D., Fraser A.. 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environmental Pollution*. 110. 375-391.
- Meadows J. C., Echols K. R., Huckins J. N., Borsuk F. A., Carline R. F., Tillitt D. E. 1998. Estimation of Uptake Rate Constants for PCB Congeners Accumulated by Semipermeable Membrane Devices and Brown Trout (*Salmon trutta*). *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1847-1852
- Munsch C., Tronczyński J., Heas-Moisan K., Guiot N., Truquet I. 2005. Analyse de contaminants

organiques (PCB, OCP, HAP) dans les organismes marins. Ed Ifremer, Méthodes d'analyses en milieu marin. 44p.

Riou P., Le Pape O., Rogers S.I. 2001. Relative contributions of different sole and plaice nurseries to the adult population in the Eastern Channel: application of a combined method using generalized linear models and a geographic information system. *Aquatic Living Res.* 14, 125-135.

RNO, 2006. Ligne de base: les contaminants chimiques dans les huîtres et les moules du littoral français. Surveillance du milieu marin. Travaux du RNO, 27-51. Ifremer et Ministère de L'Ecologie et du Développement Durable. ISSN 1620-1124.

Smedes F., Geertsma R.W., van der Zande T., Boij K. 2009. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7047-7054

Tomaszewsky, J. E.; Luthy, R. G. 2008. Field deployment of polyethylene devices to measure PCB concentrations in pore water of contaminated sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6086

Tronczynski J., Munsch C., Heas-Moisan K., Guiot N., Truquet I. 2005. Analyse de contaminants organiques (PCB, OCP, HAP) dans les sédiments marins. Ed Ifremer, Méthodes d'analyses en milieu marin.. 44p.

Verweij F., Boij K., Satumalay K., van der Molen N., van der Oost R. 2004. Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp. *Chemosphere*, 54, 1675-1689.

Vinturella A. E., Burgess R. M., Coull B.A., Thompson K. M, Shine J. P. 2004. Use of Passive Samplers To Mimic Uptake of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Benthic Polychaetes. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1154-1160.

Annexe : Liste des congénères étudiés

Congénère	Structure	Log K _{ow} [*]
CB 18	2,2',5'-	5,24
CB 28	2,4,4'-	5,67
CB 31	2,4',5'-	5,67
CB 44	2,2',3,3'	5,84
CB 49	2,2',4,5'-	5,85
CB 52	2,2',5,5'-	5,75
CB 60	2,3,4,4'-	6,2
CB 66	2,3',4,4'-	6,38
CB 87	2,2',3,4,5'-	6,29
CB 101	2,2',4,5,5'-	6,48
CB 103	2,2',4,5',6-	6,64
CB 105	2,3,3',4,4'-	6,74
CB 110	2,3,3',4',6-	6,92
CB 118	2,3',4,4',5-	6,65
CB 138	2,2',3,4,4',5'-	6,83
CB 151	2,2',3,5,5',6-	7,2
CB 153	2,2',4,4,5,5'-	7,11
CB 156	2,3,3',4,4',5-	7,18
CB 167	2,3',4,4',5,5'-	7,36
CB 170	2,2',3,3',4,4',5-	7,27
CB 174	2,2',3,3',4,5,6'-	7,71
CB 180	2,2',3,4,4',5,5'-	7,8
CB 183	2,2',3,4,4',5,6-	5,24
CB 189	2,3,3',4,4',5,5'-	5,67
CB 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-	5,67

* Hawker et Connell 1988

[Le bas de la 4 de couverture pour les documents papier, dernière page pour les documents électroniques]

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Ifremer
Rue de l'Île d'Yeu
BP 21105
44311 Nantes Cedex 3
02 40 37 40 00
www.ifremer.fr

Caractérisation de l'exposition de la sole (*Solea solea* L.) aux polychlorobiphényles (PCB) via le sédiment. C. Tixier, C. Munsch, K. Héas-Moisan, L. Boulesteix, M.L. Bégout, D. Leguay