



Année de programmation 2012 - Action n°46

# Surveillance des substances prioritaires dans le biote

## Retour d'expérience sur l'utilisation du poisson et propositions

Rapport final

Marc BABUT, Diane GONZALEZ, Aurélia MATHIEU, Sébastien PRADELLE (Irstea)

Février 2013

Document élaboré dans le cadre de : Appui à la mise en œuvre de la directive 2000/60 pour l'eau

Date version : 21/05/2013



- **AUTEURS**

**Marc BABUT**, chercheur (MALY, laboratoire d'écotoxicologie), [marc.babut@irstea.fr](mailto:marc.babut@irstea.fr)

**Diane GONZALEZ**, ingénieur (MALY, laboratoire d'écotoxicologie)

**Aurélia MATHIEU**, ingénieur (MALY, laboratoire d'écotoxicologie)

**Sébastien PRADELLE**, ingénieur (MALY, laboratoire d'écotoxicologie)

- **CORRESPONDANTS**

**Onema** : **Olivier PERCEVAL**, chargé de mission écotoxicologie (DAST), [olivier.perceval@onema.fr](mailto:olivier.perceval@onema.fr)

**Irstea** : **Marc BABUT**, chercheur (MALY, laboratoire d'écotoxicologie), [marc.babut@irstea.fr](mailto:marc.babut@irstea.fr)

- **AUTRES CONTRIBUTEURS**

Anne-Sophie ALLONIER-FERNANDES (Agence de l'Eau Seine-Normandie), Stéphanie SCHAAN (MEDE-DEB), Magali NAVINER & Laurine BOUTEILLER (MAAF, DGAL), Jean PRYGIEL (Agence de l'Eau Artois-Picardie), Thomas PELTE (Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse)

**Droits d'usage** : libre accès

**Niveau géographique** : national

**Couverture géographique** : France, toutes masses d'eau continentales

**Niveau de lecture** : experts



## Surveillance des substances prioritaires dans le biote

### Retour d'expérience et propositions

#### Rapport final

Marc BABUT, Diane GONZALEZ, Aurélia  
MATHIEU, Sébastien PRADELLE



## • RESUME

Le projet de directive 2011/0429, en application de la directive 2000/60 pour l'eau, établit une liste de substances prioritaires, ainsi que des normes de qualité environnementale (NQE) pour l'eau et le biote. La majorité des NQE pour le biote concernent les poissons. Ces dispositions, lorsqu'elles seront formellement adoptées, induiront pour les états membres une obligation de surveillance du biote concerné venant s'ajouter aux dispositifs (réseaux) de surveillance déjà en vigueur. S'appuyant sur l'expérience acquise ces dernières années en France dans le cadre des plans d'actions PCB (polychlorobiphényles), la présente étude vise à déterminer les caractéristiques d'un programme de surveillance du poisson en eau douce permettant de vérifier la conformité aux NQE et l'analyse des tendances, et esquisser une stratégie efficiente pour la surveillance du biote qui permette de surmonter les difficultés inhérentes à une surveillance basée sur le poisson, et qui s'appuie sur les réseaux déjà en place (par exemple sur les sédiments).

Dans un premier temps, il est important de consolider la liste des substances chimiques pour laquelle un suivi dans le poisson est approprié. Il ne paraît ainsi pas forcément pertinent de s'intéresser à toutes les substances prioritaires dotées de NQE biote : l'hexachlorobutadiène n'a que rarement été détecté (sur 1730 échantillons analysés dans les 6 bassins français en 2009-2010) sans jamais dépasser la NQE, tandis que les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont métabolisés par les poissons, et ne devraient donc pas être suivis dans ce type d'organisme. L'hexachlorobenzène ne dépasse la NQE que dans quelques sites connus pour des pollutions historiques (Ill, Rhin, Durance), et pourrait donc ne pas être recherché systématiquement. A l'inverse, étant données ses caractéristiques physico-chimiques, le pentachlorobenzène devrait être considéré dans la surveillance du biote, quand bien même le projet de directive ne fixe pas de NQE pour cette matrice. Le cas du mercure, qui d'après les données disponibles dépasse systématiquement la NQE biote, mais rarement la limite réglementaire de consommation, mérite d'être discuté. Les données manquent pour apprécier le cas de l'heptachlor (et son dérivé époxyde).

Concernant le poisson, les recommandations suivantes peuvent être formulées sur la base de l'expérience acquise au cours des plans d'actions PCB :

1. échantillonner des individus, éviter les échantillons composites.
2. idéalement, les pêches devraient être réalisées à la fin de l'été / début de l'automne.
3. les espèces recommandées en rivière sont le barbeau fluviatile (*Barbus barbus*), le chevaie (*Squalius cephalus*), et la truite fario (*Salmo trutta fario*). En substitution la brème commune (*Abramis brama*) et la perche (*Perca fluviatilis*) peuvent également être échantillonnées.
4. masse minimale des individus collectés : 200 g. Il convient de ne pas privilégier les gros individus quand la pêche produit différentes tailles ; au contraire, sélectionner un gradient de taille.
5. effectif optimal : 7 à 9 individus de la même espèce, de façon à ce que la probabilité de prédire le dépassement de la NQE soit  $\geq 80\%$  et le taux d'erreur  $\leq 20\%$ .
6. informations à recueillir systématiquement : taille, masse, âge. Si possible déterminer le sexe des individus. Recommandé : analyses isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  (incluant 2 organismes filtreurs – mollusques - pour fixer la ligne de base).
7. s'appuyer sur le même programme d'échantillonnage pour la vérification de la conformité des masses d'eau par rapport aux NQE biote et, à terme, l'analyse des tendances. Dans le même ordre d'idée, le suivi des populations de poissons aux stations RCS (détermination de l'indice IPR à 3 reprises pendant un plan de gestion) pourrait contribuer à l'échantillonnage.
8. Pour cet objectif de suivi des tendances, la constitution et l'alimentation de banques d'échantillons permettraient d'optimiser les ressources allouées à l'échantillonnage. Sachant que les états des lieux sont produits sur une base de 6 ans, les banques d'échantillons permettraient en outre plus de flexibilité dans les programmes d'analyse.

Une surveillance du biote reposant sur une approche graduée semble un bon compromis entre la pertinence recherchée pour les résultats et les ressources impliquées. La proposition formulée dans cette étude comprend deux étapes, une de *dépistage* et une de *confirmation*. L'étape de dépistage passe par trois options alternatives, selon la matrice utilisée pour l'analyse : (a) analyse d'organismes encagés (invertébrés), (b) analyse de sédiments fins, (c) analyse basée sur des échantillonneurs passifs. Selon l'option choisie, on utilisera différents moyens pour prédire si la NQE biote peut être dépassée ou pas : (a) facteurs d'amplification trophique (TMF), permettant d'extrapoler la concentration entre niveaux trophiques, (b) facteurs d'accumulation sédiment-biote (BSAF), permettant de convertir les concentrations mesurées dans les sédiments en teneurs dans les poissons, ou de déterminer un équivalent sédiment de la NQE biote, (c) conversion de la concentration mesurée par l'échantillonneur passif en équivalent dissous dans l'eau, et comparaison de celle-ci avec l'équivalent eau (fraction dissoute) de la NQE biote. En cas de dépassement, l'étape de confirmation serait enclenchée, et viserait le poisson, en suivant les recommandations ci-dessus. La mise en œuvre de cette stratégie passe par un certain nombre de développements :

- a) déterminer des valeurs de TMF en priorité pour les polybromodiphényl-éthers (PBDE), l'hexabromocyclododécane (HBCDD) et le perfluoro-octane sulfonate, et connaître leur variabilité.
- b) améliorer le seuil de dépistage pour les PCB dans le sédiment.
- c) étudier la relation entre contamination des sédiments et du biote par les PBDE et l'HBCDD.
- d) déterminer la distribution des BSAF pour PBDE et HBCDD, et en inférer des seuils de dépistage dans le sédiment pour ces groupes de substances.
- e) élaborer un protocole détaillé pour le déploiement d'échantillonneurs passifs et l'exploitation de leurs résultats, et préciser les paramètres utilisés pour l'interprétation.
- f) si plusieurs options sont disponibles pour un même groupe de substances à l'étape de dépistage, comparer ces options en termes techniques et économiques.
- g) pour chaque association substance (ou famille de substances) – option (ou étape), évaluer le taux d'erreur de type II (faux négatifs).

- **MOTS CLES (THEMATIQUE ET GEOGRAPHIQUE)**

Directive cadre pour l'eau – DCE – norme de qualité environnementale – NQE – bioaccumulation – bioamplification – stratégie de surveillance – poisson – organisme encagé – échantillonneur passif – besoin de recherche



- **MONITORING OF PRIORITY SUBSTANCES IN BIOTA: FEEDBACK FROM PAST PROGRAMS AND PROPOSALS**

- **ABSTRACT**

The project of directive n° 2011/0429 designed in application of the directive 2000/60, sets a list of priority substances, as well as environmental quality standards (EQS) for these substances in water and biota. Most of the proposed biota EQS are referring to fish as support of the EQS and sentinel species accordingly. When formally adopted, these provisions will require Member States to set chemicals monitoring programs based on biota. Based on the experience gained in France from the nationwide surveys of fish contamination in the context of PCB action plans (2008-2013), this study aims to design the characteristics of a freshwater fish monitoring program allowing to check the compliance of water bodies to (biota) EQS and identify contamination trends. Moreover, the study aims to outline an efficient strategy allowing one to overcome the difficulties inherent to a fish-only-based survey and leaned to other existing networks, e.g. sediment-based.

It does not seem relevant to address all the priority substances having a biota-EQS in the future monitoring program design: hexachlorobutadiene was seldom detected (among 1730 samples from the whole country in 2009-2010), while polycyclic aromatic hydrocarbons are biotransformed by fish. Hexachlorobenzene exceeds the EQS in a few sites, most being related to historical pollutions (Ill, Rhine, Durance); therefore, this substance might not deserve a systematic monitoring. Conversely, due to its physicochemical properties, the pentachlorobenzene could rather be monitored in biota than in water. According to the available data, the case of mercury, which generally exceeds the EQS for biota, but not the regulatory threshold for food consumption, should be further discussed. There are no recent data concerning heptachlor and its epoxy derivative, hampering any evaluation for these compounds.

Stemming from the experience gained with PCBs, the following recommendations are made concerning fish monitoring:

1. sampling of individuals; pooled samples should be avoided.
2. ideally, sampling should be realised at the end of the summer period, or the beginning of fall.
3. recommended species are the barbel (*Barbus barbus*), the chub (*Squalius cephalus*), and the river trout (*Salmo trutta fario*). Alternative recommended species include the common bream (*Abramis brama*) and the perch (*Perca fluviatilis*).
4. the minimal mass of individual fish sampled should be 200 g; large individuals should not be singled out when individuals of various sizes are caught; conversely, the selected samples should cover a range of sizes.
5. 7 to 9 individuals of the same species should be collected, so as to warrant a probability to correctly estimate EQS exceedance of  $\geq 80\%$  with  $\leq 20\%$  error.
6. fish size, mass and age should be determined, as well as gender if possible. The analysis of isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) is also recommended.
7. the same sampling program should be used for compliance checking and trend analysis.
8. for trend analysis, the implementation of specimen banks would help to optimize the allocated resources. Given that status report are to be provided every 6 years, such banks would allow more flexibility in the analytical programs.

A tiered monitoring strategy seems a good compromise between the robustness and overall relevance of the results and resources allocated. In this study we propose a two-tiers approach (1-screening, 2-confirmation), with the first tier using alternative supports such as caged organisms, sediment or passive samplers. Depending on the support (invertebrates, sediment or passive sampler), various models would be involved to predict the compliance to EQS: trophic magnification factors (TMF) in the case of invertebrates, biota-sediment accumulation factors (BSAFs) in the case of sediment, and

back-calculation of dissolved concentrations for passive samplers. In the latter case, the EQS would also be converted into an equivalent dissolved concentration, on the basis of bioaccumulation factors. A predicted exceedance of the EQS would trigger a tier 2 assessment, using fish sampling on the basis of the aforementioned technical recommendations. The implementation of such a strategy entails the following developments:

- a) to determine TMFs for at least polybromodiphenylethers (PBDE), hexabromocyclododecane (HBCDD) and perfluorooctanesulfonate (PFOS), and their variability.
- b) to improve the existing BSAF-based sediment threshold for PCBs.
- c) to study the relationship between the contamination of sediments and that of fish for PBDEs and HBCDD.
- d) to determine the distribution of BSAFs for PBDEs and HBCDD, and to derive BSAF-based sediment thresholds for these compounds.
- e) to draw up a thorough protocol for the deployment and operating of passive samplers, to specify the parameters to be used for interpreting the results.
- f) if several options were available for the same group of compounds at tier 1 (screening), to compare these options (technical aspects, costs).
- g) whatever the option and the tier and the priority substance, to determine the type II error rate (false negatives).

- **KEY WORDS (THEMATIC AND GEOGRAPHICAL AREA)**

Water framework directive – WFD – environmental quality standard – EQS – bioaccumulation – biomagnification – monitoring strategy – fish – caged organism – passive sampler – research need.



• **SOMMAIRE**

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>SUBSTANCES PRIORITAIRES .....</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>METHODES.....</b>	<b>10</b>
3.1	Echantillonnage et analyse.....	10
3.2	Constitution des jeux de données exploités.....	10
3.3	Statistiques .....	11
<b>4</b>	<b>ECHANTILLONNAGE ET ANALYSE DU BIOTE (POISSONS) .....</b>	<b>12</b>
4.1	Type d'échantillons.....	12
4.2	Effectifs.....	14
4.2.1	Etat des lieux (conformité des masses d'eau par rapport aux NQE).....	14
4.2.2	Analyse des tendances .....	15
4.3	Recueil et bancarisation des données .....	16
4.4	Variabilité saisonnière.....	17
4.5	Variations de la contamination en fonction des contaminants et des espèces.....	19
4.5.1	PCBs, dioxines et furanes .....	19
4.5.2	PFOS.....	19
4.5.3	PBDE.....	22
4.5.4	Optimisation du choix des espèces à suivre .....	24
<b>5</b>	<b>PROCESSUS DETERMINANTS DE LA CONTAMINATION DES POISSONS.....</b>	<b>26</b>
5.1	Rôle des sédiments .....	26
5.1.1	PCB.....	26
5.1.2	Autres substances prioritaires .....	26
5.2	Bioamplification : BMF, TMF .....	27
<b>6</b>	<b>AUTRES APPROCHES EUROPEENNES UTILISEES POUR EVALUER LA CONFORMITE AUX NQE BIOTE .....</b>	<b>29</b>
6.1	Pays-Bas : référence à l'eau .....	29
6.2	Grande Bretagne : échantillonneurs passifs ? .....	29
6.3	Suède : dans le poisson, tout est bon .....	29
<b>7</b>	<b>ELEMENTS POUR LE PROCHAIN ETAT DES LIEUX .....</b>	<b>30</b>
<b>8</b>	<b>SYNTHESE : QUEL PROTOCOLE DE SURVEILLANCE DU BIOTE (POISSONS) ? .....</b>	<b>30</b>
8.1	Recommandations techniques.....	30
8.2	Vers une stratégie à moyen terme .....	30
8.2.1	Conformité aux NQE-biote.....	30
8.2.2	Tendances .....	32

# Surveillance des substances prioritaires dans le biote

## Retour d'expérience sur l'utilisation du poisson et propositions

### 1 Introduction

Conformément aux dispositions de la directive 2000/60 pour l'eau concernant « l'état chimique », le projet de directive 2011/0429 (E.C., 2012) établit une liste de substances prioritaires étendue par rapport à celle en vigueur depuis 2000, ainsi que des normes de qualité environnementale (NQE) pour l'eau et le biote. Dans le cas du biote, les NQE proposées visent selon les cas la protection de la santé humaine via la consommation de produits de la pêche, ou plus rarement la protection de prédateurs vis à vis d'effets chroniques par voie alimentaire (dit empoisonnement secondaire). La cible « poisson » est la plus fréquente. Ces dispositions, lorsqu'elles seront formellement adoptées, induisent pour les états membres une obligation de surveillance du biote venant s'ajouter aux dispositifs (réseaux) de surveillance déjà en place. En revanche, ce projet de directive ne comporte pas de NQE applicable au sédiment, bien que la méthodologie pour les déterminer ait été discutée et rédigée (EC, 2011), comme requis par la directive 2000/60. Ceci soulève donc la question de l'articulation des réseaux de surveillance relatifs au sédiment avec le dispositif DCE, sinon la question de la pertinence du maintien de ces réseaux. Nous n'aborderons pas ici ce dernier aspect, qui n'était en tout état de cause pas posé dans le cadre de cette étude, et n'examinerons que l'aspect de la relation entre contamination des sédiments et contamination des poissons, qui elle était clairement incluse.

La directive en préparation implique de produire (a) un état des lieux de la contamination du biote établissant la conformité des masses d'eau aux NQE, à échéance 2015, (b) une analyse des tendances. De fait, la préparation de l'état des lieux est déjà engagée, et le temps disponible ne permettra pas a priori de faire autre chose que valoriser les informations déjà disponibles. Au-delà de l'échéance 2015, une stratégie de surveillance pérenne devra être mise en place dans la perspective d'un nouvel état des lieux à l'horizon 2021.

Les informations disponibles actuellement comprennent en particulier les données issues des plans d'actions sur les polychlorobiphényles (PCB) institués en 2008 au niveau national et dans le bassin Rhône-Méditerranée. Ces plans ont permis de constituer des bases de données sans égale en France à l'heure actuelle. L'expérience unique acquise au cours de ces plans s'avère très précieuse pour la construction de cette stratégie pérenne. Dans cette perspective, les objectifs de l'étude présentée ci-après consistaient à

- Exploiter les bases de données disponibles et la littérature scientifique pour déterminer les caractéristiques d'un programme de surveillance du poisson permettant de vérifier la conformité aux NQE et l'analyse des tendances : quelles espèces, quel(s) type(s) d'échantillons, quels effectifs, quelle fréquence ...
- Esquisser une stratégie efficiente pour la surveillance du biote qui permette de surmonter les difficultés inhérentes à une surveillance basée sur le poisson, et s'appuie sur les réseaux déjà en place (par exemple sur les sédiments).
- Préciser les besoins de développement qu'impliquerait cette stratégie

### 2 Substances prioritaires

La liste révisée de substances prioritaires incluses dans le projet de directive 2011/0429 (E.C., 2012) comprend un certain nombre de substances ou familles persistantes et accumulables dans le biote (Tableau 1). Sauf mention contraire, les NQE-biote visent un objectif de protection de la santé humaine via la consommation de poisson, ou la protection de prédateurs supérieurs (oiseaux ou mammifères piscivores) et par voie de conséquence impliquent une vérification de conformité aux NQE en référence à ce type d'organisme.

Jusqu'à présent, en application de la directive sur les NQE pour les « substances prioritaires » (E.C., 2008), seules trois substances ou familles étaient dotées de NQE biote : le mercure et ses composés, l'hexachlorobenzène (HCB) et l'hexachlorobutadiène (HCBu). La nouvelle directive (E.C., 2012), qui abrogera et remplacera celle de 2008, introduira des NQE biote à la fois pour des substances prioritaires déjà listées et pour de nouvelles substances prioritaires, notamment l'ensemble polychlorodibenzodioxines (PCDD), polychlorodibenzofuranes (PCDF) et PCB de type dioxine (PCB-DL) (Tableau 1).

N° DCE	Désignation	Numéro CAS	NQE biote	Commentaire
5	Polybromodiphényl-éthers	-	0.0085	6 congénères visés, représentant les mélanges techniques Penta- et Octa-BDE
15	Fluoranthène	206-44-0	30	HAP
16	Hexachlorobenzène	118-74-1	10	
17	Hexachlorobutadiène	87-68-3	55	
21	Mercure et ses composés	7439-97-6	20	
26	Pentachlorobenzène	608-93-5	367	
28	Benzo(a)pyrène	50-32-8	2 (poisson), 5 (crustacés et céphalopodes), 10 (mollusques)	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) ; le benzo(a)pyrène est considéré comme traceur pour le groupe ; lui seul devra être surveillé
	Benzo(b)fluoranthène	205-99-2		
	Benzo(k)fluoranthène	207-08-9		
	Benzo(ghi)pérylène	191-24-2		
	Indéno-pyrène	193-39-5		
34	Dicofol	115-32-2	33	
35	Perfluoro-octane sulfonate et ses dérivés	1763-23-1	9.1	
37	Dioxines et composés de type dioxine	Note infra « 10 » dans l'annexe 10 de la directive 2000/60	0.0065 µg.kg <sup>-1</sup> TEQ <sup>1</sup>	Somme des concentrations de PCDD, PCDF et PCB-DL pondérées par leurs TEF <sup>2</sup> respectifs
43	Hexabromocyclododécane	Note infra « 12 » dans l'annexe 10 de la directive 2000/60	167	
44	Heptachlor – heptachlor époxyde	76-44-8 / 1024-57-3	6.7*10 <sup>-3</sup>	

Tableau 1 – Liste des substances prioritaires d'intérêt pour le biote (NQE en µg.kg<sup>-1</sup> poids frais)

L'HCBu n'a été que rarement détecté et n'a jamais dépassé la NQE dans les poissons analysés dans le cadre du plan d'actions PCB, soit 1730 lots, provenant de 220 sites répartis dans les 6 bassins (Babut *et al.*, 2011a). Il n'a été mesuré que dans 7 rejets sur 2876 inventoriés dans l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses dans les rejets (RSDE) en 2008, 1 seul site représentant 99% du flux total à lui seul (Barré *et al.*, 2008). Les données « poissons » paraissent suffisantes pour le prochain état des lieux, et justifient qu'au-delà cette substance ne soit pas systématiquement prise en compte dans les programmes de surveillance du biote.

L'HCb est fréquemment détecté, mais dépasse rarement la NQE. Il s'agit principalement de sites correspondant à des secteurs connus pour une pollution historique par cette substance : anguilles capturées dans l'Ille (Haut-Rhin) et le Rhin, barbeaux de la Durance (Babut *et al.*, 2011a). S'il ne paraît pas nécessairement pertinent de mesurer systématiquement l'HCb dans le biote à l'échelle du territoire national, la surveillance des sites concernés (tendances temporelles en particulier) devrait cependant être maintenue.

Le cas du mercure (Hg) est plus délicat : le dépassement quasi systématique de la NQE-biote dans le poisson (Babut *et al.*, 2010a, Babut *et al.*, 2010b) pourrait inciter à faire l'économie de la surveillance dans le biote. La norme sanitaire en revanche n'est que rarement dépassée. L'intérêt d'une surveillance systématique du biote au titre de la mise en œuvre de la directive 2000/60 n'est donc pas évident, sans préjuger de la nécessité de gérer de manière satisfaisante les situations de dépassement de la norme sanitaire, et d'appliquer les dispositions communautaires aux rejets.

Bien que le projet de directive n'ait pas fixé de NQE biote pour le pentachlorobenzène (PeCB), la surveillance dans le biote paraît plus pertinente que dans l'eau : la fiche de donnée établie pour cette substance, datée de juillet 2005, montre que la concentration dans l'eau équivalente à la NQE biote

<sup>1</sup> Concentration toxique équivalente à la 2,4,7,8 tétra-chloro-dibenzo-dioxine

<sup>2</sup> facteurs d'équivalence toxiques

est nettement inférieure à la NQE eau établie à partir des données d'écotoxicité et visant la protection des organismes pélagiques. Quelle que soit la raison de l'omission du PeCB dans le projet de directive 2011/0429, il paraît donc plus pertinent de le prendre en compte dans le plan de surveillance du biote, les Etats Membres ayant toujours la possibilité pour l'état des lieux de choisir un autre compartiment que celui ciblé par la directive, pour autant qu'il soit possible de réaliser une conversion entre compartiments environnementaux et de justifier que les NQE définies pour ces matrices alternatives assurent une protection équivalente à celle fixée par la NQE figurant dans la directive.

En ce qui concerne les HAP (fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(b)- et (k)-fluoranthène, benzo(ghi)pérylène et indéno-pyrène), aucune donnée n'a été recueillie dans le poisson dans le cadre du plan d'actions PCB. En tout état de cause, ces substances sont en général bio-transformées dans le foie des poissons (Van der Oost *et al.*, 1994, Baussant *et al.*, 2001), et ne sont donc pas bioamplifiées en tant que tels. Leur surveillance dans les poissons ne paraît pas pertinente, tandis qu'elle peut l'être dans les mollusques, par rapport au risque pour les prédateurs de ces mollusques (empoisonnement secondaire).

Nous n'avons pas connaissance de données françaises récentes concernant la contamination du biote par le dicofol ni l'heptachlor et son époxyde ; ces substances n'ont pas non plus été mesurées dans l'inventaire RSDE de 2008.

Les substances examinées dans la suite de ce rapport sont indiquées par les cellules grisées dans le Tableau 1. Cette sélection ne préfigure pas celle des substances à suivre effectivement dans le biote, mais reflète plutôt l'état des connaissances (y compris opérationnelles) actuelles qu'il était possible d'analyser.

## **3 Méthodes**

### **3.1 Echantillonnage et analyse**

L'avis de l'AFSSA du 5 février 2008 (AFSSA, 2008) a servi de référence en matière de protocole d'échantillonnage. Cet avis préconise de constituer 10 échantillons de poissons par point de pêche, l'objectif étant de constituer au moins 5 échantillons de poissons appartenant à la catégorie des espèces considérées comme fortement bioaccumulatrices (anguille, barbeau, brème, carpe ou silure) et 5 échantillons de poissons appartenant à la catégorie des espèces considérées comme faiblement bioaccumulatrices (avec en priorité gardon, perche, sandre ou vandoise). Chaque échantillon doit être constitué de un ou plusieurs individus de la même espèce dont le poids total représente un minimum de 400g de poids frais.

La préparation des échantillons et les méthodes d'analyses sont normalisées et suivent les préconisations du règlement européen sur le contrôle des denrées alimentaires (C.E., 2006). Elles sont réalisées par différents laboratoires, tous accrédités et participant à des essais inter-laboratoires, par conséquent, l'ensemble des résultats obtenus sont considérés comme comparables.

### **3.2 Constitution des jeux de données exploités**

Compte tenu de l'hétérogénéité (échantillons composites ou individuels) et de la diversité spécifique des données collectées dans les deux bases de données exploitées dans cette étude, une sélection de jeux de données homogènes a été opérée préalablement à l'analyse statistique. Le principe de cette sélection, dont les modalités ont parfois légèrement varié, est rappelé Figure 1. Des indications plus détaillées, notamment sur les effectifs par espèce obtenus dans l'une ou l'autre analyse statistique, figurent dans les rapports antérieurs (Mathieu et Babut, 2012) ou publications dérivées (Babut *et al.*, 2012).

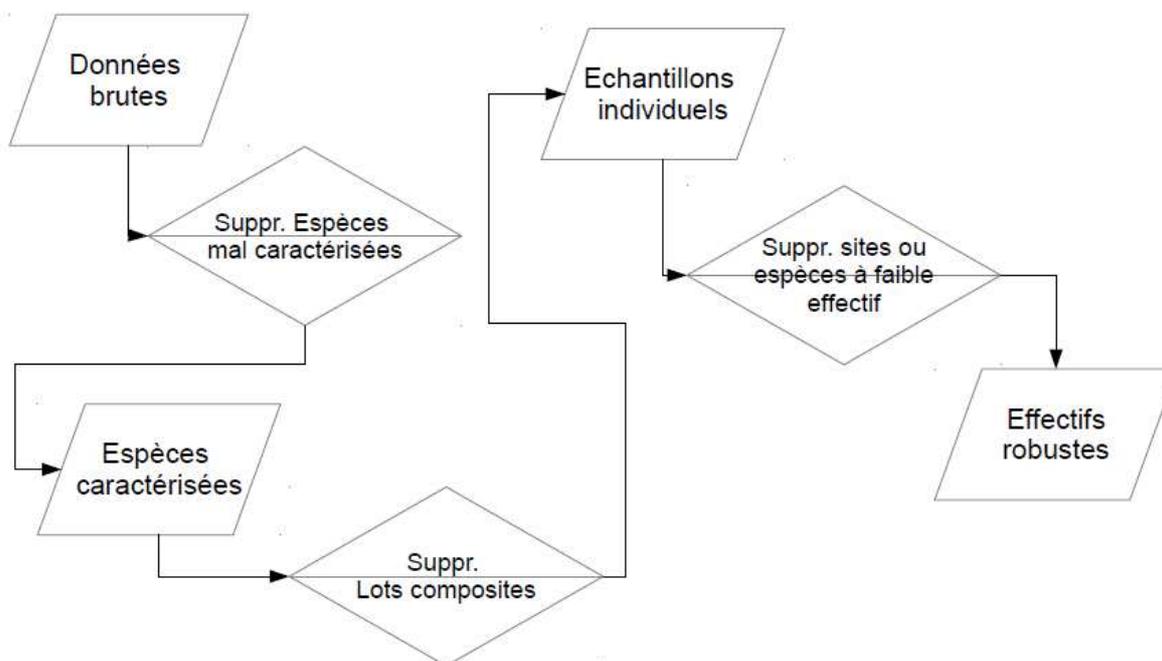


Figure 1 – Procédure de sélection des données aux fins d'analyse statistique

Les données exploitées ont été extraites de la base issue du plan national d'actions sur les PCB (<http://pcb.sie.onema.fr/pcb/>), et de celle résultant du plan d'actions PCB dans le bassin Rhône-Méditerranée ([http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/usages-et-pressions/pollution\\_PCB/basepcb/index.php](http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/usages-et-pressions/pollution_PCB/basepcb/index.php)).

Un jeu de données séparé a été utilisé dans cette étude pour étudier l'effectif optimal (§ 4.2.1 ci-dessous). Il s'agit de 39 carassins prélevés sur le plan d'eau du Grand Large (45° 46' 56" N ; 4° 58' 30" E), pour lesquels les PCB, PCDD et PCDF ont été analysés dans le cadre d'une étude de la Délégation de bassin de la DREAL Rhône-Alpes (Pradelle *et al.*, 2012).

### 3.3 Statistiques

Les « données censurées » (<LQ) ne peuvent être déterminées avec précision. Ne pas prendre en compte ces données inférieures à la LQ, ou les substituer par une autre valeur arbitraire telle que 0, LQ/2 ou LQ, biaise les résultats, qu'il s'agisse de décrire les distributions ou de procéder à des analyses multivariées, des régressions etc. ; nous avons donc adopté chaque fois que possible l'approche NADA (Helsel, 2005, 2012) qui permet de prendre en compte les données censurées dans les procédures statistiques.

Pour les essais ou simulations présentés dans la suite du rapport, les approches mises en œuvre sont résumées ici :

- Recherche de l'effectif optimal (§ 4.2.1) : sous le logiciel R, 10000 sous-échantillons de 3 à 35 individus ont été générés de façon aléatoire. Pour chaque série de *bootstrap* (correspondant à une taille de sous-échantillonnage), le pourcentage d'individus dépassant le seuil a été calculé sur chacun des 10000 sous-échantillons. La distribution de ces pourcentages est ensuite étudiée à l'aide d'un box plot, dont les quantiles Q10, Q25, Q50, Q75 et Q90 sont reportés sur un graphique. Ainsi, ces valeurs permettent de comparer les sous-échantillons à l'échantillon total.
- Variabilité saisonnière (§ 4.4) : application du test de Wilcoxon afin de déterminer si les différences de concentration et de taux de lipides étaient significatives en fonction de la saison.
- Aptitude des espèces à l'accumulation (§ 4.5) : dans le cas du PFOS, une analyse en composantes principales (ACP) adaptée pour données censurées (ACP sur rangs) a été effectuée, avec comme variables la concentration en PFOS, la taille, la masse, le sexe et l'âge, ainsi que le taux de lipides, et l'espèce en variable qualitative. De manière similaire, pour les PBDE, nous avons réalisé une ACP avec comme variables la somme des concentrations des 6 congénères visés par le projet de directive 2011/0429, le taux de lipides, la taille et l'espèce en variable qualitative.

- Relations avec la contamination des sédiments (§ 5.1) : des facteurs d'accumulation (BSAF, voir Équation 1 page 26) ont été générés par *bootstrap* des concentrations de PCB dans les sédiments et les poissons espèce par espèce et site par site, puis les quartiles (Q25, Q50 et Q75) déterminés, par espèce et par site.

Pour tous les tests, le seuil de significativité alpha a été fixé à 5%.

## 4 Echantillonnage et analyse du biote (poissons)

### 4.1 Type d'échantillons

La recommandation pratique de collecter une masse minimum de 400 grammes de chair du protocole 2008 (AFSSA, 2008, 2009) a eu comme conséquence qu'environ la moitié des lots analysés sont composites (« poolés »).

L'utilisation d'échantillons composites est parfois considérée comme plus représentative de l'état de contamination de populations (Gewurtz *et al.*, 2011). Toutefois, elle s'accompagne d'une perte « sèche » d'informations sur les co-variables potentielles ou avérées (âge, sexe ...) de la contamination. On perd également, dans cette approche, l'information sur la distribution de la contamination et la possibilité de détecter des valeurs exceptionnelles (*outliers*). En effet, la concentration résultante est approximativement équivalente à la moyenne arithmétique des concentrations des individus composant le lot, à condition que ces lots soient composés d'individus de même taille, alors que bien souvent les distributions réelles de contaminants suivent une loi log-normale (Gewurtz *et al.*, 2011). Les résultats obtenus à partir de l'échantillon composite ne sont alors pas représentatifs de la valeur centrale de la distribution. Enfin même quand on dispose de suffisamment de lots composites pour procéder à des analyses statistiques (e.g. ANOVA), la variance est sous-estimée.

L'analyse réalisée par (Pradelle *et al.*, 2012) va dans le même sens, en montrant une forte variabilité d'âge et de niveau de contamination au sein de lots d'individus appartenant à la même classe de taille.

Cependant la base de données nationale contient 49,8% de lots constitués de plusieurs individus. La question se pose donc de savoir si l'on aurait pu atteindre un diagnostic de même étendue en n'analysant que des individus. Il ne s'agit pas de savoir combien de lots sont perdus si seules les analyses individuelles sont exploitées, mais d'évaluer si le territoire est couvert de manière homogène lorsque les lots composites sont écartés. Pour ce faire, on examine la répartition géographique des stations ne comptant que des prélèvements de lots composites (Figure 2).

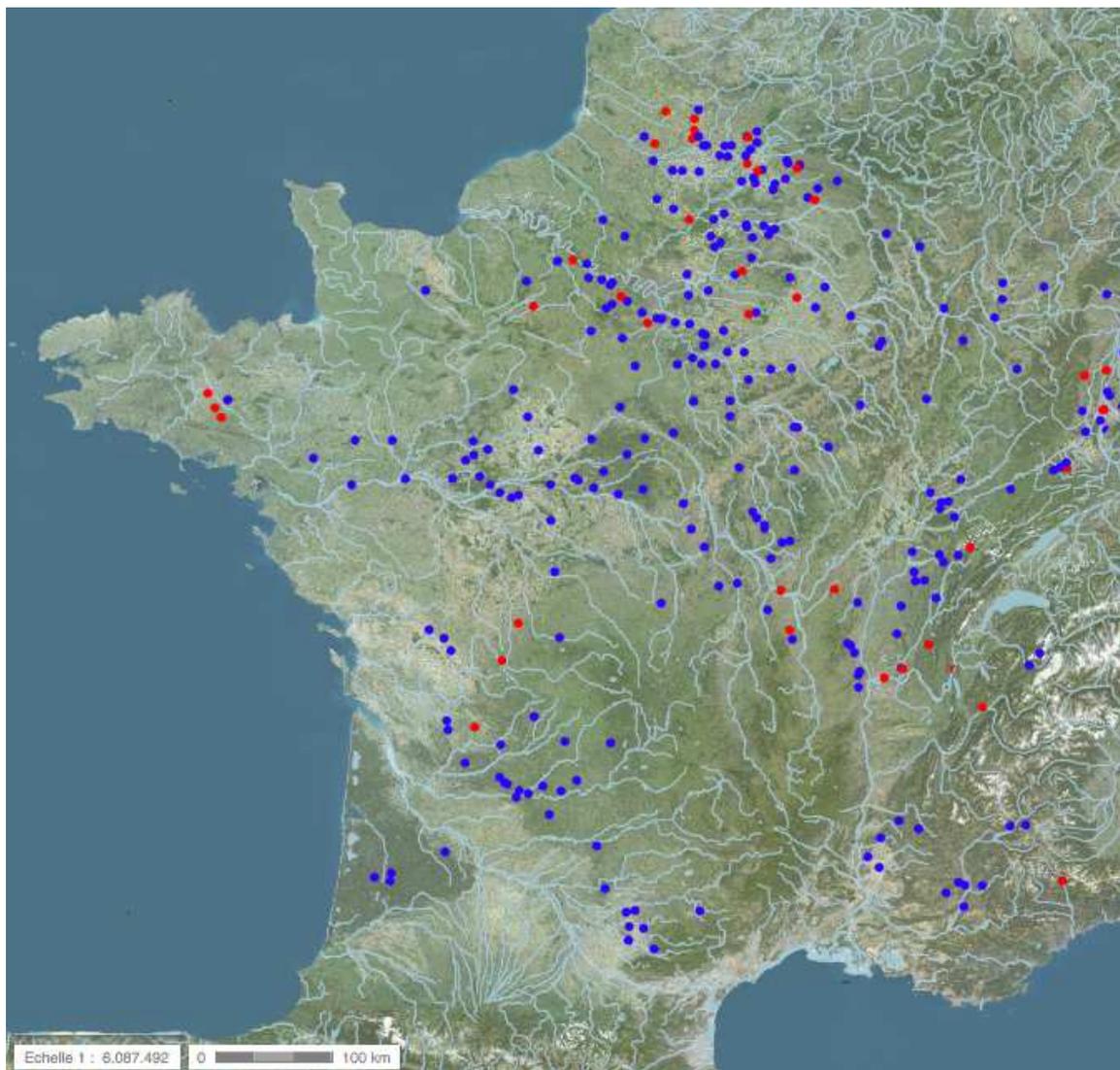


Figure 2 - Répartition géographique des stations n'ayant que des analyses en lots poolés (points rouges) et des stations ayant des lots individuels en tout ou partie (points bleus)

Sur les 313 stations de la base issue du plan national, 14% n'ont eu que des prélèvements poolés. Cependant leur répartition est assez homogène sur les bassins versants. Par conséquent, les analyses statistiques recourant uniquement aux lots individuels ne présentent pas de biais spatial évident. **Pour autant que les pêches scientifiques mises en œuvre à l'avenir aient la même efficacité, on ne perdra donc pas d'information essentielle en termes de couverture spatiale en ne collectant et n'analysant que des individus, tout en obtenant des données plus exploitables en termes d'analyse de tendances ou de dépassement des normes de qualité environnementale (NQE) pour le biote.**

Par contre, **la question technique de la masse minimale analysable mérite d'être réévaluée** : de fait dans de nombreux cas il est resté du matériau lyophilisé, parfois en grande quantité, même dans le cas des lots composites. Le minimum de 400 g pourrait probablement être largement revu à la baisse, en conservant une marge de sécurité pour pouvoir répéter l'analyse en cas de besoin.

La discussion ci-dessus concerne les démarches de diagnostic, et vaut donc pour l'utilisation des données de contamination mises en regard des NQE. La question de l'utilisation éventuelle d'échantillons composites se pose aussi pour le suivi des tendances. Selon (Bignert, 2012), le recours à des échantillons individuels est également préférable dans ce cas :

- La connaissance de la variance est une donnée importante ; c'est souvent le premier signe d'une évolution des niveaux de contamination ; comme indiqué plus haut, dans le cas des lots composites la variance risque d'être sous-estimée, et sera de toute façon moins sensible que celle d'échantillons individuels.
- De même l'utilisation des individus permet de choisir le descripteur le plus approprié à partir de l'étude de la distribution.

- Elle permet également d'ajuster les concentrations « brutes » aux variations des « facteurs confondants » (par exemple taux de lipides, âge, taille, voire régime alimentaire) sur la base de relations statistiques.

(Bignert, 2012) reconnaît toutefois que l'utilisation de pools d'individus permet d'économiser les ressources dans des proportions importantes ; cette approche serait acceptable si la variance était due à des différences temporelles, spatiales ou physiologiques de faible amplitude, plutôt qu'aux erreurs analytiques. **Pour l'analyse des tendances, il paraît donc préférable également de procéder à l'analyse d'échantillons individuels, au moins le temps de bien comprendre les sources de variabilité.**

## 4.2 Effectifs

### 4.2.1 Etat des lieux (conformité des masses d'eau par rapport aux NQE)

La méthode utilisée ici consiste à comparer la distribution de la somme des PCB<sub>i</sub> autour d'un seuil, entre l'échantillon total (39 carassins provenant d'un même site) et des échantillons de tailles inférieures, c'est à dire contenant moins d'individus. Pour faciliter la compréhension, l'échantillon comprenant les 39 carassins sera désigné par « échantillon total » et les échantillons de 3, 4, 5... individus, générés aléatoirement, seront qualifiés de « sous-échantillons ».

Dans un premier temps l'analyse a été menée pour le seuil 1 valant 42 960 pg.g<sup>-1</sup> pf, c'est à dire la valeur de la médiane (Q50) de l'échantillon total. Ainsi, 51% des individus de l'échantillon total se trouvent sur ou au dessus de ce seuil. Concernant les sous-échantillons, les résultats sont présentés Figure 3.

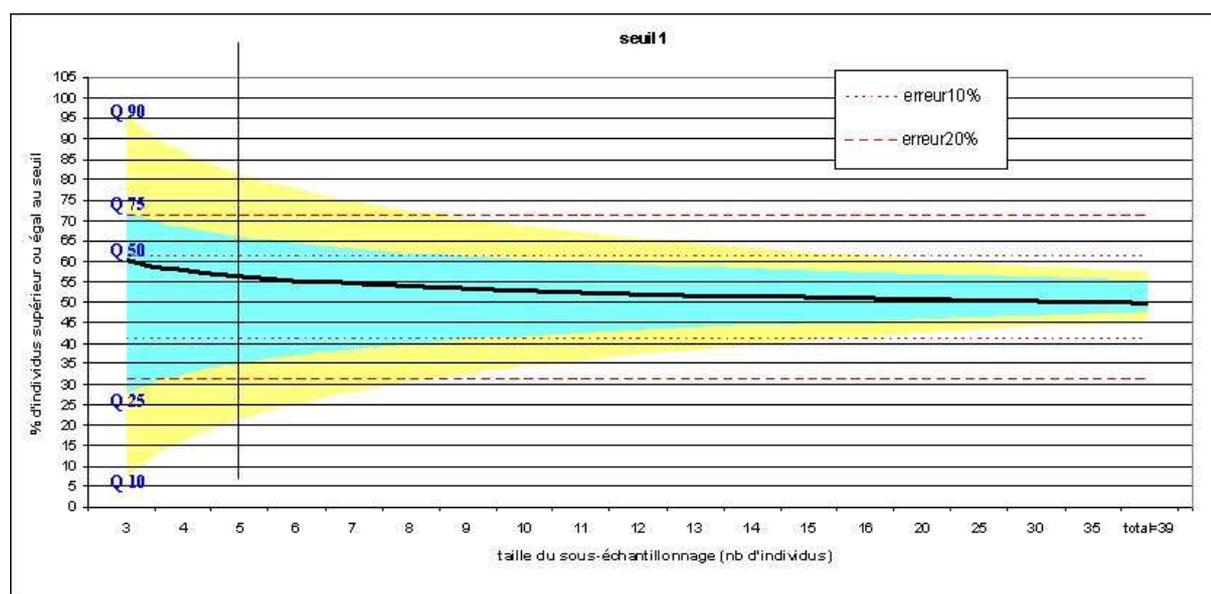


Figure 3 - Représentation de Q10, Q25, Q50, Q75 et Q90 des pourcentages d'individus sur ou au-dessus du seuil, en fonction de la taille de sous-échantillonnage. Au seuil fictif de  $\sum PCB_i = 42960$  pg.g<sup>-1</sup> pf.

L'ensemble des données relatives à chaque percentile ont pu être ajustées par une courbe logarithmique. Les coefficients de corrélation sont ainsi plus importants, comparés à ceux obtenus par un ajustement linéaire.

Si l'on considère la droite verticale noire à n=5 individus, il faut comprendre le graphique de la façon suivante : sur les 10000 sous-échantillons de 5 individus générés aléatoirement :

- 50 % (entre Q25 et Q75) possèdent de 35% à 65% de leurs individus sur ou au dessus du seuil.
- 15% possèdent entre 65% et 81% de leurs individus au-dessus ou sur le seuil (respectivement Q75 et Q90). L'échantillon total en comprenant 51%, tous ces sous-échantillons surestiment plus ou moins le nombre d'individus supérieurs ou égal au seuil.

- 15 % des sous-échantillons ont entre 22% et 35% de leurs individus au-dessus ou sur le seuil. Ces sous-échantillons sous-estiment plus ou moins le dépassement du seuil.

Afin de déterminer la taille optimale du sous-échantillonnage, la méthode proposée ici nécessite au préalable de fixer 2 conditions :

- le taux d'erreur acceptable : c'est à dire le pourcentage de sous estimations et sur estimations que l'on s'octroie.
- la probabilité de ne pas dépasser ce taux d'erreur.

Il faut donc réfléchir au départ à la condition suivante : « l'effectif est jugé optimal lorsqu'on a X% de chance de faire moins de Y% d'erreur »

A titre d'exemple, si l'on fixe la probabilité  $X=80\%$  et le taux d'erreur  $Y=20\%$ , la taille d'échantillonnage que l'on considère comme optimale est alors de 9 individus. En effet, ce n'est qu'à partir de 9 individus que Q10 et Q90 passent en dessous des 20% d'erreur d'estimation du dépassement du seuil. On a alors 80% de chance de prédire avec moins de 20% d'erreur le nombre d'individus qui dépassent le seuil sur la station. A cette même taille, on a également 50% de chance de faire moins de 10% d'erreur (Q25 et Q75 passe en dessous des 10% d'erreur par rapport à l'échantillon total).

Si l'on poursuit ce raisonnement, ce n'est qu'à partir de 15 individus que tous les quartiles sont inférieurs à la limite de 10% d'erreur. Il faut donc prélever au moins 15 individus pour avoir 80% de chance de faire moins de 10% d'erreur.

Afin de juger de la fiabilité de la méthodologie et des résultats obtenus, 2 tests ont été réalisés :

- changement du seuil, et donc de la distribution de l'échantillon de départ
- changement du nombre d'individus dans l'échantillon de départ

On considère cette fois ci le seuil  $2= 62\ 551\ \text{pg.g}^{-1}$  correspondant à Q75 de l'échantillon total. A ce seuil, l'échantillon total possède 26 % d'individus au-dessus ou sur le seuil. Les mêmes résultats que précédemment sont obtenus quant à la taille optimale : à partir de 9 individus on a 80% de chance de prédire avec moins de 20% d'erreur le nombre d'individus qui dépassent le seuil.

Toute cette approche étant basée sur l'hypothèse que les 39 carassins de l'échantillon de départ représentent la population totale, la même analyse a été répétée avec des échantillons de départ constitués non pas de 39 individus mais 30 et 20. Les résultats sont identiques à ceux précédemment obtenus tout en étant décalés d'une taille de sous-échantillonnage. Ainsi, Q10 et Q90 passent en dessous des 20% d'erreur à  $n=8$  et  $n=7$  pour respectivement les tests à 30 et 20 individus au départ (au lieu de  $n=9$  lorsque l'on considère un échantillon total constitué de 39 carassins). Ceci montre aussi que la taille de l'échantillon de départ, considéré comme représentant la population totale, est en fait déterminante. Si l'échantillon de départ avait été constitué de 50, voire 100 carassins, l'effectif requis pour une fiabilité de 80% (9) aurait été vraisemblablement plus haut, sans pour autant augmenter linéairement. **Idéalement, cette analyse devrait donc être complétée par une analyse de la puissance.**

Toutefois, il ne faut pas oublier que la finalité est de déterminer la conformité du biote (poisson) d'un site à partir d'un nombre réduit d'espèces sentinelles, et ce à large échelle. Durant le plan d'actions PCB, l'effectif recommandé au départ (5 individus d'une même espèce) n'a pas toujours été atteint, loin de là. Il paraît donc illusoire de viser plus haut que 9 individus. **Nous recommandons de prélever entre 7 et 9 individus de chaque espèce sentinelle pour avoir 80% de chance de prédire avec moins de 20% d'erreur le nombre d'individus de cette espèce qui dépassent le seuil sur la station.**

En d'autres termes, cet effectif permettra de connaître la distribution de la contamination sur chaque site de façon robuste, mais il ne préjuge pas du critère de (dé)classement, par exemple X% d'individus d'une espèce au-dessus de la NQE. Ce critère n'a pas réellement de base scientifique ; il paraît cependant regrettable qu'il n'y ait pas d'indication sur ce point dans le guide technique sur la surveillance du biote (E.C., 2010), ou dans le projet de directive (E.C., 2012).

## 4.2.2 Analyse des tendances

Examinant des données sur la contamination de harengs de la mer Baltique par du DDT et des PCB entre 1969 et 1989, Bignert et al. montrent l'intérêt de disposer de données annuelles sur une période

suffisamment longue<sup>3</sup> (Bignert *et al.*, 1993).

Gewurtz et al. ont procédé à une analyse de puissance en fonction du nombre d'échantillons analysés par an (*within year replicates*) à partir de la base de données sur la contamination des poissons des Grands Lacs américains (Gewurtz *et al.*, 2011). Le résultat dépend de la taille de l'échantillon (effectif) et de la durée du programme. Typiquement, pour atteindre une puissance de 80% (cf. § précédent), il faut 10 ans avec une trentaine d'individus analysés chaque année, ou de l'ordre de 20 ans avec 5 individus par an.

Ces deux publications soulignent également qu'il est essentiel de connaître les causes de la variabilité de la contamination (facteurs biologiques et environnementaux) pour espérer évaluer correctement les évolutions temporelles.

Il paraît donc totalement illusoire d'espérer évaluer les tendances à long terme dans le biote pour les substances prioritaires en appliquant la fréquence suggérée par le guide technique européen pour la surveillance du sédiment et du biote (E.C., 2010), qui est d'une fois tous les 3 ans, ou même 6 ans<sup>4</sup>. Cela dit, Gewurtz et al. reconnaissent aussi l'importance du choix du modèle utilisé pour mettre en évidence les tendances (par exemple décroissance exponentielle de premier ordre), et que d'autres modèles seraient praticables pour détecter des tendances à terme plus court que 10 ans.

Le recours à des banques d'échantillons constituées au fil du temps permet de reconstituer des tendances assez rapidement, sans attendre 10 ou 20 ans, et en optimisant les coûts d'échantillonnage.

Recommandations :

- Bien que la vérification de conformité aux NQE et la détermination des tendances suivies par la contamination soient deux objectifs différents, impliquant des approches techniques et statistiques partiellement divergentes, **le programme de surveillance du biote à mettre en place devrait être configuré de façon à atteindre ces deux objectifs sur la base d'une seule et même procédure d'échantillonnage, afin de limiter les prélèvements de la faune aquatique et économiser les ressources.**
- Il convient également de **consolider les banques d'échantillons embryonnaires pour les poissons d'eau douce : ceci implique de préciser les modalités d'administration et d'exploitation de ces stocks, et d'assurer leur renouvellement en les alimentant à chaque étude ou annuité des programmes de surveillance.**
- Enfin, il serait également utile de **préciser les méthodes recommandées pour la modélisation des tendances, et leurs conditions d'application.**

### 4.3 Recueil et bancarisation des données

Plusieurs points peuvent être soulevés ici. Tout d'abord, sur des projets d'ampleur nationale, il est impératif que la bancarisation obéisse à des règles strictes en vue d'assurer une qualité suffisante des données, garantissant leur exploitation de manière homogène dans le temps.

Dans la banque de données issue du plan national d'actions PCB, le nombre de poissons au sein des lots n'est pas renseigné de façon systématique ce qui prête à confusion lorsque l'on cherche à ne sélectionner que ceux constitués d'un seul individu. L'espèce, la taille, etc. ne sont pas renseignées systématiquement. Ceci a conduit à écarter une proportion importante des données pour procéder aux analyses statistiques.

Afin de rendre minimale la sélection s'opérant sur les données, il est nécessaire de disposer de mesures de chaque paramètre sur chaque station. Globalement, on ne peut pas espérer « expliquer » les concentrations d'un contaminant quelconque si des paramètres explicatifs ne sont pas aussi renseignés.

**Les « métadonnées » indispensables sont l'espèce, la taille, la masse, l'âge et le taux de matières grasses musculaire, celles souhaitables sont le sexe et les isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ).** La détermination du  $\delta^{15}\text{N}$  dans la chair des poissons permet d'estimer le niveau trophique du poisson, par comparaison avec un organisme (par exemple consommateur primaire tel que mollusque filtreur) qui

<sup>3</sup> Lorsqu'ils comparent deux périodes distinctes de la série de données, aucune tendance n'apparaît ; au contraire lorsque l'ensemble de la série chronologique est prise en compte, il devient possible de distinguer une tendance ; une deuxième illustration souligne les biais (erreurs de diagnostic) introduits par une fréquence inférieure à l'année.

<sup>4</sup> Argumenté en fonction de la demi-vie des substances, ce qui mérite discussion pour celles qui peuvent être éliminées, comme les PBDE notamment, et même pour les autres

constitue la « ligne de base ».

#### 4.4 Variabilité saisonnière

La modélisant décrivant la bioaccumulation du PCB 153 chez les poissons avait indiqué une forte amplitude de variation annuelle de la concentration du congénère 153 dans la chair des poissons (Babut *et al.*, 2011a). Ce résultat, non confirmé par des données expérimentales à l'époque, peut avoir une incidence sur la période de programmation optimale des pêches.

Nous avons examiné 26 barbeaux pêchés au Grand Large (canal de Jonage), dont 8 d'âge non déterminé. Deux séries de pêche ont été effectuées, une à l'automne 2008 (octobre et novembre) avec un total de 14 individus capturés, et une au printemps 2011 (mai) comportant 11 individus. Un individu pêché durant l'été 2008 (août 2008) a été écarté du jeu de données du fait du manque de puissance pour tester l'effet « saison » avec une modalité « été ». Notre jeu de données comporte donc 25 individus (16 femelles et 9 mâles), répartis sur deux saisons, printemps et automne. Les variables (concentration en PCB, taux de matière grasse) sont normalisées par la taille des individus dans le but de l'imiter l'influence de l'âge, les individus plus vieux / plus grands étant exposés plus longtemps. Les comparaisons sont effectuées sur le congénère #153, du fait de sa forte accumulation dans les tissus des poissons et de sa bonne indication du niveau global de contamination des poissons par les PCBs (corrélation à la somme des 7 PCBs indicateurs, cf. notamment (Babut *et al.*, 2011a).

Les barbeaux du printemps présentent des concentrations significativement moins élevées en PCB153 que les individus de l'automne ( $p.value=0,006$  ; Figure 4). Les individus de l'automne ayant été pêchés uniquement en 2008, et les individus du printemps ayant été pêchés uniquement en 2011, nous ne pouvons pas déterminer si cette différence de concentration est due au fait que les poissons ont accumulé plus de PCB à la sortie de l'été, ou si la teneur en PCB dans le milieu a diminué entre 2008 et 2011, ou les deux à la fois. Si l'on s'intéresse à la variation du taux de matière grasse au cours de l'année, nous constatons que les barbeaux du printemps sont significativement moins gras que les individus de l'automne ( $p.value=0,007$  ; Figure 5).

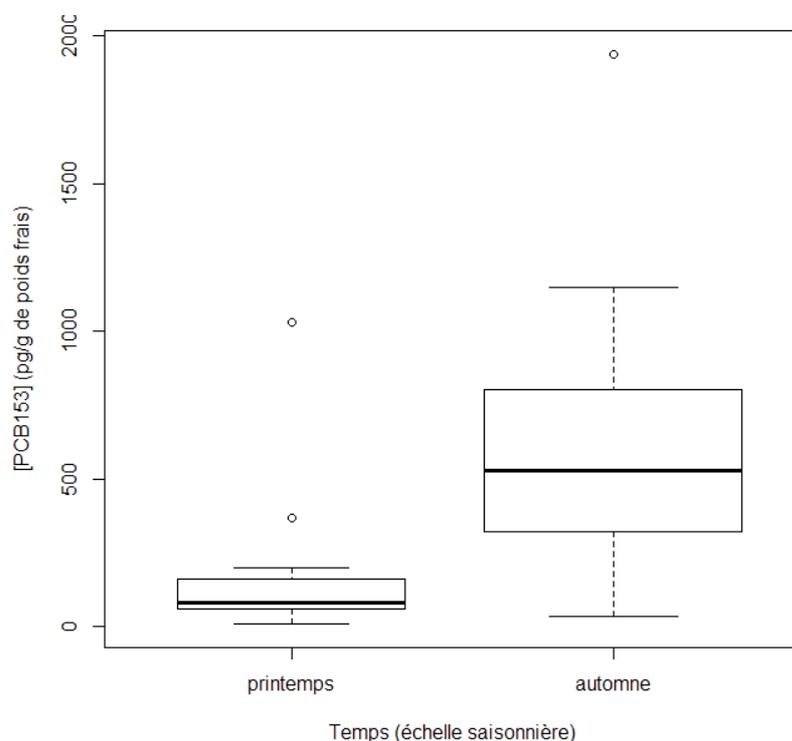


Figure 4 - Variation saisonnière de la concentration du congénère #153 chez les barbeaux du Grand Large

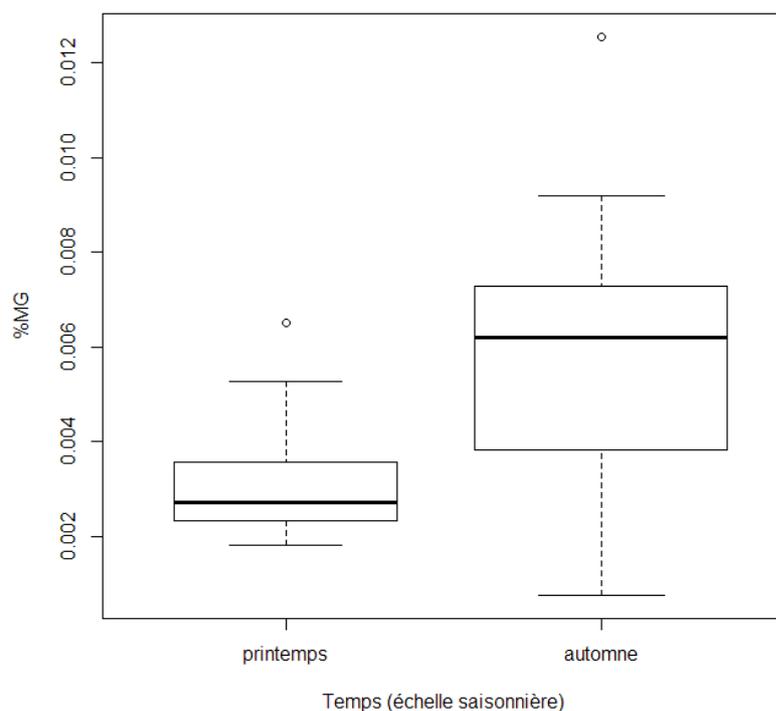


Figure 5- Variation saisonnière du taux de matière grasse dans les barbeaux du Grand Large

Puisque la concentration en PCB est influencée par le taux de matière grasse, et bien que les prélèvements du printemps et de l'automne n'aient pas été effectués la même année, ces résultats vont dans le sens des prédictions du modèle avec une forte amplitude saisonnière de la contamination. Les poissons vont augmenter leur taux de matières grasses musculaires durant l'été, là où la nourriture est abondante, et arrivent en automne avec un stock de matières grasses plus important qu'au printemps. Ceci favorise également l'accumulation de PCB153 qui est stocké avec les lipides, expliquant son augmentation de concentration dans le muscle durant l'été.

En revanche, dans le cas des carassins du Grand Large (cf. § 3.2), la comparaison des taux de lipides chez les individus pêchés en février, mai et novembre 2011 ne montre pas de variation significative, ni de la concentration en PCB153.

Des variations saisonnières comme celles observées chez le barbeau ont déjà été signalées, notamment chez une espèce d'alose des Grands Lacs (*Alosa pseudoharengus*) ou le bouffi (*Coregonus hoyi*), ainsi que chez leurs proies invertébrées (Stapleton *et al.*, 2002). Soulignant que dans le même temps les concentrations du terme source (eau du lac) étaient très peu variables, ces auteurs attribuent les variations observées à la croissance des organismes au printemps, à la dynamique des lipides et au comportement alimentaire. Un autre groupe a étudié l'élimination des PCB par une espèce de perche (*Perca flavescens*) dans une expérience au long cours menée à température ambiante, en aquarium extérieur (Paterson *et al.*, 2007a, Paterson *et al.*, 2007b). Les perches de moyenne ou grande taille n'éliminent pratiquement pas les congénères dont le log Kow > 5.8. Ils observent également une augmentation des concentrations de PCB normalisées par la teneur en lipides en hiver, coïncidant avec la déplétion des lipides (réserve énergétique). Ceci suggère qu'il n'y a pas de diminution de la charge totale de la plupart des congénères, notamment ceux qui dominent le cortège comme le 138 ou le 153, mais une redistribution interne, fournissant une partie de l'explication du mécanisme de bioamplification.

Suivant cette explication, au moins les espèces « fortement accumulatrices » sont susceptibles de voir leurs concentrations tissulaires (exprimées en pf) varier selon les saisons, les « faiblement accumulatrices » étant moins sensibles, pour diverses raisons possibles (et pour l'heure hypothétiques) comme une élimination partielle, ou une moindre efficacité d'assimilation.

Par ailleurs, la période de frai est parfois citée comme une période de l'année où les teneurs en lipides – et subséquemment celles en contaminants hydrophobes – sont significativement modifiées e.g. (Bignert *et al.*, 1993).

La variabilité saisonnière du niveau de contamination des filets peut donc avoir des conséquences

aussi bien en termes d'évaluation du niveau de contamination (comparaison à une NQE) que du suivi en tendance.

**Il conviendrait idéalement d'effectuer les pêches à une période fixe de l'année (fin de l'été - automne par exemple).** Toutefois, si le programme inclut un nombre élevé de stations cette proposition peut s'avérer difficile à mettre en œuvre, tant pour les équipes de pêche que pour les laboratoires d'analyse. Une alternative serait de minimiser l'effet de la date de pêche en estimant le niveau de contamination de l'organisme entier<sup>5</sup> à partir des teneurs mesurées dans les filets. (Gewurtz *et al.*, 2011), citant (Amrhein *et al.*, 1999), mentionne un coefficient de conversion compris entre 1.5 et 2.0 ; toutefois, (i) Amrhein *et al.* (1999) n'ont étudié que deux espèces (*Onchorynchus kisutch* et *mykiss*) pour un seul type de composés (PCB), et (ii) ils soulignent une variabilité importante de ce facteur entre les individus. Il est par ailleurs préférable de réaliser les campagnes en période d'étiage, tant d'un point de vue efficacité de la pêche que pour les conditions de sécurité. Il convient également de rappeler que pour les cours d'eau à salmonidés (de première catégorie), la pêche de la truite ou de l'ombre est interdite à partir de la deuxième quinzaine de septembre en raison du début de la période de reproduction de ces espèces.

Il serait par conséquent également souhaitable de **réaliser quelques séries de prélèvements au printemps et à l'automne d'un même cycle annuel sur quelques sites et plusieurs années pour mieux cerner la variabilité saisonnière.** De même, **le rapport entre le niveau de contamination des filets et celui de l'organisme entier mériterait d'être consolidé pour les espèces sentinelles retenues.**

## **4.5 Variations de la contamination en fonction des contaminants et des espèces**

### **4.5.1 PCBs, dioxines et furanes**

La variabilité des espèces échantillonnées dans le cadre des plans d'actions PCB, et ses effets sur l'analyse des résultats, à savoir en particulier une réduction drastique des jeux données prises en considération pour obtenir des effectifs par espèce permettant l'analyse statistique, ont déjà été soulignées (cf. notamment (Babut *et al.*, 2010, Babut *et al.*, 2011a). Ce constat répété a conduit à proposer un nombre réduit d'espèces sentinelles, à savoir le barbeau fluviatile (*Barbus barbus*) ou à défaut la brème commune (*Abramis brama*), le chevaine (*Squalius cephalus*), et pour les zones amont la truite fario (*Salmo trutta fario*) (Pradelle *et al.*, 2012). La brème et le barbeau représentent des espèces à fort potentiel d'accumulation des substances hydrophobes, de même vraisemblablement que la truite, tandis que le chevaine représente les espèces à potentiel d'accumulation plus réduit. Cependant, cette conclusion a été obtenue pour les PCB, PCDD et PCDF. Le potentiel d'accumulation des espèces est susceptible de varier selon les substances, en raison de leurs caractéristiques propres, qui déterminent les voies d'exposition, et des potentialités de biotransformation, qui peuvent varier d'une espèce à l'autre.

A partir des données disponibles dans le bassin Rhône-Méditerranée, nous avons cherché à évaluer les espèces à privilégier dans le cas des PBDE et du PFOS. Il s'agit de choisir des espèces suffisamment aptes à accumuler les composés visés pour éviter un diagnostic de faux négatif à une station (classement de la station comme non polluée alors qu'elle l'est). La notion de faux positifs paraît ici moins pertinente, même si l'utilisation d'espèces comme l'anguille conduirait plus souvent qu'avec d'autres espèces à considérer des sites comme pollués.

Cette évaluation devrait se faire sur la base des projets de NQE respectifs fixée à  $8,5 \cdot 10^{-3}$  ng.g<sup>-1</sup> pf pour la somme de 6 PBDE et de 9.1 ng.g<sup>-1</sup> pf pour le PFOS. Les concentrations relevées pour les PBDE étant toutes supérieures à la NQE (N= 1858), cet exercice n'a pas été mené de la même manière pour le PFOS que pour les PBDE.

### **4.5.2 PFOS**

De cette base nous retirons les espèces qui représentent moins de 20 individus sur tout le bassin. Nous sélectionnons ensuite les stations ayant au minimum 5 individus toutes espèces confondues afin d'obtenir une puissance statistique suffisante dans le classement du site en fonction de sa NQE. Il reste un total de 492 individus, répartis sur 65 stations et 9 espèces (Tableau 2).

---

<sup>5</sup> Cette correction ne sera valide que pour les substances faiblement éliminées (PCB non biotransformables par exemple)

<i>Espèce</i>	<i>Nombre de stations où l'espèce est présente</i>	<i>Effectif total</i>
Anguille d'Europe ( <i>Anguilla anguilla</i> )	13	50
Barbeau fluviatile ( <i>Barbus barbus</i> )	26	91
Brème commune ( <i>Abramis brama</i> )	11	24
Brochet ( <i>Esox lucius</i> )	14	23
Chevaine ( <i>Squalius cephalus</i> )	38	138
Hotu ( <i>Chondrostoma nasus</i> )	13	52
Perche ( <i>Perca fluviatilis</i> )	14	24
Tanche ( <i>Tinca tinca</i> )	13	35
Truite de rivière ( <i>Salmo trutta fario</i> )	16	55

Tableau 2 - Espèces candidates pour le suivi de contamination PFOS, nombre de stations et effectifs associés

Afin d'évaluer l'impact des espèces sur le classement des stations en fonction du dépassement de la NQE, chaque station est classée selon sa proportion d'individus dépassant ce critère. Nous allons tester ici deux méthodes, la première étant de considérer la station comme supérieure au seuil si plus de 20% des poissons de la station sont supérieurs à la NQE. La deuxième méthode est de considérer la station comme supérieure au seuil lorsque la médiane de la concentration en PFOS de la station dépasse la NQE. La variabilité des concentrations en PFOS des poissons est donc calculée pour chaque station du bassin et comparée à la NQE.

Nous pouvons ensuite déterminer la proportion de stations dans le bassin Rhône-Méditerranée supérieure au seuil fixé. Afin de mesurer l'impact des espèces sur ce classement des stations, la part des stations du bassin dépassant le seuil est calculée dans un premier temps à partir de la base de données initiales, donc toutes espèces confondues, puis en ôtant tour à tour une des 9 espèces (Tableau 3). Compte tenu de l'abondance du barbeau, du chevaine et de la truite, ce calcul a aussi été effectué pour barbeau et chevaine réunis, puis barbeau, chevaine et truite réunis.

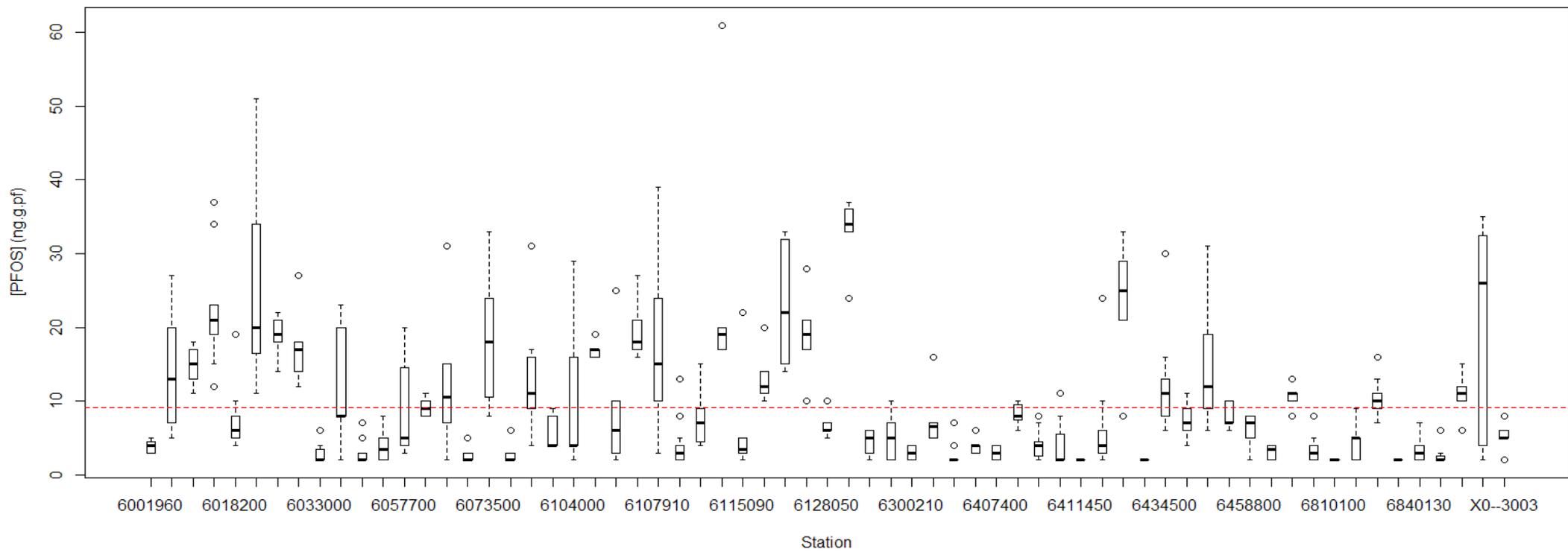


Figure 6 - Variabilité des concentrations en PFOS des poissons pour chaque station du bassin, toutes espèces confondues, versus projet de NQE-biote (ligne pointillée rouge)

Espèces prises en compte	Nombre d'individus	Nombre de stations	Pourcentage de stations supérieures au seuil	
			20% des indiv > NQE	médiane > NQE
Toutes les espèces (≥ 5 indiv/station)	492	65	50.77%	36.92%
Toutes SAUF Anguille	442	57	42.11%	28.07%
Toutes SAUF Barbeau	401	63	50.79%	33.33%
Toutes SAUF Brème	468	65	49.23%	36.92%
Toutes SAUF Brochet	469	65	47.69%	38.46%
Toutes SAUF Chevaine	354	63	53.97%	44.44%
Toutes SAUF Hotu	440	64	51.56%	39.06%
Toutes SAUF Perche	468	65	47.69%	35.38%
Toutes SAUF Tanche	457	64	51.56%	37.50%
Toutes SAUF Truite	437	62	51.61%	37.10%
Barbeau+Chevaine+Truite	284	53	35.85%	28.30%
Barbeau+Chevaine	229	48	35.42%	29.17%

Tableau 3 - Proportion des stations du bassin Rhône-Méditerranée dépassant le seuil fixé, en fonction des espèces prises en compte

Selon la méthode de calcul utilisée, le pourcentage de stations supérieures au seuil varie de 6 à 17% selon les espèces prises en compte. Toutes espèces confondues plus de la moitié des stations sont supérieures au seuil (méthode 20%), ou près de 37% (méthode médiane). En enlevant les espèces Anguille, Barbeau, Brème et Perche du jeu de données, un nombre moins important de stations dépassent l'un ou l'autre seuil. Ceci traduit une capacité d'accumulation du PFOS plus importante pour ces espèces que pour les autres. A l'inverse, pour les espèces Chevaine, Hotu, Tanche et Truite, la part des stations dépassant le seuil est plus importante en les retirant du calcul qu'en gardant toutes les espèces. Ceci traduit une capacité d'accumulation de ces espèces a priori moindre que les autres espèces. Le Brochet se démarque des autres espèces puisque selon le seuil utilisé, moins de stations sont déclassées (seuil 20%) ou à l'inverse le nombre de stations est plus important (seuil médiane) que le pourcentage de référence toutes espèces confondues lorsqu'on retire cette espèce. Ceci souligne incidemment l'effet du choix du critère de déclasserment des stations. Enfin, la plus faible part de stations dépassant le seuil est trouvé lorsque seules les espèces Barbeau et Chevaine réunies, puis Barbeau, Chevaine et Truite réunies sont prises en compte. Un protocole d'échantillonnage n'utilisant que ces espèces aurait donc pour conséquence de sous estimer la contamination sur les sites. **Un bon compromis serait donc de choisir le barbeau, la brème, la perche et la truite.** Nous ne préconisons pas l'anguille, malgré son aptitude à l'accumulation, pour les raisons développées au § 4.5.4 (statut de l'espèce notamment).

### 4.5.3 PBDE

Les relations entre variables biométriques et concentrations des congénères de BDE ont été examinées à l'aide d'un test de Kruskal-Wallis adapté pour données censurées. Pour l'ensemble du jeu de données (N=672) l'espèce, la taille, l'âge, le sexe et le taux de lipides sont des facteurs significatifs (test de Kruskal-Wallis adapté pour données censurées,  $p.value < 0,05$ ), excepté pour le congénère 209 (seul le sexe influe). Lorsque les données sont séparées espèce par espèce, il n'apparaît aucun facteur générique expliquant l'accumulation. Ces résultats suggèrent néanmoins que l'on pourrait identifier des groupes d'espèces selon leur capacité à accumuler les PBDE, comme cela avait été fait pour les PCB (AFSSA, 2008).

Bien que la valeur extrêmement faible de la NQE-biote ( $8.5 \cdot 10^{-3} \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf}$  pour la somme des 6 PBDE #28, #47, #99, #100, #153 et #154, cible : protection des consommateurs de poissons) laisse présager son dépassement systématique, il nous a paru intéressant d'examiner si des différences de patron d'accumulation pouvaient être mises en évidence pour ce groupe de substances. Ce sera en tous cas utile pour le suivi des tendances. Le cas des PBDE est aussi intéressant dans la mesure où ils peuvent être biotransformés, sachant que cette biotransformation varie selon l'espèce.

Les données utilisées pour cet exercice concernent 10 espèces ; les critères de sélection appliqués à la base Rhône-Méditerranée étaient une présence sur au moins 4 stations et un effectif supérieur ou égal à 5 individus par station où elle était présente (Tableau 4). Le congénère 209 a été exclu du jeu de données. Il représente toutefois le second congénère par ordre d'importance, après le 47, pour toutes les espèces examinées. A part chez l'anguille, qui présente des proportions plus basses que

les autres espèces<sup>6</sup>, la médiane des proportions du congénère 209 dans ΣPBDE varie entre 12 et 30%.

Espèce	Stations	Effectif total	Stations ACP	Effectif ACP
Anguille d'Europe ( <i>Anguilla anguilla</i> )	25	68	8	40
Barbeau fluviatile ( <i>Barbus barbus</i> )	38	108	10	54
Brème commune ( <i>Abramis brama</i> )	17	33	-	-
Brochet ( <i>Esox lucius</i> )	18	27	-	-
Chevaine ( <i>Squalius cephalus</i> )	66	188	18	94
Gardon ( <i>Rutilus rutilus</i> )	10	23	-	-
Hotu ( <i>Chondrostoma nasus</i> )	15	54	7	42
Perche ( <i>Perca fluviatilis</i> )	17	29	-	-
Tanche ( <i>Tinca tinca</i> )	13	35	4	20
Truite de rivière ( <i>Salmo trutta fario</i> )	46	107	6	33
		672		283

Tableau 4- Effectifs (espèces, sites) exploités pour les PBDE

L'affinité relative des espèces pour les PBDE hormis le congénère 209 a été examinée à l'aide d'une analyse en composantes principales (ACP), en ne retenant que les espèces et les sites pour lesquels on dispose d'au moins 5 individus par site. Les variables quantitatives comprennent la masse, la taille et le taux de lipides musculaires, et les concentrations des PBDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 et 183 et l'espèce en variable (qualitative) supplémentaire. Les deux premiers axes expliquent 48.8% de la variance totale. La première composante principale (axe), F1, est corrélée négativement aux variables PBDE28, 153, 154, et positivement à la masse, la taille et les PBDE 47 et 100. La deuxième composante (F2) est corrélée positivement aux congénères 47 et 100, et négativement au congénère 99.

A part l'anguille, les espèces se répartissent selon un gradient sur F2 (Figure 7). Les individus de truite, espèce caractérisée par une plus forte proportion de PBDE99, sont assez bien regroupés dans les valeurs négatives de cet axe, tandis que les barbeaux et chevaines, qui présentent les effectifs les plus importants, se répartissent tout au long du gradient. Ces deux espèces sont donc intéressantes pour la surveillance, puisqu'elles accumulent la plupart des congénères de PBDE, avec toutefois une affinité moins marquée pour le PBDE47. Celui-ci, qui représente en général le congénère majoritaire, est corrélé au taux de lipides (Pearson, 0.352), de même d'ailleurs que le PBDE 100, ce qui explique la position singulière de l'anguille sur le plan F1\*F2 de l'ACP. Le hotu et la tanche ne se distinguent pas du barbeau et du chevaine.

<sup>6</sup> A prendre avec précaution, puisque ces observations résultent de plusieurs « effets » simultanés, qu'il est difficile de séparer dans l'analyse. Le facteur spatial n'est pas à négliger ...

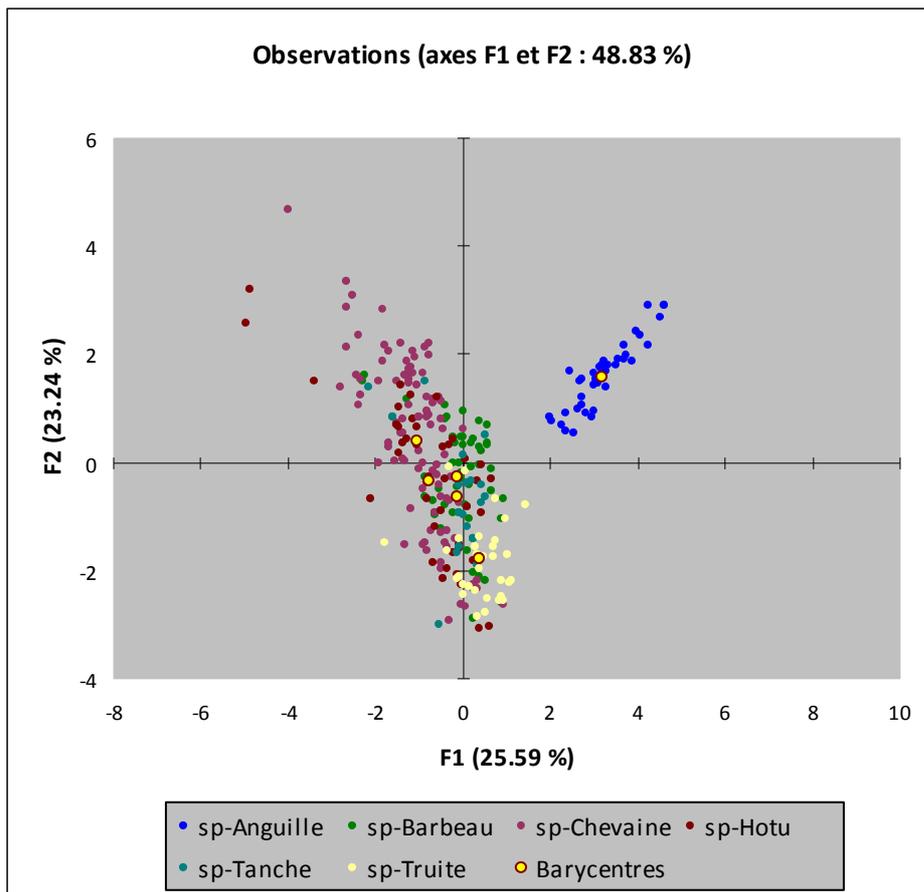


Figure 7 - Distribution des espèces dans l'ACP sur les données PBDE

Dans une ACP similaire mais incluant le 209 et une sélection moins sévère des données, la perche et le brochet formaient un groupe intermédiaire entre la truite et le groupe barbeau-chevaine, auquel sajoinait le gardon et la brème.

**L'anguille représente donc l'espèce la plus accumulatrice de PBDE, de même que la truite dans une moindre mesure, puis le groupe perche-brochet. Barbeau, brème et chevaine sont moins aptes à l'accumulation des PBDE, mais aussi moins spécifiques de l'accumulation de certains congénères.**

#### 4.5.4 Optimisation du choix des espèces à suivre

Le Tableau 5 est une tentative de synthèse de la discussion ci-dessus (4.5.1 à 4.5.3), complétée par des considérations sur l'abondance et la distribution spatiale des espèces (Mathieu et Babut, 2012, Pradelle *et al.*, 2012). En s'inspirant de la stratégie développée pour les PCB (AFSSA, 2008), il s'agirait :

- de prélever une espèce à potentiel d'accumulation important et une à potentiel faible, en cherchant un bon compromis qui tienne compte de ce que ce potentiel varie pour une même espèce selon la substance ou la famille considérée (cf. § 4.5.4).
- de limiter le nombre d'espèces échantillonnées ; pour les PCB, il paraissait possible de proposer trois espèces (barbeau et chevaine, plus truite) et une ou espèce de substitution pour le barbeau, à savoir la brème commune.
- De raisonner par analogie pour les substances pour lesquelles on ne dispose pas de données, comme l'hexabromocyclododécane (HBCDD).

Le Tableau 5 présente les espèces pour lesquelles, en s'appuyant sur la base de données issue du plan national et celle du bassin Rhône-Méditerranée, on dispose relativement aisément de masses  $\geq 300$  g (organisme entier). La notion d'abondance renvoie indirectement aux effectifs disponibles par site (ici à dire d'expert). Une analyse systématique de la disponibilité des espèces est prévue à partir des données du réseau hydrobiologique et piscicole (RHP). Le critère de disponibilité d'échantillons

individuels de plus de 300 g se base sur l'examen de la base Rhône-Méditerranée (Pradelle *et al.*, 2012).

espèce	abondance	couverture spatiale	Disponibilité indiv. $\geq 300$ g	PCB, dioxines, furannes	PBDE	PFOS
anguille	moyenne	moyenne	+	fort	fort	fort
barbeau	forte	étendue en plaine	+	fort	faible	fort
brème commune	faible	grands cours d'eau, plans d'eau	+	fort	faible	fort
brochet	faible	grands cours d'eau, plans d'eau	+	faible	moyen	moyen
chevaine	forte	étendue en plaine	+	moyen-faible	faible	faible
perche	faible - moyenne	étendue ; plans d'eau	$\pm$	faible	moyen	fort
truite fario	moyenne	amont des bassins	$\pm$	moyen	moyen	truite

Tableau 5 – Essai de synthèse des caractéristiques d'intérêt des espèces

Bien qu'elle présente des caractéristiques intéressantes vis à vis des PCB (et des autres familles de substances du Tableau 5), et que son utilisation en monitoring soit parfois mise en avant (Maes *et al.*, 2008, De Boer *et al.*, 2010), l'anguille ne paraît pas devoir être préconisée comme espèce sentinelle. Il est ici important de rappeler que l'anguille connaît depuis les années 1980 un effondrement de ses stocks. Depuis mars 2009, elle figure à l'annexe II de la convention sur le commerce international des espèces de faune et de flore sauvages menacées d'extinction (dite convention de Washington). Par ailleurs, on constate une contamination importante et quasi systématique de cette espèce (75% des anguilles du jeu de données analysé pour les PCB sont supérieures au seuil sanitaire réglementaire ; elle est aussi marquée par le mercure). Dans un certain nombre de cas, on a pu observer des anguilles contaminées au-dessus du seuil réglementaire pour dioxines, furannes et composés apparentés, alors que les autres espèces du groupe « fortement accumulateur » étaient inférieures au seuil. Sur 80 sites où des anguilles ont été capturées en même temps que d'autres espèces accumulatrices, 62 sont classés non conformes du fait des anguilles, et le cas échéant d'une ou plusieurs autres espèces. Dans 26 cas sur 62, on observe des anguilles non conformes, alors que l'espèce, ou les espèces fortement accumulatrices fortes sont conformes. Ceci n'est cependant selon nous pas un argument définitif pour continuer d'échantillonner les anguilles, dans la mesure où les effectifs capturés pour les autres espèces sont parfois assez limités. Plutôt que de recourir à l'analyse d'anguilles, il serait probablement possible d'arriver à la même « efficacité » en termes de classement en capturant des effectifs plus importants pour les autres espèces accumulatrices.

Pour les autres substances prioritaires, il n'est actuellement pas possible de procéder à la même analyse que pour PCB, PBDE ou PFOS, faute de données. La seule possibilité à court terme est de raisonner par analogie. Comme les PBDE, l'HBCDD est un retardateur de flamme bromé, et on peut donc se demander si son comportement présente des similitudes avec celui des PBDE. Alors que c'est l'isomère  $\gamma$ -HBCDD qui domine la composition des mélanges commerciaux, la distribution des stéréo-isomères dans les poissons est en règle générale majoritairement composée d' $\alpha$ -HBCDD (~90%), ensuite le  $\gamma$ -HBCDD (~8%) et le  $\beta$ -HBCDD (~1%) (Xian *et al.*, 2008, Ismail *et al.*, 2009, Roosens *et al.*, 2010). Le  $\gamma$ -HBCDD est biotransformé préférentiellement en  $\alpha$ -HBCDD (Guerra *et al.*, 2009). La littérature sur les voies métaboliques est cependant peu fournie, et concerne essentiellement le rat (Hakk et Letcher, 2003).

Ces données suggèrent que l'HBCDD pourrait avoir un comportement dans le biote voisin de celui des PBDE, dont la distribution dans le biote est dominée par le congénère 47 en raison des biotransformations enzymatiques subies par les congénères plus bromés. Il n'y a donc pas à l'heure actuelle d'argument probant soutenant une analogie entre PBDE et HBCDD, à part la lipophilie. L'HBCDD est susceptible de comporter de manière analogue aux PCB et PBDE en ce qui concerne l'absorption et l'accumulation, mais sa persistance dans les organismes aquatiques n'est pas bien cernée.

**Sur la base des informations disponibles, les espèces recommandées sont donc le barbeau fluviatile, la chevaine, la truite fario ; en l'absence de ces espèces, ou en cas d'abondance supérieure des espèces alternatives ci-après, permettant d'approcher plus facilement l'effectif désiré, il conviendrait de capturer la brème commune et la perche.**

## 5 Processus déterminants de la contamination des poissons

### 5.1 Rôle des sédiments

Pour certains contaminants hydrophobes historiques, dont les usages et la production sont interdites depuis longtemps, les sédiments constituent une source majeure de la contamination du biote. C'est le cas notamment des PCB, et sans doute également des dioxines et furannes. Un certain nombre de travaux suggèrent que cela peut aussi être le cas pour les PBDE (par ex. (Law *et al.*, 2006, Dinn *et al.*, 2012, Van Ael *et al.*, 2012).

La connaissance des relations entre ces deux compartiments permettrait d'envisager un recours au sédiment comme substitut partiel aux mesures dans le biote, dans le cadre d'une approche graduée (cf. § 8.2.1).

#### 5.1.1 PCB

Le facteur d'accumulation sédiment-biote (BSAF) est une manière simple de représenter la relation entre contamination des sédiments et contamination des poissons. Il s'agit d'un quotient de concentrations dans les deux compartiments (Équation 1) ; s'il est aisément concevable de déterminer le BSAF pour des invertébrés, cela paraît plus délicat dans le cas des poissons, qui accumulent sur des périodes de temps beaucoup plus longues que ce que représentent les mesures dans le sédiment. De plus, ce modèle simpliste présuppose un état à l'équilibre, qui n'est pas évident dans le cas des poissons.

$$BSAF = \frac{C_{org}/f_l}{C_{sed}/f_{soc}}$$

Équation 1

Avec  $C_{org}$  la concentration du polluant dans l'organisme ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  poids frais),  $C_{sed}$  la concentration dans le sédiment ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  poids sec),  $f_l$  la fraction lipidique (g lipides / g poids frais),  $f_{soc}$  la fraction organique du sédiment (g carbone organique / g poids sec).

La distribution de BSAF potentiels (estimés à partir de *bootstrap* sur les mesures dans le sédiment et le poisson par site) a été déterminée d'abord pour le bassin Rhône-Méditerranée (Babut *et al.*, 2011b, Babut *et al.*, 2012), puis à partir des données du plan national (Mathieu et Babut, 2012). Par une transformation assez simple de l'équation définissant le BSAF, il a ensuite été possible de calculer un seuil sédiment correspondant au seuil réglementaire de consommation des poissons. Le seuil sédiment obtenu va principalement dépendre de la valeur de BSAF retenue in fine pour ce calcul.

En première intention, en utilisant le 75<sup>ème</sup> percentile des BSAF du barbeau (espèce montrant avec l'anguille les BSAF les plus élevés), on obtient des seuils sédiment de  $26.6 \mu\text{g.kg}^{-1}$  et  $50 \mu\text{g.kg}^{-1}$  (ps) pour  $\Sigma\text{PCBi}$ , selon qu'on utilise les données Rhône-Méditerranée ou celles du plan national. La capacité prédictive est similaire dans ces deux essais (de l'ordre de 50% d'échantillons correctement prédits). L'application du seuil « Rhône-Méditerranée » sur la base nationale n'améliore pas non plus la prédiction de dépassement du seuil réglementaire dans le poisson.

Les autres modèles développés en parallèle pour les PCB sur un nombre réduit de sites (Lopes *et al.*, 2011, Lopes *et al.*, 2012) aboutissent à des seuils sédiments plus bas ( $<10 \mu\text{g.kg}^{-1}$  – pois sec pour  $\Sigma\text{PCBi}$ ), mais cohérents avec les précédents.

Alors que dans une perspective de gestion des sédiments un système à deux seuils serait préférable de façon à minimiser les erreurs de type I et II, l'utilisation proposée ici en dépistage de la contamination du biote par rapport à un risque de dépassement de la NQE peut se concevoir avec un seul seuil, en cherchant à minimiser le risque d'erreur de type II (ou faux négatifs).

**Nous proposons de choisir la valeur de dépistage entre  $10$  et  $27 \mu\text{g.kg}^{-1}$  (ps), et de le conforter en collectant systématiquement des poissons sur un certain nombre de sites « sédiments ». Ils seraient analysés (i) à chaque fois que  $\Sigma\text{PCBi}$  dépasserait ce seuil, et (ii) dans une partie des cas pour des concentrations inférieures, de façon à pouvoir à terme améliorer le seuil de dépistage.**

#### 5.1.2 Autres substances prioritaires

La même démarche devrait être applicable à des paramètres de la liste prioritaire comme HBCDD et PBDE. En effet, ils sont retrouvés en concentrations parfois élevées dans les sédiments, et ceux-ci

sont suspectés d'être une voie de contamination pour le biote (cf. notamment (Klosterhaus *et al.*, 2011, Dinn *et al.*, 2012) pour les PBDE chez des invertébrés benthiques, (Roosens *et al.*, 2010) pour l'anguille ...). Toutefois, il n'y a pas de données sédiments disponibles en France pour ces substances, en tous cas à large échelle, et il n'est donc pas possible de déterminer de BSAF ni de seuil de dépistage.

Quelques données à caractère exploratoire recueillies dans le Rhône suggèrent que comme les PCB (Lopes *et al.*, 2011) l'accumulation de PBDE ou d'HBCDD est partiellement contrôlée par la source de carbone exploitée (Figure 8 – les valeurs plus négatives de  $\delta^{13}\text{C}$  témoignent d'une plus forte proportion de carbone d'origine sédimentaire dans les chaînes trophiques exploitées).

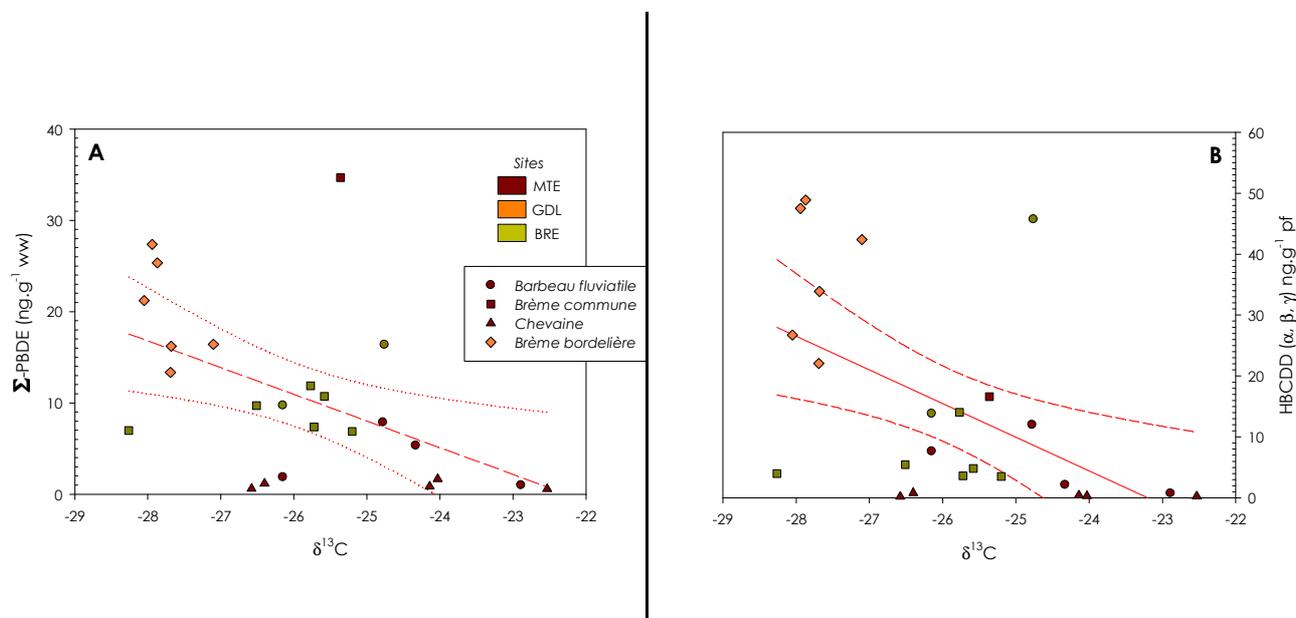


Figure 8 - Relation entre  $\delta^{13}\text{C}$  et accumulation de PBDE ou d'HBCDD dans les poissons de 3 sites du Rhône

Toutefois les PBDE sont biodégradés / biotransformés dans l'environnement, conduisant à une modification des proportions des congénères (augmentation relative du congénère 47 au détriment des autres). Si ce congénère était suffisamment représentatif de la concentration de la somme des PBDE visés dans le sédiment et dans les poissons, il serait alors envisageable de déterminer une valeur de dépistage « sédiment » et d'utiliser ce compartiment comme matrice analysée en première intention. Pour ce faire **il conviendrait de collecter des données sur les PBDE dans les sédiments et les poissons sur les mêmes sites, examiner dans ces deux compartiments les corrélations éventuelles entre congénère 47 et somme des congénères, déterminer les BSAF, puis calculer la valeur de dépistage dans le sédiment sur le modèle de ce qui a été fait pour les PCB** (Babut *et al.*, 2012).

La même approche pourrait éventuellement être envisagée pour l' $\alpha$ -HBCDD, isomère majoritaire des matrices environnementales. Néanmoins plusieurs études (par ex. (Eljarrat *et al.*, 2004) concluent à l'absence de relation entre contamination des sédiments et contamination des poissons.

## 5.2 Bioamplification : BMF, TMF

La bioamplification est un processus d'accumulation de contaminants par la nourriture, qui se traduit par une concentration plus élevée dans le consommateur par rapport à cette nourriture (Gobas, 1993, Debruyne *et al.*, 2009). Ce processus implique une cinétique d'excrétion plus lente que la cinétique d'absorption (Drouillard *et al.*, 2012).

Le facteur de bioamplification (BMF) est une façon simple d'évaluer la bioamplification ; cet indicateur est l'un de ceux utilisés pour déterminer les NQE biote dans l'approche européenne (Figure 9), au même titre que le facteur d'amplification trophique (TMF).

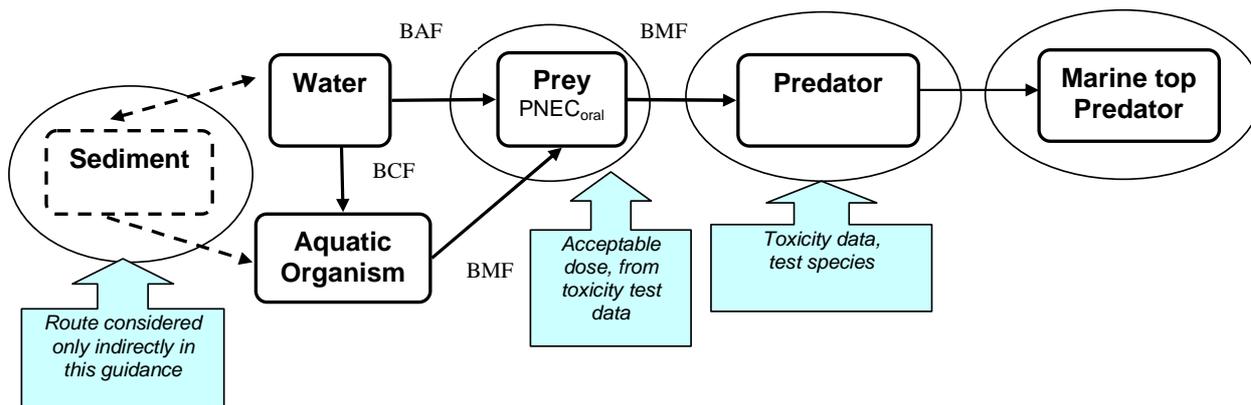


Figure 9 – schéma conceptuel de la détermination des NQE-biote (EC, 2011)<sup>7</sup>

Alors que le BMF permet d'évaluer la bioamplification entre deux niveaux trophiques contigus, le TMF est déterminé sur une chaîne trophique (Figure 10), par régression entre les logarithmes des concentrations mesurées dans les tissus et normalisées par le taux de lipides et les niveaux trophiques sur un réseau (Borgå *et al.*, 2011) ; le TMF est donc plus représentatif de l'accumulation dans le réseau trophique que le BMF. Les uns comme les autres varient dans l'espace (d'un site à l'autre).

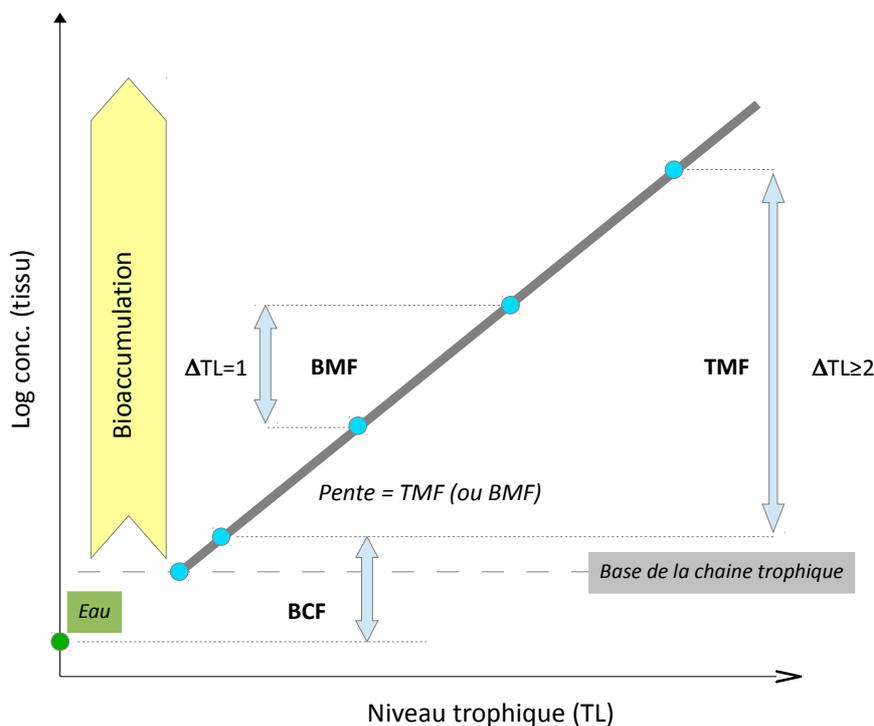


Figure 10 – Représentation schématique de l'accumulation de substances persistantes dans les réseaux trophiques, adapté d'après (Burkhard *et al.*, 2013)

Ces indicateurs pourraient être utilisés pour organiser la surveillance du biote à un autre niveau trophique que celui visé par la NQE biote. La connaissance de la variabilité de ces indicateurs serait alors un préalable indispensable au développement de cette stratégie.

<sup>7</sup> BCF : facteur de bioconcentration, représentant l'accumulation par voie respiratoire ; BAF, facteur d'accumulation, qui dans l'exemple inclut le BCF et le BMF entre l'eau et le consommateur primaire

## 6 Autres approches européennes utilisées pour évaluer la conformité aux NQE biote

Dans le temps disponible pour la préparation de ce rapport, il paraissait difficile de procéder à une revue plus large de la littérature sur le sujet. Néanmoins la revue rétrospective des programmes de surveillance des poissons des Grands Lacs américains (Gewurtz *et al.*, 2011) a été prise en compte et est citée à différents endroits de ce rapport. Ceci nous paraît suffisant, au moins dans ce premier temps à l'amont de la conception et la mise en œuvre de la surveillance du biote en France, en application de la directive 2000/60 pour l'eau. Les résumés ci-après font état des options connues, adoptées ou en discussion dans différents états membres de l'Union Européenne, dont les différences nous semblent de nature à éclairer la stratégie à mettre en place en France.

### 6.1 Pays-Bas : référence à l'eau

La stratégie envisagée aux Pays-Bas a été présentée dans un article récemment publié dans la revue *Integrated Environmental Assessment & Management* (Moermond et Verbruggen, 2013). L'article traite essentiellement du HCB, mais la stratégie envisagée pour l'ensemble des substances est apparemment la même<sup>8</sup>. L'idée générale est de baser la surveillance sur le compartiment eau, et d'utiliser soit BAF ou BCF\*BMF pour calculer la concentration dans l'eau équivalente à la NQE biote.

Cependant, la revue de littérature présentée dans cet article montre que l'HCB ne suit pas le modèle théorique de partage à l'équilibre. Il paraît dans ces conditions difficile de préconiser la conversion de concentration dans le biote en concentration dans l'eau. Inversement, utiliser le biote pour vérifier la conformité des masses d'eau à la NQE biote imposerait d'utiliser des effectifs étendus, compte tenu de la variabilité des teneurs dans le poisson. Les auteurs préconisent une démarche de surveillance graduée : échantillonnage et analyse d'eau en première étape, et en cas de dépassement de la concentration équivalente à la NQE biote (0.026 ng.l<sup>-1</sup> en phase dissoute dans le cas du HCB) déclenchement d'une deuxième étape impliquant le poisson.

### 6.2 Grande Bretagne : échantillonneurs passifs ?

L'information disponible provient d'une note écrite issue d'un séminaire tenu en 2011, sur le potentiel d'utilisation des échantillonneurs passifs dans le cadre de la mise en œuvre de la directive 2000/60 (UKEA, 2012). Plusieurs des participants (CEFAS, Agence de l'Environnement ...) ont fait état de difficultés à relier les concentrations mesurées à l'aide des échantillonneurs passifs et celles mesurées dans le biote, et identifient des marges de progression. La stratégie qui sera retenue in fine n'est pas encore complètement arrêtée, mais semble devoir faire appel aux échantillonneurs passifs en première étape, à une surveillance passive du biote en deuxième, et à d'éventuels affinements spécifiques des sites suspectés de dépassement en troisième.

### 6.3 Suède : dans le poisson, tout est bon

La documentation récupérée pour la Suède (Nyberg *et al.*, 2012) donne une vue assez complète du programme de surveillance du biote d'eau douce. Les objectifs poursuivis sont ceux de la directive (conformité aux NQE, évaluation des tendances), plus des objectifs spécifiques relatifs à l'évaluation de l'impact de mesures de gestion, d'évaluation de différences régionales, de détection précoce (utilisation de biomarqueurs) etc.. Le programme concerne des lacs, sur lesquels au moins 50 spécimens par espèce (perche, brochet et omble chevalier) devraient être collectés, privilégiant des individus, et en évitant les individus trop âgés pour lesquels la variabilité intra-lac est plus forte. L'analyse concerne 12 individus (10 avant 2011), les autres étant conservés dans une banque d'échantillons. Les substances sont analysées dans le filet (muscle), à l'exception des composés perfluorés qui le sont dans le foie. Outre la taille, la masse et le taux de lipides, l'âge est déterminé par différents procédés<sup>9</sup>.

Les tendances sont évaluées notamment à l'aide de modèles log-linéaires pour des périodes d'au moins 10 ans, ou de tests de Mann-Kendall (test non paramétrique permettant d'évaluer le sens des variations, mais pas leur amplitude).

---

<sup>8</sup> D'après les échos reçus du groupe d'échanges informels mis en place entre plusieurs états membres sur les NQE et la mise en œuvre de la surveillance chimique

<sup>9</sup> La scalimétrie n'étant pas applicable pour toutes les espèces visées

## 7 Éléments pour le prochain état des lieux

En tout état de cause, le processus est actuellement trop avancé ; il ne paraît pas possible de produire de nouvelles données, (par exemple en exploitant les banques d'échantillons), pour le prochain exercice de rapportage

## 8 Synthèse : quel protocole de surveillance du biote (poissons) ?

### 8.1 Recommandations techniques

9. échantillonner des individus : ce choix permet de répondre correctement aux deux objectifs de la directive, sans perte réelle de couverture spatiale.
10. idéalement, les pêches devraient être réalisées à la fin de l'été / début de l'automne. De toute façon, une meilleure connaissance de cette source de variabilité doit être acquise (suivi d'un nombre réduit de sites sur plusieurs cycles annuels), de même que le rapport entre contamination des filets et contamination de l'organisme entier pour les espèces sentinelles recommandées.
11. les espèces recommandées en rivière sont le barbeau fluviatile (*Barbus barbus*), le chevaine (*Squalius cephalus*), et la truite fario (*Salmo trutta fario*). En substitution la brème commune (*Abramis brama*) et la perche (*Perca fluviatilis*) peuvent également être échantillonnées.
12. masse minimale des individus collectés : 200 g ; masse optimale 3-400 g. Il convient de ne pas privilégier les gros individus quand la pêche produit différentes tailles ; au contraire, sélectionner un gradient de taille.
13. effectif optimal : 7 à 9 individus de la même espèce, de façon à ce que la probabilité de prédire le dépassement de la NQE soit  $\geq 80\%$  et le taux d'erreur  $\leq 20\%$ .
14. informations à recueillir systématiquement : taille, masse, âge. Si possible déterminer le sexe. Recommandé : analyses isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ .
15. s'appuyer sur le même programme d'échantillonnage pour la vérification de la conformité des masses d'eau par rapport aux NQE biote et l'analyse des tendances. Dans le même ordre d'idée, le suivi des populations de poissons aux stations RCS (détermination de l'indice IPR à 3 reprises pendant un plan de gestion) pourrait contribuer à l'échantillonnage..
16. pour cet objectif de suivi des tendances, la constitution et l'alimentation de banques d'échantillons permettrait d'optimiser les ressources allouées à l'échantillonnage. Sachant que les états des lieux sont produits sur une base 6 ans, les banques d'échantillons permettraient en outre plus de flexibilité dans les programmes d'analyse (par exemple, des échantillons pourraient être archivés dans la banque à partir du programme de suivi de la faune, et analysés ultérieurement, dans les 2 ans précédant l'état des lieux).
17. préciser les méthodes recommandées pour l'analyse des tendances et leurs conditions (limites) d'application.

### 8.2 Vers une stratégie à moyen terme

#### 8.2.1 Conformité aux NQE-biote

Une surveillance du biote reposant sur une **approche graduée** semble un bon compromis entre la pertinence recherchée pour les résultats et les ressources impliquées. La proposition ci-après comprend **deux étapes**, une de **dépistage** (screening) et une de **confirmation**. L'étape de dépistage passe par **trois options alternatives**, selon la matrice utilisée pour l'analyse (Figure 11) :

- Organismes engagés (invertébrés, par exemple gammare, ou chironome, ou mollusque) ; l'engagement de poissons ne paraît pas une option réaliste.
- Sédiments fins
- Echantillonneurs passifs

Selon l'option choisie, on utilisera différents moyens pour prédire si la NQE biote peut être dépassée ou pas. En cas de dépassement, l'étape de confirmation est enclenchée, et visera le poisson, en

suivant les recommandations reprises au § 8.1 ci-dessus.

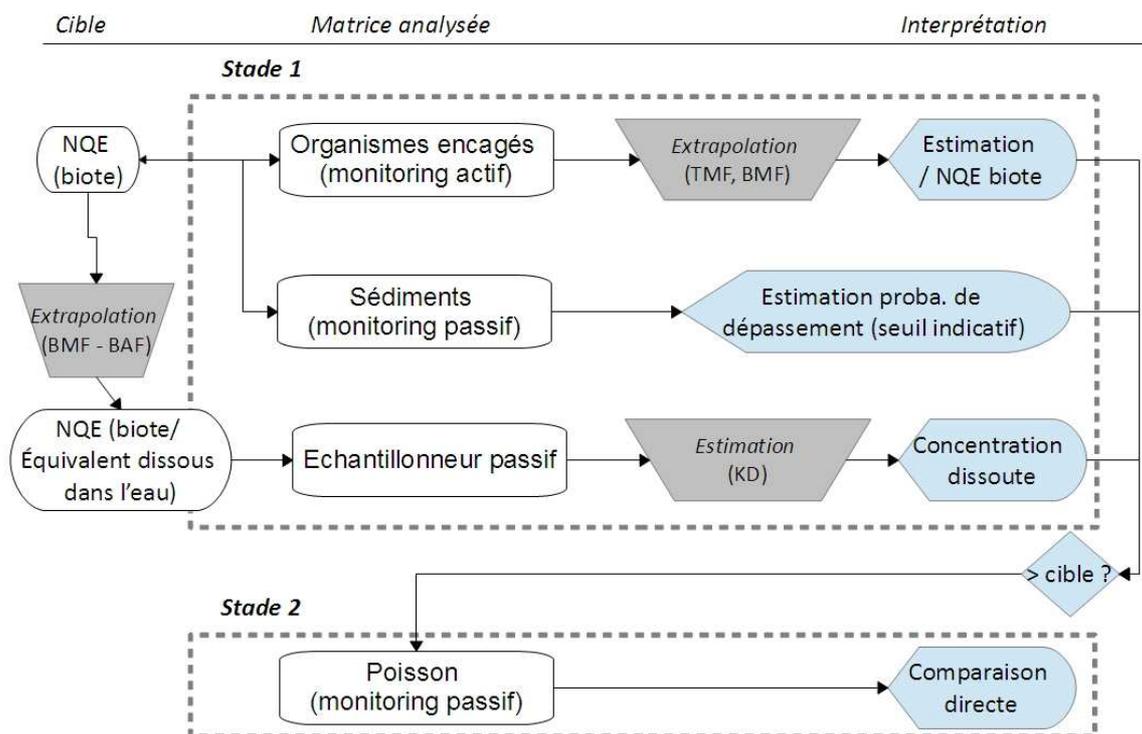


Figure 11 - Logigramme de démarche graduée pour la surveillance du biote

Cette stratégie sera viable seulement si le taux d'erreur de type II (ou proportion de faux négatifs) de l'option mise en œuvre en dépistage est suffisamment bas, puisque l'étape de confirmation n'est enclenchée qu'en cas de prédiction de dépassement. **Il est donc impératif d'avoir évalué ce taux d'erreur à l'amont**, et le cas échéant d'avoir identifié des pistes d'amélioration.

Le Tableau 6 met en correspondance les options possibles et les substances prioritaires pour l'étape de dépistage. Il n'a pas de valeur normative, mais représente plutôt une étape préalable à une synthèse opérationnelle, à conforter avec le retour d'expérience. Le choix des opérateurs portera probablement sur une seule de ces options, plus difficilement 2 si la première était trop peu efficace pour certaines substances.

Option (dépistage)	Substances prioritaires	Critère de dépistage
Invertébrés engagés	PBDE, HBCDD ; PFOS ?	Estimation de la concentration dans le poisson (TMF), comparaison avec NQE biote
Sédiment	PCB-DL et dioxines ; PeCB ? PBDE, HBCDD ?	Seuil de concentration extrapolé à partir de la NQE (e.g. BSAF)
Echantillonneurs passifs	HCB ; PCB ? PeCB ?	Conversion de la concentration EP en concentration dissoute dans l'eau ; comparaison à l'équivalent dissous de la NQE biote

Tableau 6 – Synthèse des options à l'étape de repérage selon les substances prioritaires

Nous n'avons pas fait figurer les HAP dans ce tableau : ils sont aisément mesurables dans les invertébrés engagés, mais l'extrapolation au poisson sera délicate, eu égard à la métabolisation de ces composés dans le foie des poissons. L'heptachlor n'apparaît pas non plus, parce que nous n'avons pas de données récentes (françaises) pour ce composé. Ses caractéristiques physico-chimiques inciteraient à le rapprocher des PCBs, mais cela reste à vérifier.

Ces options doivent néanmoins être consolidées, en ce qui concerne l'adéquation option - substances prioritaires, ainsi qu'en ce qui concerne les bases d'interprétation :

1. déterminer des **TMF** pour **PBDE, HBCDD, PFOS**, et connaître leur **variabilité**.
2. améliorer le **seuil de dépistage** pour les **PCB** dans le sédiment.
3. **étudier la relation entre contamination des sédiments et du biote par les PBDE et l'HBCDD** (vérifier qu'il s'agit d'une source prépondérante, et identifier les facteurs de contrôle).
4. déterminer la distribution des BSAF pour PBDE et HBCDD, et en inférer des seuils de dépistage dans le sédiment pour ces groupes de substances.
5. élaborer un protocole détaillé pour le déploiement et l'exploitation d'échantillonneurs passifs, et préciser les paramètres utilisés pour l'interprétation et leurs valeurs.
6. si plusieurs options sont disponibles pour un même groupe de substances (PCB, PBDE), il faudrait aussi comparer ces options en termes techniques et économiques.
7. pour chaque association substance (ou groupe) – option, évaluer le taux d'erreur de type II.

## 8.2.2 Tendances

La mise en place d'une ou plusieurs banques d'échantillons de poissons **alimentée sur une base annuelle paraît indispensable dans une perspective à moyen terme**. Cet aspect de la stratégie ne faisait pas partie du champ de la présente étude, et ne sera donc pas développé, notamment au plan technique, mais **il constitue un complément indispensable** aux points ci-après.

L'alimentation en continu de ces banques permettra a posteriori de reconstituer des tendances, ou d'acquérir rapidement une information consistante sur de nouveaux contaminants. Cette alimentation peut être mise en place assez facilement en s'appuyant sur le réseau de suivi piscicole, pour un certain nombre de sites (par exemple 2 ou 3 par bassin).

L'analyse des tendances de substances prioritaires au titre du rapportage prévu par la directive nécessitera

- L'analyse d'échantillons extraits des banques de spécimens
- La compilation des résultats disponibles par ailleurs
- La modélisation statistique des tendances, idéalement sur des périodes d'au moins 10 années consécutives.

## Table des illustrations

Figure 1 – Procédure de sélection des données aux fins d'analyse statistique.....	11
Figure 2 - Répartition géographique des stations n'ayant que des analyses en lots poolés (points rouges) et des stations ayant des lots individuels en tout ou partie (points bleus) .....	13
Figure 3 - Représentation de Q10, Q25, Q50, Q75 et Q90 des pourcentages d'individus sur ou au dessus du seuil, en fonction de la taille de sous-échantillonnage. Au seuil fictif de $\sum PCBi = 42960 \text{ pg.g}^{-1} \text{ pf}$ . .....	14
Figure 4 - Variation saisonnière de la concentration du congénère #153 chez les barbeaux du Grand Large .....	17
Figure 5- Variation saisonnière du taux de matière grasse dans les barbeaux du Grand Large.....	18
Figure 6 -Variabilité des concentrations en PFOS des poissons pour chaque station du bassin, toutes espèces confondues, versus projet de NQE-biote (ligne pointillée rouge) .....	21
Figure 7 - Distribution des espèces dans l'ACP sur les données PBDE .....	24
Figure 8 - Relation entre $\delta^{13}\text{C}$ et accumulation de PBDE ou d'HBCDD dans les poissons de 3 sites du Rhône .....	27
Figure 9 – schéma conceptuel de la détermination des NQE-biote (EC, 2011) .....	28
Figure 10 – Représentation schématique de l'accumulation de substances persistantes dans les réseaux trophiques, adapté d'après (Burkhard et al., 2013).....	28
Figure 11 - Logigramme de démarche graduée pour la surveillance du biote.....	31

## Tableaux

Tableau 1 – Liste des substances prioritaires d'intérêt pour le biote (NQE en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids frais) .....	9
Tableau 2 - Espèces candidates pour le suivi de contamination PFOS, nombre de stations et effectifs associés.....	20
Tableau 3 - Proportion des stations du bassin Rhône-Méditerranée dépassant le seuil fixé, en fonction des espèces prises en compte.....	22
Tableau 4- Effectifs (espèces, sites) exploités pour les PBDE .....	23
Tableau 5 – Essai de synthèse des caractéristiques d'intérêt des espèces.....	25
Tableau 6 – Synthèse des options à l'étape de repérage selon les substances prioritaires .....	31

## Bibliographie

- AFSSA (2008). *Appui scientifique et technique de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des aliments relative au plan d'échantillonnage national des PCB dans les poissons de rivière : proposition de méthodologie*. Report No. Saisine n° 2008-SA-0019, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA), Maisons-Alfort.
- AFSSA (2009). *Appui scientifique et technique de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'interprétation des données du plan national PCB 2008 dans les poissons de rivière et à la proposition du plan d'échantillonnage 2009* Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA), Maisons-Alfort.
- Amrhein JF, Stow CA, Wible C (1999). Whole-fish versus filet polychlorinated-biphenyl concentrations: An analysis using classification and regression tree models. *Environ Toxicol Chem*, **18**: 1817-1823.
- Babut M, Lopes C, Pradelle S, Persat H, Badot P-M (2012). BSAFs for freshwater fish and derivation of a sediment quality guideline for PCBs in the Rhone basin, France. *J Soils Sediments*, **12**: 241-251.
- Babut M, Miege C, Roy A, Lopes C (2010a). *Transferts de contaminants du sédiment au biote et construction de modèles dans une perspective de gestion*
- Babut M, Roy A, Lopes C, Pradelle S (2010b). *Contamination des poissons d'eau douce et des sédiments par les PCB et d'autres contaminants persistants dans le bassin du Rhône - Implications pour la détermination de concentrations dans les sédiments compatibles avec la consommation de poissons et la surveillance des milieux aquatiques*, Cemagref; DREAL (Délégation de Bassin), Lyon.
- Babut M, Miege C, Roy A, Lopes C, Roux G, Desmet M, Persat H (2011a). *Transfert de contaminants hydrophobes du sédiment au biote - Construction de modèles dans une perspective de gestion*, Cemagref, Lyon.
- Babut M, Roy A, Lopes C, Pradelle S (2011b). *Contamination des poissons d'eau douce par les PCB et d'autres contaminants persistants dans le bassin Rhône-Méditerranée. Détermination de facteurs d'accumulation sédiments-poissons et d'une valeur seuil dans le sédiment au-delà de laquelle les poissons risquent de dépasser le seuil réglementaire de consommation*, Cemagref - DREAL Rhône-Alpes, Délégation de bassin, Lyon.
- Barré H, Greaud-Hoveman L, Houeix N, Lepot B, Lehnhoff C, Schneider M (2008). *Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains - Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations*. Report No. DRC-07-82615-13836C, Ineris, Verneuil-en-Halatte.
- Baussant T, Sanni S, Jonsson G, Skadsheim A, Børseth JF (2001). Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 1. Bioconcentration in two marine species and in semipermeable membrane devices during chronic exposure to dispersed crude oil. *Environ Toxicol Chem*, **20**: 1175-1184.
- Bignert A (2012). *Some consequences using pooled samples versus individual samples and pooled samples with various relation between sampling error and uncertainty due to chemical analysis*, Swedish Museum of Natural History, Stockholm.
- Bignert A, Gothberg A, Jensen S, Litzen K, Odsjo T, Olsson M, Reutergardh L (1993). The need for adequate biological sampling in ecotoxicological investigations: A retrospective study of twenty years pollution monitoring. *Sci Tot Environ*, **128**: 121-139.
- Borgå K, Kidd KA, Muir DCG, Berglund O, Conder JM, Gobas FAPC, Kucklick J, Malm O, Powell DE (2011). Trophic magnification factors: Considerations of ecology, ecosystems and study design. *Integr Environ Assess Manag*, **8**: 64-84.
- Burkhard LP, Borgå K, Powell DE, Leonards P, Muir DCG, Parkerton TF, Woodburn KB (2013). Improving the Quality and Scientific Understanding of Trophic Magnification Factors (TMFs). *Environ Sci Technol*
- C.E. (2006). *Règlement (CE) n° 1883/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation des méthodes de prélèvement et d'analyse d'échantillons utilisées pour le contrôle officiel des teneurs en dioxines et en PCB de type dioxine de certaines denrées alimentaires* Commission Européenne
- De Boer J, Dao QT, van Leeuwen SPJ, Kotterman MJJ, Schobben JHM (2010). Thirty year monitoring of PCBs, organochlorine pesticides and tetrabromodiphenylether in eel from The Netherlands. *Environ Pollut*, **158**: 1228-1236.
- Debruyne AMH, Meloche LM, Lowe CJ (2009). Patterns of bioaccumulation of polybrominated diphenyl ether and polychlorinated biphenyl congeners in marine mussels. *Environ Sci Technol*, **43**: 3700-3704.
- Dinn PM, Johannessen SC, Ross PS, Macdonald RW, Whitticar MJ, Lowe CJ, van Roodselaar A (2012). PBDE and PCB accumulation in benthos near marine wastewater outfalls: The role of sediment organic carbon. *Environ Pollut*, **171**: 241-248.
- Drouillard KG, Paterson G, Liu J, Haffner GD (2012). Calibration of the Gastrointestinal Magnification Model to Predict Maximum Biomagnification Potentials of Polychlorinated Biphenyls in a Bird and Fish. *Environ Sci Technol*
- E.C. (2008). *Directive of The European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC*

- E.C. (2010). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document n°25 on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive*. Report No. Technical Report 2010.3991, European commission, DG Environment, Brussels.
- E.C. (2012). *Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60 EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy*. In: Commission E (ed) COM(2011) 876final, Brussels (B), 35.
- EC (2011). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Technical Guidance Document for deriving Environmental Quality Standards*
- Eljarrat E, de la Cal A, Raldua D, Duran C, Barcelo D (2004). Occurrence and Bioavailability of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Sediment and Fish from the Cinca River, a Tributary of the Ebro River (Spain). *Environ Sci Technol*, **38**: 2603-2608.
- Gewurtz SB, Backus SM, Bhavsar SP, McGoldrick DJ, De Solla SR, Murphy EW (2011). Contaminant biomonitoring programs in the Great Lakes region: Review of approaches and critical factors. *Environmental Reviews*, **19**: 162-187.
- Gobas FAPC (1993). Gastrointestinal magnification: The mechanism of biomagnification and food chain accumulation of organic chemicals. *Environment Science Technology*, **27**: 2855-2863.
- Guerra P, De La Cal A, Marsh G, Eljarrat E, Barcelo D (2009). Transfer of hexabromocyclododecane from industrial effluents to sediments and biota: Case study in Cinca river (Spain). *J Hydrol*, **369**: 360-367.
- Hakk H, Letcher RJ (2003). Metabolism in the toxicokinetics and fate of brominated flame retardants - A review. *Environment International*, **29**: 801-828.
- Helsel DR (2005). *Non-detects and data analysis - Statistics for censored environmental data*. Vol. John Wiley & sons, Hoboken (NJ).
- Helsel DR (2012). *Statistics for censored environmental data using Minitab (R) and R (2nd edition)*. Vol. John Wiley & sons, Hoboken (NJ).
- Ismail N, Gewurtz SB, Pleskach K, Whittle DM, Helm PA, Marvin CH, Tomy GT (2009). Brominated and Chlorinated Flame Retardants in Lake Ontario, Canada, Lake Trout (*Salvelinus Namaycush*) between 1979 and 2004 and Possible Influences of Food-Web Changes. *Environ Toxicol Chem*, **28**: 910-920.
- Klosterhaus SL, Dreis E, Baker JE (2011). Bioaccumulation kinetics of polybrominated diphenyl ethers from estuarine sediments to the marine polychaete, *Nereis virens*. *Environ Toxicol Chem*: n/a-n/a.
- Law K, Halldorson T, Danell R, Stern G, Gewurtz S, Alae M, Marvin C, Whittle M, Tomy G (2006). Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environ Toxicol Chem*, **25**: 2177-2186.
- Lopes C, Perga ME, Peretti A, Roger M-C, Persat H, Babut M (2011). Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways? *Chemosphere*, **85**: 502-508.
- Lopes C, Persat H, Babut M (2012). Transfer of PCBs from bottom sediment to freshwater river fish species: a food-web modelling approach in the Rhône River (France) in support of sediment management. *Ecotoxicol Environ Safe*, **81**: 17-26.
- Maes J, Belpaire C, Goemans G (2008). Spatial variations and temporal trends between 1994 and 2005 in polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and heavy metals in European eel (*Anguilla anguilla* L.) in Flanders, Belgium. *Environ Pollut*, **153**: 223-237.
- Mathieu A, Babut M (2012). *Contamination des poissons d'eau douce par des contaminants persistants : polychlorobiphényles (PCB), dioxines, furanes, mercure. Etude des relations biote-sédiment pour les PCB*, ONEMA ; IRSTEA, Vincennes.
- Moermond CTA, Verbruggen EMJ (2013). An evaluation of bioaccumulation data for Hexachlorobenzene to derive water quality standards according to the EU-WFD methodology. *Integr Environ Assess Manag*, **9**: 87-97.
- Nyberg E, Faxneld S, Danielsson S, Bignert A, Eriksson U, Holm K, Borg H, Berger U, Haglund P (2012). *The National Swedish Contaminant Monitoring Programme for Freshwater Biota, 2012*. Report No. 13:2012, Swedish Museum of Natural History, Stockholm.
- Paterson G, Drouillard KG, Haffner GD (2007a). PCB elimination by yellow perch (*Perca flavescens*) during an annual temperature cycle. *Environ Sci Technol*, **41**: 824-829.
- Paterson G, Drouillard KG, Leadley TA, Haffner GD (2007b). Long-term polychlorinated biphenyl elimination by three size classes of yellow perch (*Perca flavescens*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **64**: 1222-1233.
- Pradelle S, Putavy C, Babut M, Mathieu A, Bourg C, Serment O (2012). *Programme d'actions PCB du bassin Rhône-Méditerranée - Proposition d'un protocole de suivi à long terme de la contamination des poissons dans les secteurs pollués par les PCB*, DREAL - Délégation de bassin ; Irstea Lyon.
- Roosens L, Geeraerts C, Belpaire C, Van Pelt I, Neels H, Covaci A (2010). Spatial variations in the levels and isomeric patterns of PBDEs and HBCDs in the European eel in Flanders. *Environment International*, **36**: 415-423.
- Stapleton HM, Skubinna J, Baker JE (2002). Seasonal dynamics of PCB and toxaphene bioaccumulation within a Lake Michigan food web. *J Great Lakes Res*, **28**: 52-64.
- UKEA (2012). *Chemicals and the WFD: What role for Passive Samplers ?*, Birmingham (UK), 10.

- Van Ael E, Covaci A, Blust R, Bervoets L (2012). Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation. *Environment International*, **48**: 17-27.
- Van der Oost R, Van Schooten FJ, Ariese F, Heida H, Satumalay K, Vermeulen NPE (1994). Bioaccumulation, biotransformation and DNA binding of PAHs in feral eel (*Anguilla anguilla*) exposed to polluted sediments: A field survey. *Environ Toxicol Chem*, **13**: 859-870.
- Xian QM, Ramu K, Isobe T, Sudaryanto A, Liu XH, Gao ZS, Takahashi S, Yu HX, Tanabe S (2008). Levels and body distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in freshwater fishes from the Yangtze River, China. *Chemosphere*, **71**: 268-276.

**Irstea**

1, rue Pierre Gilles de Gennes

CS 10030

92761 Antony

**01 40 96 61 21**

**[www.irstea.fr](http://www.irstea.fr)**

**Onema**

Hall C – Le Nadar

5, square Félix Nadar

94300 Vincennes

**01 45 14 36 00**

**[www.onema.fr](http://www.onema.fr)**